

ВТОРАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ГАРМОНИКА И ДВУХФОТОННО-ВОЗБУЖДАЕМАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ ТРИПТОФАНА, ПОДВЕРГНУТЫХ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЮ

А. М. Агальцов, В. С. Горелик

Молекулы триптофана относятся к гетероциклическим аминокислотам и входят в состав многих биологических объектов и биологически активных веществ. В кристаллическом состоянии триптофан существует в виде хирально-чистых («левой» — L и «правой» — D) форм, а также в виде рацемата (DL -форма). Свойства различных кристаллических форм триптофана изучались в последнее время методами комбинационного рассеяния [1,2], второй оптической гармонии (ВОГ) и двухфотонно-возбуждаемой люминесценции ДВЛ [3]. По спектрам решеточного комбинационного рассеяния было установлено, что нагревание поликристаллических образцов триптофана, а также воздействие на них γ -облучения вплоть до доз $F = 10$ Мрад не приводят к рацемизации хирально-чистого состояния триптофана. Это свидетельствует о большой величине потенциального барьера рацемизации триптофана, что обеспечивает устойчивость соответствующих биологических структур к возмущающим факторам.

В данной работе была поставлена задача проследить характер изменений спектров ДВЛ и интенсивности ВОГ в поликристаллах хирально-чистого Д-триптофана в зависимости от дозы γ -облучения.

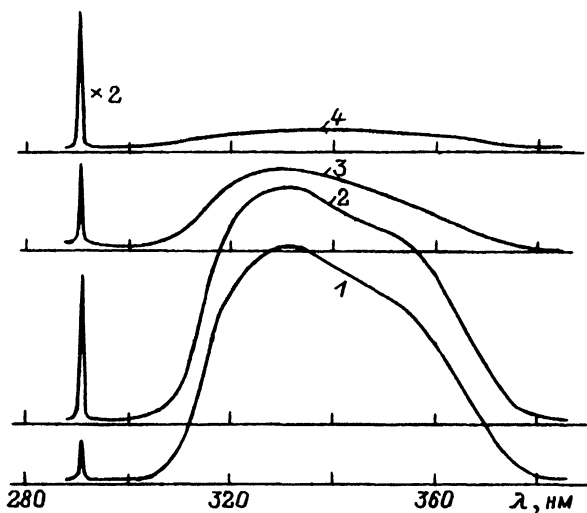
Выбор гетероциклической аминокислоты в качестве объекта исследования связан с предполагаемой высокой чувствительностью соответствующей кристаллической структуры к воздействию коротковолнового излучения вследствие наличия в молекуле триптофана большого числа протонов, сильно взаимодействующих с гамма-квантами.

Возбуждение ВОГ и ДВЛ осуществлялось с помощью импульсно-периодического лазера на парах меди ($\lambda = 510.5$ и 578.2 нм), работающего с частотой следования 10^4 1/с, длительностью импульсов генерации 10^{-8} с, пиковой мощностью генерации 10^4 Вт и средней мощностью ~ 1 Вт. В наших экспериментах для возбуждения нелинейно-оптических явлений в кристаллах триптофана использовалась модель лазера на парах меди типа «ФЕМТА».

Регистрация спектров ВОГ и ДВЛ проводилась с помощью монохроматора МДР-2 и чувствительной системы регистрации со стробированием импульсов генерации. Вещество помещалось в кювету между двумя плоскопараллельными кварцевыми пластинами. Толщина слоя вещества составляла 0.5 — 1.5 мм. Исследование проводилось по схеме «на отражение». Ампулы с поликристаллическим порошком аминокислоты облучались источником гамма-излучения. Дозы облучения изменялись в пределах 0.1 — 50 Мрад.

На рисунке приведены полученные спектры ВОГ и ДВЛ необлученного и облученного гамма-квантами кристаллического триптофана для последовательно возрастающих доз: $F = 0 \div 50$ Мрад. Как видно из этого рисунка, при больших дозах F гамма-облучения наблюдается уменьшение интенсивности ДВЛ. В частности, при дозе облучения $D = 50$ Мрад интенсивность ДВЛ оказывается более чем на порядок ниже соответствующей интенсивности в необлученном образце.

Более детально количественные изменения интенсивности ВОГ и максимума ДВЛ при различных дозах γ -облучения иллюстрируются таблицей.



Вид спектров двухфотонно-возбуждаемой люминесценции в поликристаллическом триптофане при различных дозах γ -облучения.

1, 2, 3, 4 — $F=0, 3, 10$ и 50 Мрад.

Как видно из таблицы, с увеличением дозы облучения F интенсивность ДВЛ в диапазоне доз $0-3$ Мрад остается неизменной в пределах ошибки эксперимента; при этом интенсивность ВОГ возрастает. При дальнейшем увеличении дозы F интенсивность как ДВЛ, так и ВОГ уменьшается. Величина же $I_{\text{ВОГ}}/I_{\text{ДВЛ}}$ монотонно увеличивается с увеличением дозы F вплоть до 10 Мрад.

Перейдем к обсуждению полученных результатов.

Как было установлено по секторам комбинационного рассеяния, при воздействии γ -облучения вплоть до дозы $F=10$ Мрад не происходит рацемизации кристаллов триптофана, а наблюдаемые изменения в спектрах могут быть объяснены как следствие возрастания степени дефективности кристаллической решетки.

К такому же выводу мы приходим на основе полученных в настоящей работе данных об изменениях интенсивности ДВЛ (см. таблицу) с учетом того, что при рацемизации, согласно [3], интенсивность ДВЛ падает более чем на порядок.

Наблюдаемое в данной работе увеличение интенсивности ВОГ при небольших дозах γ -облучения ($0-3$ Мрад; см. таблицу) можно объяснить радиационным отжигом дефектов кристаллической решетки триптофана для соответствующего диапазона облучения.

Зависимость интенсивности ВОГ и максимума ДВЛ от дозы F γ -облучения
($I_{\text{ВОГ}}$ — интенсивность ВОГ, $I_{\text{ДВЛ}}$ — интенсивность ДВЛ)

$I_{\text{ВОГ}}$	$I_{\text{ДВЛ}}$	$I_{\text{ВОГ}}/I_{\text{ДВЛ}}$	F , Мрад
14	122	0.11	0
28	127	0.22	0.1
33	125	0.26	0.4
46	123	0.37	1.0
-76	122	0.62	3.0
31	31	1.0	5.0
21	19	1.1	10.0

Уменьшение интенсивности ВОГ при $F > 3$ Мрад (см. рисунок и таблицу) свидетельствует об увеличении степени беспорядка в трансляционном и ориентационном расположении молекул триптофана; в предельном случае аморфной фазы интенсивность ВОГ должна резко уменьшиться вследствие центрорсимметричного характера структуры реализующейся при этом конденсированной фазы вещества.

Таким образом, выполненные исследования зависимости интенсивности и вида спектров ДВЛ и ВОГ в *D*-триптофане от дозы γ -облучения позволяют сделать вывод о сохранении хирально-чистого состояния кристаллов триптофана вплоть до доз $F = 10$ Мрад. Кроме того, в данной работе обнаружено, что небольшие дозы γ -облучения ($F = 0 \div 3$ Мрад) приводят к отжигу исходных дефектов кристаллической структуры *D*-триптофана.

В заключение приносим благодарность Р. М. Сардарлы и Л. И. Злобиной за помощь при выполнении данной работы.

Список литературы

- [1] Горелик В. С., Злобина Л. И. // Кр. сообщ. по физике. 1988. № 10. С. 23.
- [2] Горелик В. С., Злобина Л. И., Сардарлы Р. М. // Кр. сообщ. по физике. 1990. № 3. С. 33.
- [3] Агальцов А. М., Горелик В. С. // Кр. сообщ. по физике. 1989. № 2. С. 43.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева РАН
Москва

Поступило в Редакцию
28 мая 1992 г.

УДК 5. 32

© Физика твердого тела, том 34, № 10, 1992
Solid State Physics, vol 34, N 10, 1992

ПАРАМЕТРЫ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ *F*-ЦЕНТРА В BeO

А. Б. Соболев, П. В. Лушников, С. В. Горбунов

Экспериментально установлены отличия *F*-центра в BeO от других ШЗО, заключающиеся в наблюдении дихроизма *F*-полосы поглощения, излучательных переходов из синглетного возбужденного состояния и отсутствия фотоконверсии $F \rightarrow F^+$. Совокупность этих данных может быть связана с особенностями электронной структуры *F*-центра в кристалле BeO.

В настоящем сообщении представлены результаты расчетов *F*-центра в BeO методом рассеянных волн в модели «внедренного кластера» [1]. Для коррекции приближения функционала локальной плотности (ФЛП) на самовзаимодействие использовалась полуэмпирическая схема добавок в потенциал межсферной области кластера, связанная с процедурой подгонки ширины запрещенной зоны идеального кристалла под экспериментальное значение [2].

Электронная структура идеального кристалла BeO моделировалась кластером $[\text{Be}_5\text{O}_{13}]^{16-}$, а в случае *F*-центра рассматривался аналогичный кластер с удаленным центральным кислородным атомом и измененным числом электронов в кластере. Кластер имел симметрию C_{3v} , и приведенные далее одноэлектронные состояния классифицировались по неприводимым представлениям данной точечной группы.

Расчет фрагмента идеального кристалла BeO показал, что валентная зона образована гибридованными $O2p$ -состояниями. В качестве энергетической щели E_g кристалла принимается зазор между последним заполненным и первым ва-