

Фотолюминесценция ароматических соединений при возбуждении ультрафиолетовым светодиодом

© В.В. Бойко¹, В.С. Горелик², Г.И. Довбешко¹, А.Ю. Пятышев²

¹Институт физики НАН Украины, Киев, 03028, Украина

²МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Зарегистрированы спектры фотолюминесценции ароматических соединений при возбуждении светодиодом ультрафиолетового излучения с длиной волны 280 нм. Установлено, что спектр фотолюминесценции таких соединений имеет вид полос, расположенных в области длин волн 290...550 нм, характерной для ароматических соединений. Наблюдается возбуждение синглетных уровней ароматических молекул, расположенных вблизи края поглощения ароматических соединений.

Ключевые слова: фотолюминесценция, фармацевтические препараты, биологические соединения, светодиод, ультрафиолетовое излучение, спектр.

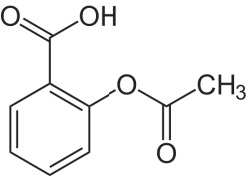
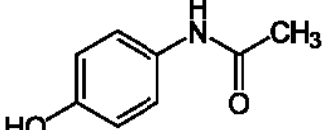
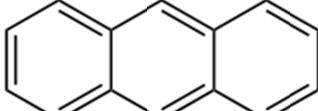
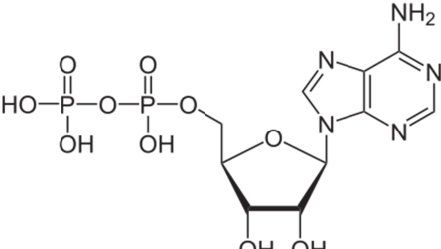
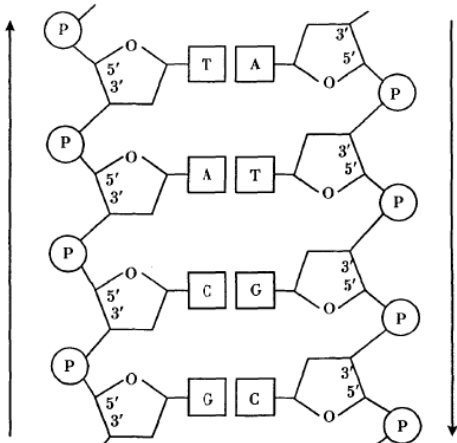
Введение. В настоящее время люминесценция широко применяется для получения информации об электронных спектрах биоактивных препаратов [1]. Типичными объектами для люминесцентного анализа являются биологические структуры, содержащие бензольные кольца. К таким объектам относятся, в частности, некоторые аминокислоты, входящие в состав белков, белки, нуклеотиды, а также азотистые основания, входящие в состав ДНК. Исследованию люминесценции, флуоресценции, двухфотонно-возбуждаемой фотолюминесценции при различных агрегатных состояниях и температурах ДНК посвящен ряд работ [2–11]. Для исследования ароматических соединений используются различные спектроскопические методы, включая флуоресцентную спектроскопию [12], метод комбинационного рассеяния света, нелинейно-оптическую спектроскопию, оптические методы анализа [13] и т. д.

Одним из результатов этих исследований являются спектры люминесценции биоактивных препаратов при возбуждении триплетных энергетических уровней. В настоящее время сведения о спектрах синглетных термов ароматических соединений, в частности ДНК и аналогичных сложных молекул, практически отсутствуют.

Постановка задачи. В данной работе проведены регистрация и анализ полных спектров фотолюминесценции ароматических соединений, включая как синглет-синглетные, так и триплет-синглетные переходы. В качестве объектов исследования выбраны следующие биоактивные препараты: аспирин, парацетамол, аденозиндифосфат, антрацен, а также два образца ДНК (теленка и цыпленка). Химиче-

ские и структурные формулы исследуемых объектов приведены в таблице [14–16].

Таблица

Объект исследования	Химическая формула	Структурная формула
Аспирин	$C_9H_8O_4$	
Парацетамол	$C_8H_9NO_2$	
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	
Аденозиндифосфат (АДФ)	$C_{10}H_{15}N_5O_{10}P_2$	
ДНК		

Молекулы ДНК состоят из двух закрученных сахарно-фосфатных нитей, соединенных друг с другом посредством пар комплементарных нуклеиновых оснований: аденина (А), гуанина (Г), цитозина (Ц)

и тимина (Т). В случае рибо-нуклеиновой кислоты (РНК) к сахарно-фосфатному «хребту» может присоединяться также урацил (У).

Как следует из таблицы, в структуре всех исследуемых соединений присутствуют ароматические кольца. Электронные облака шести π -электронов бензольного кольца взаимно перекрываются. Поглощение в видимой и близкой ультрафиолетовой областях спектра молекул ароматических соединений связаны с присутствием в них именно этих электронов. Люминесцентная способность молекулы обусловлена присутствием π -электронов, осуществляющих двойную связь между атомами углерода, которая принадлежит всей молекуле [17]. Для возбуждения и регистрации спектров фотолюминесценции применяли волоконно-оптическую методику. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

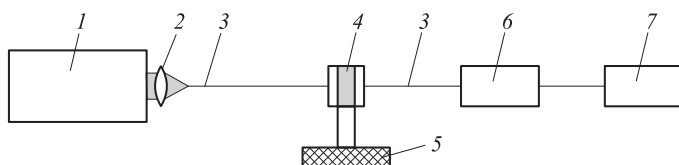


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 – ультрафиолетовый светодиод; 2 – собирающая линза; 3 – световод; 4 – исследуемое вещество; 5 – подставка; 6 – миниспектрометр FSD-8; 7 – компьютер

Небольшое количество (10 мг) исследуемого вещества 4 в виде порошка помещали в кювету (см. рис. 1). Ультрафиолетовое излучение от светодиода 1 направляется в кювету с исследуемым веществом. Вторичное излучение (фотолюминесценция) собирается на выходе кюветы с помощью волоконно-оптического световода 3 и направляется на входную щель миниспектрометра FSD-8 6, связанного с компьютером 7. При этом в качестве источника возбуждающего излучения используется ультрафиолетовый светодиод с длиной волны излучения 280 нм. Средняя мощность возбуждающего ультрафиолетового излучения на поверхности анализируемого препарата составляла 1 мВт.

После компьютерной обработки были построены нормированные спектры фотолюминесценции ароматических соединений. На рис. 2, а приведен спектр фотолюминесценции аспирина. Видно, что спектр фотолюминесценции имеет структурированные полосы в фиолетово-красной области спектра. На рис. 2, б приведен спектр фотолюминесценции парацетамола. Этот спектр также имеет структурированные полосы, но его вид существенно отличается от спектра фотолюминесценции аспирина (см. рис. 2, а).

Спектры фотолюминесценции антрацена и АДФ (рис. 2, в) имеют по два пика в сине-фиолетовой области. Однако два пика спектра фотолюминесценции АДФ, менее интенсивные по сравнению со спектром аспирина (см. рис. 2, а).

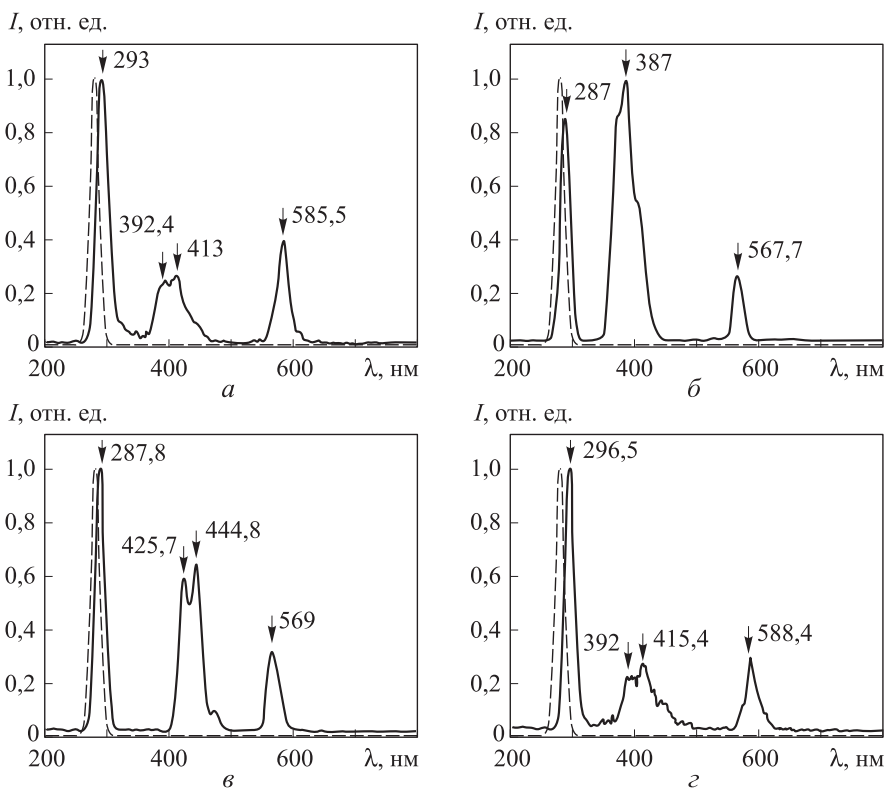


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции аспирина. Пунктир-спектр излучения светодиода:

а – аспирин; *б* – парацетамол; *в* – антрацен; *г* – АДФ

На рис. 3, *а* приведен спектр фотолюминесценции ДНК цыпленка, на рис. 3, *б* спектр фотолюминесценции теленка. Полосы фотолюминесценции ДНК и ароматических соединений находятся в одной и той же области, но их форма существенно отличается.

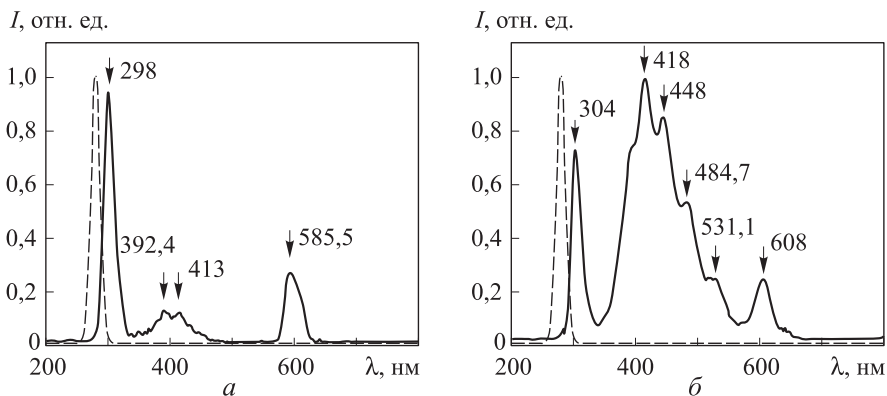


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции ДНК теленка (*а*) и цыпленка (*б*) (пунктирная линия – спектр излучения светодиода)

Из сравнения рис. 2 и 3 следует, что спектры фотолюминесценции всех исследуемых веществ различны. Все спектры фотолюминесценции имеют ярко выраженный пик вблизи 300 нм.

На рис. 4 представлена диаграмма энергетических уровней анализируемых молекул. Каждое электронное состояние состоит из колебательных и вращательных уровней. Обычно расстояние между вращательными уровнями на два порядка меньше, чем соответствующее расстояние между колебательными уровнями. Существенной особенностью спектров ароматических соединений является наличие в них синглетных (спиновое квантовое число $S = 0$, мультиплетность $2S + 1 = 1$) и триплетных ($S = 1$, $2S + 1 = 3$) электронных состояний. Согласно правилам отбора, $S = 0$ [18, 19]. Таким образом, синглет-синглетные переходы допускаются правилами отбора, а синглет-триплетные – нет.

В результате воздействия излучения светодиода на исследуемое вещество происходит переход молекулы с основного синглетного состояния S_0 на один из колебательных уровней состояния S_1 . Затем молекула релаксирует без излучения за очень короткое время на синглетный электронный терм S_1 .

Как следует из анализа данных рис. 2 и 3, в спектрах проявляются достаточно интенсивные изолированные максимумы, соответствующие переходам в основное состояние с синглетного и триплетного термов. При этом процесс излучения ослабляется вследствие конверсии молекул с возбужденного синглетного на триплетный терм, а также на нижележащие уровни молекулы (см. рис. 4). Такой процесс обусловлен столкновениями молекулами и называется синглет-триплетной конверсией [18, 19]. Таким же образом в результате столкновений происходит переход $T_1 \rightarrow S_0$ (фосфоресценция).

Заключение. Получены спектры фотолюминесценции ряда ароматических соединений, включая ДНК и родственные структуры. Установлено, что полоса фотолюминесценции лежит в области длин волн 290...550 нм, характерной для ароматических соединений. При этом наблюдается возбуждение синглетных уровней ароматических молекул.

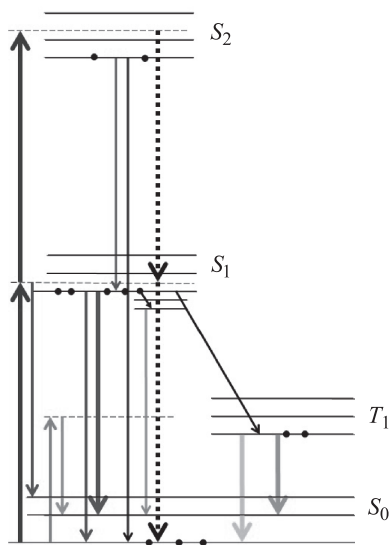


Рис. 4. Энергетические уровни, типичные для красителей [18, 19]

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 11-02-00164, 12-02-00491, 12-02-90422, 12-02-90021, 13-02-90420).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Демченко А.П. *Люминесценция и динамика структуры белков*. Киев, Наукова Думка, 1988.
- [2] Гаряев П.П., Горелик В.С., Козулин Е.А., Щеглов В.А. Двухфотонно-возбуждаемая люминесценция в твердотельной фазе ДНК. *Квантовая электроника*, 1994, т. 21, № 6.
- [3] Paul R. Selvin, John E. Hearst. Luminescence energy transfer using a terbium chelate: Improvements on fluorescence energy transfer. *Biophysics*, 1994, 11, 91(21).
- [4] Pisarevskii A.N., Cherenkevich S.N., Andrianov V.T. Fluorescence spectrum and quantum yield of DNA in solution. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii*, 1966, vol. 5, no (5).
- [5] Vaya I., Gustavsson Th., Miannay F.-A., Douki T., Markovitsi D. Fluorescence of Natural DNA: From the Femtosecond to the Nanosecond Time Scales. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132, no. 34.
- [6] Yashchuk V.M., Kuclrya V.Yu., Losytskyu M.Yu., Dubey I.Ya., Ohulchanskyu T.Y., Hiroaki S., Yarmoluk S.M. The Effect of Triplet-Triplet Excitation Energy Transfer on the DNA Self-Protection Mechanism. *The Scientific Notes of NaUKMA. Physics*, 2006, vol. 51.
- [7] Markovitsi D., Gustavsson Th., Talbot F. Excited States and Energy Transfer Among DNA Bases in Double Helices. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2007, vol. 6.
- [8] Clausen-Schaumann H., Rief M., Tolksdorf C., Gaub H.E. Mechanical Stability of Single DNA Molecules. *Biophysical Journal*, 2000, vol. 78.
- [9] Markovitsi D., Sharonov A., Onidas D., Gustavsson Th. Mechanical Stability of Single DNA Molecules. *Chemphyschem*, 2003, No. 3.
- [10] Kudrya V.Yu., Yashchuk V.M., Gusak V.V., Losytskyu M.Yu., Kryvorotenko D.V., Balanda A.O., Yarmoluk S.M., Gumenyuk Y.O. The Spectral Manifestation of the New Luminescent Styryl Dyes Photostability and Phototoxic Influence on the DNA. *Наукові записки НаУКМА*. 2006, Сер. фіз.-мат. наук, т. 51.
- [11] Yashchuk V.M., Kudrya V.Yu., Levchenko S.M., Yevtushenko N.V. Some Peculiarities of Electronic Excitation Energy Structure of the Biologic Polynucleotides and Processes of Triplet Excitation Trapping. *Наукові записки НаУКМА*. 2007, сер. фіз.-мат. наук, т. 61.
- [12] Войнов Ю.П., Горелик В.С., Умаров М.Ф., Морозова С.В. *Краткие сообщения по физике ФИАН*, 2011, № 11.
- [13] Сливкин А.И., Селеменев В.Ф., Суховерхова Е.А. *Физико-химические и биологические методы оценки качества лекарственных средств*. Воронеж, Издательство Воронежского государственного университета, 1999.
- [14] Clar E. *Polycyclic hydrocarbons*. Academic Press. London and New York, 1964, vol. 2, 456 p.
- [15] Michelson A.M. *The Chemistry of Nucleosides and Nucleotides*. Academic Press. London and New York, 1963, 667 p.
- [16] Кретович В.Л., Шольц К.Ф. *Методы современной биохимии*. Москва, Наука, 1975, 176 с.
- [17] Левшин В.Л. *Фотолюминесценция жидких и твердых веществ*. М.-Л., Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1951.
- [18] Svelto O. *Principles of Lasers*. Plenum Publishing Co. USA, 1976, 370 p.
- [19] Ландсберг Г.С. *Оптика*. Москва, Изд-во «Наука». 1976, 926 с.

Статья поступила в редакцию 05.06.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Бойко В.В., Горелик В.С., Довбешко Г.И., Пятыхев А.Ю. Фотолюминесценция ароматических соединений при возбуждении ультрафиолетовым светодиодом. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 8. URL: <http://engjournal.ru/catalog/fundamentals/physics/1105.html>

Бойко Виталий Владимирович – младший научный сотрудник отдела физики биологических систем Института физики НАН Украины.

Горелик Владимир Семенович – заслуженный деятель науки Российской Федерации, профессор кафедры физики МГТУ им. Н.Э Баумана, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией «Комбинационное рассеяние» Физического института им. П. Н. Лебедева РАН.

Довбешко Галина Ивановна – д-р физ.-мат. наук, профессор, главный научный сотрудник отдела физики биологических систем Института физики НАН Украины.

Пятыхев Александр Юрьевич – студент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана. e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru