

УДК 577.112.3; 535.372

М.І. Мигович, В.А. Кельман, Ю.О. Шпеник

Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, вул. Університетська, 21  
e-mail: vkel@rambler.ru

## ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ГЛІЦИНУ ПІД ДІЄЮ ЛАЗЕРНОГО ЗБУДЖЕННЯ

Приведено спектри флуоресценції мікрокристаликів та водного розчину гліцину під дією лазерного опромінення різними довжинами хвиль. Зроблено порівняння та визначено положення особливостей на усіх спектрах. Також представлено спектральну залежність коефіцієнта молярної екстинкції водного розчину гліцину.

**Ключові слова:** амінокислоти, гліцин, лазерне збудження люмінесценції, спектри фотолюмінесценції, спектри поглинання.

### Вступ

Амінокислоти є структурними одиницями, з яких побудовані протеїни (білки). Завдяки пептидним зв'язкам вони формують полімерні ланцюги, що називають поліпептидами (якщо вони відносно короткі), або ж повноцінні білкові молекули. До складу протеїнів входять 20- $\alpha$ -амінокислот, які кодуються генетичним кодом. Амінокислоти в організмі виконують багато важливих біологічних функцій. Велика кількість амінокислот є проміжними продуктами при синтезі інших важливих речовин, наприклад, триптофан є прекурсором нейромедіатора серотоніну, а гліцин є одним з реагентів в синтезі порфіринів (таких, як дихальний пігмент гем). Амінокислоти – це безколірні кристалічні речовини, які здебільшого розчиняються у воді, важче – в органічних розчинниках.

Багато з великого числа молекул біологічних речовин є природними флуорофорами. Найбільш інтенсивно люмінесціюючими є ароматичні амінокислоти – триптофан, тирозин, фенілаланін. Недивно, що фотолюмінесценція стала одним з методів досліджень амінокислот.

Гліцин ( $NH_2 - CH_2 - COOH$ ) є найпростішою з амінокислот. Він бере активну участь у забезпеченні киснем утворення нових клітин, є важливим

учасником вироблення гормонів, відповідальних за посилення імунної системи.

Число експериментальних робіт із вивчення фотолюмінесценції гліцину не велике і не вичерпує всіх можливостей методики люмінесцентних досліджень у поєднанні зі спектрами поглинання щодо енергетичної структури біомолекул. Зокрема, фотолюмінесценцію та спектри поглинання кристалів амінокислот  $\alpha$ -гліцину, L-аланіну і L-аспарагіну експериментально досліджено в [1], а в роботі [2] розраховано зонну енергетичну структуру та спектр поглинання кристалів гліцину. Крім того, в роботі [3], в якій вивчався широкий спектр фізичних характеристик  $\gamma$ -гліцину, у тім числі й спектри поглинання та люмінесценції, було показано, що ефективність генерації 2-ї гармоніки Nd:YAG-лазера удвічі ефективніша, ніж із традиційно використовуваними кристалами KDP. Як відомо з [4], молекули гліцину не тільки в кристалічному стані, а й у водному розчині існують у вигляді цвіттеріонів (біполярних іонів)  $NH_3^+ - CH_2 - COO^-$ , тобто містять два протилежні заряди, що підтверджується їх високими температурами плавлення, відсутністю в ІЧ-спектрах характерних смуг для  $NH_2$ - і  $COOH$ - груп. Натомість вони одночасно містять протилежні за властивостями групи – протоновану основну катіонну  $NH_3^+$  та депротоновану кислотну аніонну  $COO^-$ .

Тому в даному дослідженні ми вивчали спектри люмінесценції молекул гліцину у кристалічному та розчиненому у воді станах при збудженні лазерними джерелами різних довжин хвиль.

### Методика і техніка експерименту

У роботі застосовано селективне збудження люмінесценції гліцину в твердій фазі у вигляді мікрокристаликів розміром 0,1–0,5 мм та його водного розчину лазерним випромінюванням. Полікристалічний стан порошку гліцину підтверджено рентгенофазним дослідженням. Для збудження люмінесценції нами використано азотний лазер ( $\lambda = 337,2$  нм), а також твердотільний переналаштовуваний за довжиною хвилі титан-сапфіровий лазер CF 131A (друга гармоніка  $\lambda = 380$  нм та третя гармоніка  $\lambda = 253$  нм) з накачкою другою гармонікою Nd:YAG лазера LF117 виробництва фірми SOLAR TII.

Збудження люмінесценції твердотільних зразків гліцину здійснювалося на “відбивання” опроміненням несфокусованого лазерного променя бічної поверхні тонкої кварцової кювети завтовшки 2,0 мм з мікрокристалами гліцину (Gly). Рідинні ж мішені опромінювались згори шляхом вільного введення в розчин несфокусованого лазерного променя діаметром 1 мм. В усіх випадках зображення люмінесцентної зони кварцовою лінзою  $f = 75$  мм з масштабуванням 1:1 проектувалось на вхідну щілину монохроматора MS 7504i з дифракційною решіткою 150 штр/мм та зворотною дисперсією 8,78 нм/мм. Інтегровані в часі спектри люмінесценції гліцину реєструвалися CCD-камерою HS 101H та ПК. Ширина вхідної щілини у більшості випадків складала 0,5 мм, а час накопичення сигналу – 30 сек. Усі виміри було проведено при кімнатній температурі. Перед вхідною щілиною монохроматора встановлювались світлофільтри: БС 3 при збудженні довжиною хвилі 253 нм, ЖС-10 - при 337 нм та ЖС-11 при 380 нм. Ці фільтри надійно поглинали розсіяне випромінювання лазерів збудження, “очищаючи” від нього люмінесцентне випромінювання зразків гліцину.

Для вимірювання спектрів поглинання водного розчину гліцину в якості зонduючого джерела випромінювання використовувалась лампа ДДС-30.

### Результати та їх обговорення

Отже, нами були отримані спектри люмінесценції порошку гліцину та його водного розчину концентрацією 0,133 моль/л при збудженні лазерним випромінюванням трьох довжин хвиль – 253, 337 та 380 нм.

На рис. 1 наведені інтегровані в часі спектри люмінесценції водного розчину гліцину при збудженні лазерним випромінюванням з різними довжинами хвиль.

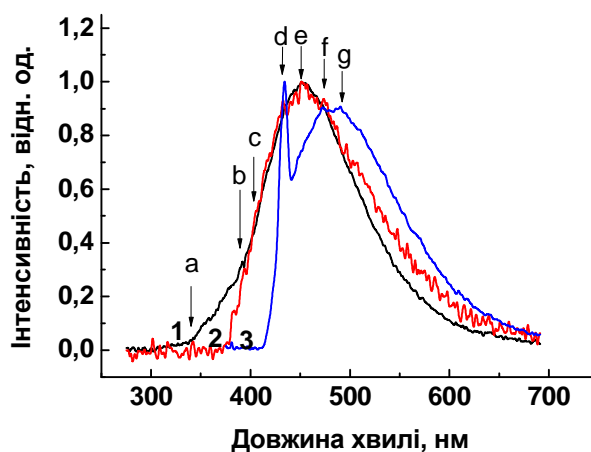


Рис. 1. Нормовані до одиниці у максимумі спектри люмінесценції водного розчину гліцину під дією лазерного випромінювання: 1 – 253 нм, 2 – 337 нм та 3 – 380 нм.

При порівнянні отриманих спектрів звертає на себе увагу те, що короткохвильова частина спектрів фотолюмінесценції корелює з енергією квантів лазерного опромінення. А саме, зі збільшенням довжини хвилі лазера опромінення початок спектрів люмінесценції зміщується в довгохвильову частину спектру. Протяжність спектрів з довгохвильової частини обмежена значеннями на рівні 700–800 нм незалежно від лазера збудження. Головні максимуми знаходяться в інтервалі довжин хвиль 400–500 нм. Положення особливостей на усіх спектрах практично співпадають і несуть інформацію про енергетичну будову молекул гліцину. Ці особливості, до яких

ми відносимо “піки” (максимуми) та “злами” (зміни кута нахилу) прямо- лінійних ділянок, помічені стрілками над

відповідними частинами спектрів, позначені латинськими буквами і внесені в таблицю 1.

Таблиця 1

### Особливості на спектрах люмінесценції гліцину

Фізичний стан	Позначення та положення особливостей, нм (eV)						
	a	b	c	d	e	f	g
водний розчин	342	391	411	435	450	474	491
	(3,62)	(3,17)	(3,01)	(2,85)	(2,75)	(2,61)	(2,52)
мікрокристали	346	391	404	428	451	472	491
	(3,58)	(3,17)	(3,06)	(2,89)	(2,74)	(2,62)	(2,52)

Найбільш виразно і чітко структуро- ваним є спектр люмінесценції, збуджений опроміненням з довжиною хвилі 380 нм. Тут, мабуть, вдалося виділити майже в чистому виді d-особливість при 435 нм у вигляді окремого гострого піка. Обробка математичними засобами дає ширину на напіввисоті спектрального розподілу ін- тенсивності цього піка  $\sim 12,5$  нм ( $\Delta E \sim 0,08$  eV).

На рис. 2 наведені нормовані до одиниці у максимумі спектри люмі- несценції монокристаліків гліцину. Видно, що всі закономірності, притаманні спектрам в розчиненому стані, повною мірою проявили себе і для Gly в твердому стані, як, наприклад, їх положення у шкалі довжин хвиль. Але найбільш вражаючим є те, що особливості спектрів люмінесценції гліцину як у виді водного розчину, так і порошку з мікрокристаліків, майже повністю співпадають. Видно, що й твердотільний спектр зі збудженням лазерним опроміненням  $\lambda = 380$  нм мі- стить цікаву особливість у вигляді вузького d-піку при 428 нм, який цілком корелює з d-піком при 435 нм у спектрі люмінесцен- ції розчину.

На рис. 3 представлено спектральну залежність коефіцієнта молярної екстинк- ції  $\xi$  розчину гліцину. Залежність отрима- но на основі вимірювання спектрів погли- нання за співвідношенням  $\xi = -\frac{1}{cl} \ln \tau$ .

Тут  $\tau = \frac{I}{I_0}$  – коефіцієнт пропускання;  $c$  –

концентрація гліцину в розчині в моль/л;  $l$  – товщина кювети в см,  $I$  та  $I_0$  – інтен- сивності випромінювання, що пройшло крізь кювету з розчином та без нього, відповідно.

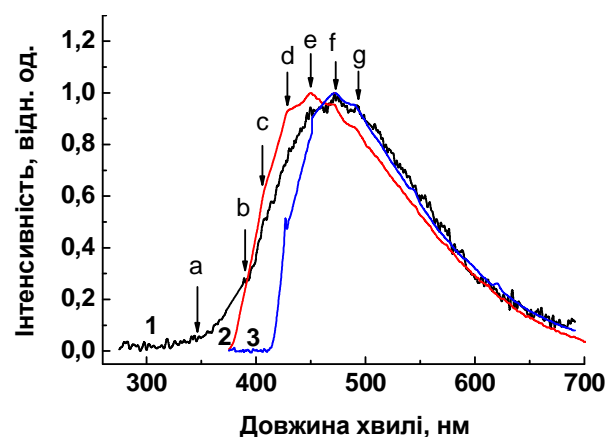


Рис. 2. Нормовані до одиниці у максимумі спектри люмінесценції порошку гліцину під дією лазерного випромінювання: 1 – 253 нм, 2 – 337 нм та 3 – 380 нм.

Перш за все звертає на себе увагу значна подібність отриманої залежності до вже відомих експериментальних вимірю- вень [1] та теоретичних розрахунків поглинання УФ-випромінювання криста- лічним  $\alpha$ -гліцином [2]. Сама по собі вже ця особливість була дещо неочікуваною. Вочевидь, з неї слідує, що в розчині зберігається певний порядок у взаємо- розташуванні молекул гліцину. Лінійна апроксимація кривої поглинання до перетину із віссю абсцис дає оцінку

довгохвильового краю поглинання  $\sim 240$  нм, або ж ширини забороненої зони  $\sim 5,1$  еВ.

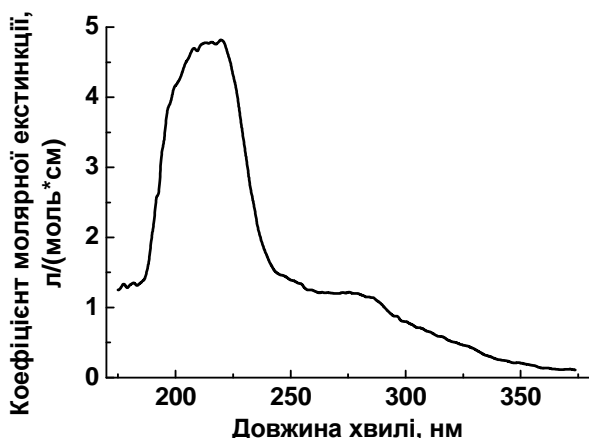


Рис. 3. Залежність коефіцієнта молярної екстинкції водного розчину гліцину від довжини хвилі.

Тим не менш, зазначимо, що спектри фотолюмінесценції й спектри поглинання гліцину, отримані нами та в інших дослідженнях узгоджуються між собою не в повній мірі. Так, спектри люмінесценції кристалічного  $\alpha$ -гліцину [1] беруть початок з короткохвильового боку при 350 нм, а головний максимум досягається при 400 нм. Отримані в [3] спектри люмінесценції кристалічного  $\gamma$ -гліцину беруть початок з короткохвильового боку при

320 нм, а головний максимум досягається при 350 нм. У той самий час в нашій роботі ці параметри, відповідно, становлять 275 та 450 нм. Вважаємо, що ці відмінності зумовлені використанням гліцину різних поліморфних модифікацій ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  гліцин), адже різняться між собою навіть спектри люмінесценції гліцину визначених модифікацій. У нашому випадку невідповідність, вочевидь, зумовлена використанням усіх трьох модифікацій гліцину в суміші.

### Висновки

Отримані в роботі спектри фотолюмінесценції зразків гліцину в твердій фазі та водному розчині засвідчують, що вони значною мірою є подібними, а деякі відмінності в деталях зумовлені, перш за все, поліморфною модифікацією зразку. Водний розчин гліцину в спектральному інтервалі 200–250 нм демонструє, як і кристалічні зразки значне поглинання.

Автори вдячні Снігурському О.В. за надані зразки гліцину та Соломону А.М. за рентгенографічний аналіз порошку гліцину.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Caetano E.W.S., Pinheiro J.R., Zimmer M., Freire V.N., Farias G.A., Bezerra G.A., Cavada B.S., Fernandez J.R.L., Leite J.R., M.C.F. de Oliveira, Pinheiro J.A., J.L. de Lima Filho, Leite Alves H.W. Molecular Signature in the Photoluminescence of  $\alpha$ -Glycine, L-Alanine and L-Asparagine Crystals. Detection ab initio Calculations, and Biosensor Applications // AIP Conference Proceedings 27th International Conference on the Physics of Semiconductors - ICPS-27, Flagstaff, Arizona (USA). – 2004. – Vol. 772. - P. 1095-1096.
2. Flores M.Z.S., Freire V.N., R.P. dos Santos, Farias G.A., Caetano E.W.S., de Oliveira M.C.F., Fernandez J.R.L., Scolfaro L.M.R., Bezerra M.J.B., Oliveira T.M., Bezerra G.A., Cavada B.S., Leite Alves H.W. Optical absorption and electronic band structure first principles calculations of  $\alpha$ -glycine crystals // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77. – P. 115104.
3. Ashok Kumar R., Ezhil Vizhi R., Vijayan N., Rajan Babu D. Structural, dielectric and piezoelectric properties of nonlinear optical  $\gamma$ -glycine single crystals // Physica B. – 2011. – Vol. 406. – P. 2594–2600.
4. Jian Sun, David Bousquet, Harald Forbert, and Dominik Marx. Glycine in aqueous solution: solvation shells, interfacial water, and vibrational spectroscopy from ab initio molecular dynamics // J. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 133. – P. 114508

Стаття надійшла до редакції 01.02.2012

M.I. Mihovich, V.A. Kelman, Yu.O. Shpenik  
Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine  
88017, Uzhhorod, Universitetska Str., 21  
e-mail: vkel@rambler.ru

## PHOTOLUMINESCENCE OF GLYCINE UNDER LASER IRRADIATION

Photoluminescence spectra of microcrystalline Glycine and his water solution emitted under laser irradiation of several wavelengths are presented. Comparison of all spectra has been made and spectral positions of peculiarities for all of them have been obtained. The spectral dependence of molar extinction of glycine water solution is also presented.

**Key words:** amino acids, glycine, laser excitation of luminescence, photoluminescence spectra, absorption spectra.

М.И. Мигович, В.А. Кельман, Ю.О. Шпеник  
Институт электронной физики НАН Украины  
88017, Ужгород, ул. Университетская, 21  
e-mail: vkel@rambler.ru

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГЛИЦИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

Приведены спектры флуоресценции микрокристалликов и водного раствора глицина под действием лазерного облучения с различными длинами волн. Выполнено сравнение и определены положения особенностей всех спектров. Также представлена спектральная зависимость коэффициента молярной экстинкции водного раствора глицина.

**Ключевые слова:** аминокислоты, глицин, лазерное возбуждение люминесценции, спектры фотолюминесценции, спектры поглощения.