

РЕШЕТОЧНЫЕ МОДЫ КИРАЛЬНО-ЧИСТОЙ И РАЦЕМИЧЕСКОЙ ФАЗ КРИСТАЛЛОВ ТИРОЗИНА

М. А. Белянчиков^a, *В. С. Горелик*^{b,c*}, *Б. П. Горшунев*^{a,d}, *А. Ю. Пятыхев*^{c,e**}

^a *Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

^b *Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

^c *Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана
105005, Москва, Россия*

^d *Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

^e *АО «НПП «Исток» им. Шокина»
141190, Фрязино, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 20 июня 2016 г.

Обнаружено присутствие высокочастотных либрационных мод в спектрах ИК-поглощения и комбинационного рассеяния кирально-чистого L-тирозина. Такие моды могут служить в качестве детекторов и генераторов терагерцевого излучения в кирально-чистых биоструктурах.

DOI: 10.7868/S0044451016120000

1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы аминокислот привлекают внимание как молекулярные пьезоэлектрические кристаллы и как модельные вещества биоструктур. При исследовании спектров кристаллических аминокислот большое значение имеет их фазовое состояние в виде левой (L), правой (D) или рацемической (DL) модификаций. При этом важная информация о фазовых состояниях кристаллических аминокислот может быть получена на основе анализа спектров решеточных мод, соответствующих низкочастотной области 0–100 см⁻¹. Информация о низкоэнергетических решеточных возбуждениях важна для интерпретации механизмов воздействия миллиметрового и субмиллиметрового излучений на биологические функции живых организмов [1] и для объяснения терапевтических эффектов микроволнового излучения [2, 3].

Анализ низкочастотных ИК-спектров L-тирозина при комнатной температуре ранее проводился в работах [4–12]. В статьях [13, 14] сообщается о

результатах анализа ИК-спектров тирозина в диапазоне температур 5–300 К без упоминания типа кирального состояния аминокислоты. Наблюдалось сужение полос поглощения при 50, 100, 120, 320 и 380 см⁻¹ и их расщепление на дублеты и триплеты при охлаждении образца. Несмотря на имеющиеся экспериментальные данные [4–14] по спектрам пропускания $T(\nu)$ ИК-излучения поликристаллов тирозина, до сих пор не проводилось сопоставление спектров кирально-чистой и рацемической фаз этого соединения.

В данной работе ставилась задача исследования низкочастотных ИК-спектров пропускания в области решеточных мод кристаллов L- и DL-тирозина в температурном интервале 4.2–300 К, анализа спектров соответствующих диэлектрических функций, их сопоставления с соответствующими спектрами комбинационного рассеяния (КР) и проведения теоретико-группового анализа наблюдаемых спектров методами ИК- и КР-спектроскопии.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Тирозин (C₉H₁₁NO₃) является ароматической альфа-аминокислотой, существующей в виде двух

* E-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

** E-mail: jb_valensia@mail.ru

оптически изомерных форм, L и D, а также в виде рацемата DL. Кристаллическая структура L-тирозина является орторомбической, пространственная группа симметрии $D_2^4 (P2_12_12_1)$ с четырьмя молекулами в примитивной ячейке. При комнатной температуре параметры элементарной ячейки имеют следующие значения: $a = 6.913 \text{ \AA}$, $b = 21.116 \text{ \AA}$ и $c = 5.829 \text{ \AA}$, объем элементарной ячейки составляет 850.9 \AA^3 [15, 16].

В табл. 1 приведены результаты теоретико-групповой классификации и правил отбора для оптических процессов решеточных мод кристалла L-тирозина для точечной группы симметрии D_2 . С использованием известных методов теоретико-группового анализа [17–20] для решеточных молекулярных кристаллов получаем вид соответствующего приводимого представления группы D_2 обсуждаемого кристалла:

$$T_{lat} = \left(2\tilde{A} + \tilde{B}_1 + 3\tilde{B}_2 + 3\tilde{B}_3 \right) + \left(2\tilde{A} + 2\tilde{B}_1 + 4\tilde{B}_2 + 4\tilde{B}_3 \right). \quad (1)$$

В формуле (1) величины в первых скобках соответствуют трансляционным модам, а во вторых — либрационным. В соответствии с правилами отбора (см. табл. 1) в спектре ИК (типы симметрии подчеркнуты сплошной чертой снизу) ожидается проявление 7 трансляционных и 10 либрационных мод, а в спектре КР (типы симметрии отмечены волнистой линией сверху) — проявление 9 трансляционных и 12 либрационных мод.

Кристаллическая структура DL-тирозина является орторомбической и характеризуется группой симметрии $C_{2v}^9 (Pna2_1)$ с четырьмя молекулами в примитивной ячейке. При комнатной температуре параметры элементарной ячейки имеют следующие значения: $a = 20.836 \text{ \AA}$, $b = 6.810 \text{ \AA}$ и $c = 5.905 \text{ \AA}$, объем элементарной ячейки 837.9 \AA^3 [21].

В табл. 2 приведены результаты теоретико-групповой классификации и правил отбора для оптических процессов решеточных мод кристалла DL-тирозина для точечной группы симметрии C_{2v} . С использованием известных методов теоретико-группового анализа [17–20] для решеточных молекулярных кристаллов получаем вид соответствующего приводимого представления группы C_{2v} обсуждаемого кристалла:

$$T_{lat} = \left(3\tilde{A}_1 + 2\tilde{A}_2 + 2\tilde{B}_1 + 2\tilde{B}_2 \right) + \left(3\tilde{A}_1 + 3\tilde{A}_2 + 3\tilde{B}_1 + 3\tilde{B}_2 \right). \quad (2)$$

В формуле (2) величины в первых скобках соответствуют трансляционным модам, а во вторых — либрационным. В соответствии с правилами отбора (см. табл. 2) в спектре ИК (типы симметрии подчеркнуты сплошной чертой снизу) ожидается проявление 7 трансляционных и 9 либрационных мод, а в спектре КР (типы симметрии отмечены волнистой линией сверху) ожидается проявление 9 трансляционных и 12 либрационных мод.

3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения экспериментов по регистрации ИК-спектров применялся спектрометр Menlo Systems TERA K15. В основе терагерцевого спектрометра Menlo Systems Tera K15 лежит принцип когерентного детектирования импульсов терагерцевого излучения, прошедшего от исследуемого образца, и последующей их обработки математическими методами. Ультракороткий лазерный импульс расщепляется на импульс накачки и зондирующий импульс, которые используются соответственно для генерации и детектирования терагерцевых импульсов. Зондирующий лазерный импульс взаимодействует с определенным участком терагерцевого импульса в детекторе. Терагерцевое поле регистрируется как функция временной задержки зондирующего импульса. Преобразование Фурье от волновой формы позволяет получить спектр терагерцевого импульса. На рис. 1 приведена оптическая схема спектрометра.

Выход A фемтосекундного лазера T-Light (1) (эрбиевый волоконный лазер с пассивной синхронизацией мод) с длиной волны $\lambda = 1560 \text{ нм}$, мощ-

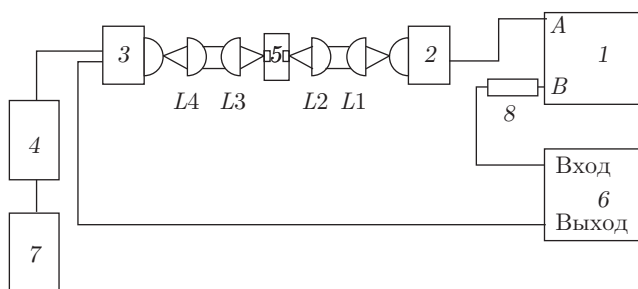


Рис. 1. Оптическая схема спектрометра Menlo Systems Tera K15: 1 — фемтосекундный лазер T-Light; 2 — источник терагерцевого излучения Tera 15-SL25-FC; L_1, \dots, L_4 — полимерные линзы; 3 — детектор терагерцевого излучения Tera 15-DP25-FC; 5 — криостат с образцом; 6 — оптическая линия задержки; 4 — усилитель PA310; 7 — компьютер; 8 — оптический аттенюатор

Таблица 1. Результаты теоретико-группового анализа для точечной группы симметрии D_2 [17–20]

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	a_i	a_{ij}	a_{ijk}
α	0; 0; 0	$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0$	$0; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{2}$	–	–	–
A	1	1	1	1		a_{xx}, a_{yy}, a_{zz}	$a_{xyz}, a_{xzy}, a_{yzx}$
B_1	1	1	–1	–1	a_z	a_{xy}	$a_{xxz}, a_{xxz}, a_{yzy}, a_{yyz}, a_{zzz}$
B_2	1	–1	1	–1	a_y	a_{xz}	$a_{xxy}, a_{xyx}, a_{yzz}, a_{yyy}, a_{zzy}$
B_3	1	–1	–1	1	a_x	a_{yz}	$a_{xxx}, a_{xyy}, a_{xzz}, a_{yyx}, a_{zzx}$
χ_V	3	–1	–1	–1	–	–	–
$\chi_{\tilde{V}}$	3	–1	–1	–1	–	–	–
χ_{tr}	9	–3	1	1	–	–	–
χ_{lib}	12	–4	0	0	–	–	–
m_0	4	4	0	0	–	–	–

Примечание: a_i, a_{ij} и a_{ijk} — соответственно компоненты вектора, тензора второго и третьего рангов, $\chi_V, \chi_{\tilde{V}}, \chi_{tr}$ и χ_{lib} — соответственно характеры векторного, псевдовекторного, трансляционного и либрационного представлений, m_0 — число молекул в элементарной ячейке, оставшихся на месте после преобразования симметрии.

Таблица 2. Результаты теоретико-группового анализа для точечной группы симметрии C_{2v} [17–20]

	E	$C_2(z)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	a_i	a_{ij}	a_{ijk}
α	0; 0; 0	$\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}; 0; 0$	$0; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}$	–	–	–
A_1	1	1	1	1	a_z	a_{xx}, a_{yy}, a_{zz}	$a_{zzz}, a_{xxz}, a_{yyz}, a_{xxz}, a_{yzy}$
A_2	1	1	–1	–1	–	a_{xy}	$a_{xyz}, a_{yzz}, a_{zyx}$
B_1	1	–1	1	–1	a_x	a_{xz}	$a_{xzz}, a_{xyy}, a_{xxx}, a_{yyy}, a_{zxx}$
B_2	1	–1	–1	1	a_y	a_{yz}	$a_{yzz}, a_{xxy}, a_{yyy}, a_{zyz}, a_{xyx}$
χ_V	3	–1	1	1	–	–	–
$\chi_{\tilde{V}}$	3	–1	–1	–1	–	–	–
χ_{tr}	9	1	1	1	–	–	–
χ_{lib}	12	0	0	0	–	–	–
m_0	4	0	0	0	–	–	–

ностью 150 мВт, длительностью импульса 90 фс и частотой повторения импульсов 100 МГц через волоконный соединительный шнур длиной 1 м подключен к источнику терагерцевого излучения Tera 15-SL25-FC (2). Источник терагерцевого излучения представляет собой фотопроводящую антенну, изго-

товленную из структуры InGaAs/InAlAs, выращенной при низкой температуре на подложке из InP с нанесенными на нее металлическими контактами, которые оптимизированы для импульсных лазеров с длиной волны 1550 нм и имеют волоконные входы. Волоконный вход оптической линии задержки

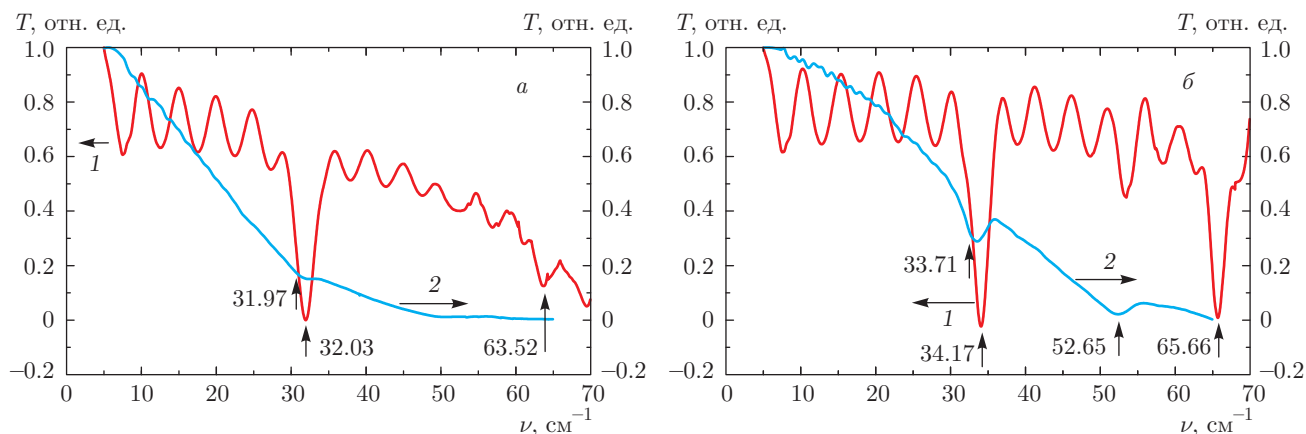


Рис. 2. Сравнение спектров пропускания L- и DL-тирозина при температурах 296 К (а) и 7 К (б): 1 — L-тирозин; 2 — DL-тирозин

6 (ОЛЗ) напрямую подключается к выходу B лазера 1. ОЛЗ-устройство предназначено для задержки лазерных импульсов на определенный промежуток времени. ОЛЗ представляет собой отдельный блок, в котором находятся контроллер LMC-100 и линия задержки с подвижным зеркалом LMS-60. Выход ОЛЗ подключается к детектору терагерцевого излучения Tera 15-DP25-FC (3, детектор излучения устроен аналогично приемнику). Оптический аттенуатор 8 используется для настройки оптической мощности, подаваемой на ОЛЗ 6. Отношение выходных оптических мощностей в двух выходах лазера регулируется. Между источником и приемником терагерцевого излучения ставятся четыре полимерных линзы ($L1-L4$), имеющие эффективную длину фокуса около 54 мм. Кремниевая линза на корпусе антенны и линза $L4$ коллимируют расходящийся терагерцевый пучок. Линзы $L2$ и $L3$ создают промежуточный фокус. Исследуемый образец тирозина в виде таблетки, спрессованной из порошка, находился в криостате 5 с внутренними и внешними окнами из пленок майлара в терагерцевом пучке между линзами $L2$ и $L3$.

Для измерения спектров при низких температурах использовался проточный гелиевый криостат с оптическими вводами. Криостат позволяет охлаждать образец от комнатной температуры до 4.2 К. Исследуемые образцы крепятся к держателю образца, находящемуся в прокачиваемом криогенном объеме. Криогенный объем изолирован от внешней среды вакуумной камерой. Для исключения эффектов тепловой деформации апертуры в криостате используется единая апертура для измерения спектров исследуемых образцов и опорного спектра без образ-

ца. Для этого держатель образца имеет подвижную каретку с майларовой пленкой. Образец крепится непосредственно на каретке.

Для контроля температуры используются проводочный нагреватель и кремниевый диод, расположенные на держателе образца. Непосредственный термоконтроль обеспечивается термоконтроллером LakeShore 336 Temperature Controller, обеспечивающий стабилизацию температуры в данной конфигурации на уровне не хуже 0.1 К. Далее излучение фокусируется в детектор с помощью линзы $L4$ и кремниевой линзы, прикрепленной к корпусу детектора. Сбор данных в терагерцевом спектрометре Tera K15 проводится с помощью специального программного обеспечения TeraScan, разработанного компанией Menlo Systems.

Для регистрации спектров КР использовалась следующая экспериментальная установка. Источником возбуждающего излучения являлся аргоновый лазер (Spectra Physics) с длиной волны излучения 514.5 нм и мощностью 15 мВт. Лазерное излучение после прохождения поворотного зеркала фокусировалось с помощью микрообъектива в исследуемый образец поликристаллической аминокислоты тирозина в виде пятна размером 10 мкм. Использовался 50-кратный микрообъектив ($f = 0.8$ мм) с численной апертурой 0.5. Рассеянное излучение после отражения зеркалом попадало на входную щель тройного монохроматора Horiba Jobin Yvon T64000. В качестве приемника излучения применялась CCD-матрица, сигнал с которой передавался в компьютер. Спектральное разрешение составляло менее 1 cm^{-1} ; при этом использовалась дифракционная решетка 1800 штрихов/мм, а ширина входной

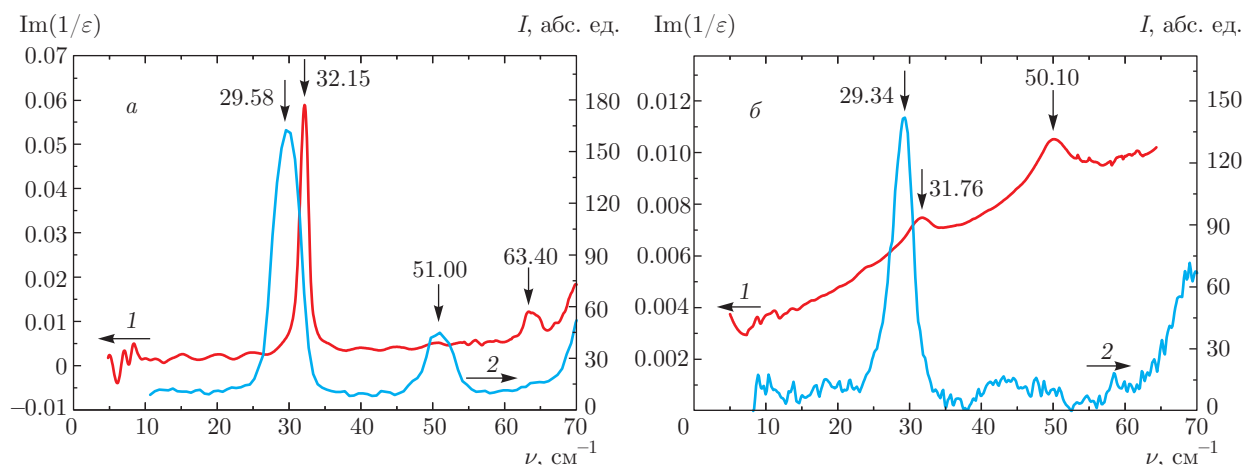


Рис. 3. Сравнение мнимой части обратной диэлектрической проницаемости и спектра КР для L-тирозина (а) и DL-тирозина (б) при комнатной температуре: 1 — спектр $\text{Im}(1/\epsilon(\nu))$, 2 — спектр КР

щели составляла 100 мкм. Измерения спектров КР проводились при комнатной температуре образцов.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Как выяснилось из экспериментов, в ИК-спектрах L- и DL-тирозина при комнатной температуре (рис. 2а) в области решеточных мод присутствуют только две либрационные моды из соответственно 22 и 21, предсказанных правилами отбора.

На рис. 2 приведены спектры пропускания L- и DL-тирозина при температурах 296 и 7 К. Видно, что в спектре кирально-чистого L-тирозина наблюдаются две интенсивные моды, частоты которых сдвигаются примерно на 2 см^{-1} при охлаждении от комнатной до гелиевой температуры. В спектре рацемической фазы DL-тирозина наблюдается одна малоинтенсивная полоса при комнатной температуре, а при охлаждении до гелиевой температуры она сдвигается примерно на 2 см^{-1} и появляется вторая полоса около 50 см^{-1} .

На рис. 3 приведены спектры мнимой части обратной диэлектрической проницаемости и спектры КР L- и DL-тирозина при комнатной температуре. Видно, что в спектре КР кирально-чистой фазы тирозина наблюдаются два максимума, а в спектре рацемической фазы — один максимум. Следует отметить, что частоты максимумов интенсивности в спектре КР близки к частотам максимумов в спектре мнимой части обратной диэлектрической проницаемости.

На рис. 4 приведены спектры действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости L-

и DL-тирозина при температурах 296 и 7 К. Видно, что в спектрах диэлектрической проницаемости L-тирозина наблюдаются две высокодобротные моды, а в спектрах диэлектрической проницаемости DL-тирозина — две малоинтенсивные полосы.

На рис. 5 приведены температурные зависимости спектров пропускания ИК-излучения, действительной $\epsilon'(\nu)$, мнимой $\epsilon''(\nu)$ частей диэлектрической проницаемости и мнимой части обратной диэлектрической проницаемости $\text{Im}(1/\epsilon(\nu))$ поликристаллического L-тирозина.

Аналогичные зависимости для поликристаллического DL-тирозина представлены на рис. 6.

5. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно на рис. 2–4, в колебательных спектрах кирально-чистого L-тирозина присутствуют две высокодобротные моды, а в колебательных спектрах рацемического DL-тирозина также обнаруживаются две моды, но они оказываются низкодобротными, т. е. присутствуют в спектрах в виде широких, взаимно перекрывающихся полос. Согласно результатам теоретико-группового анализа (см. формулы (1) и (2)), в ИК-спектрах L- и DL-тирозина предсказывается присутствие 17 и 16 линий, соответствующих либрационным и трансляционным модам. В КР-спектре правилами отбора разрешено 9 трансляционных и 12 либрационных мод. В результате эксперимента установлено, что в низкочастотной области как в ИК-, так и в КР-спектрах присутствуют только два максимума. Такой результат можно объяс-

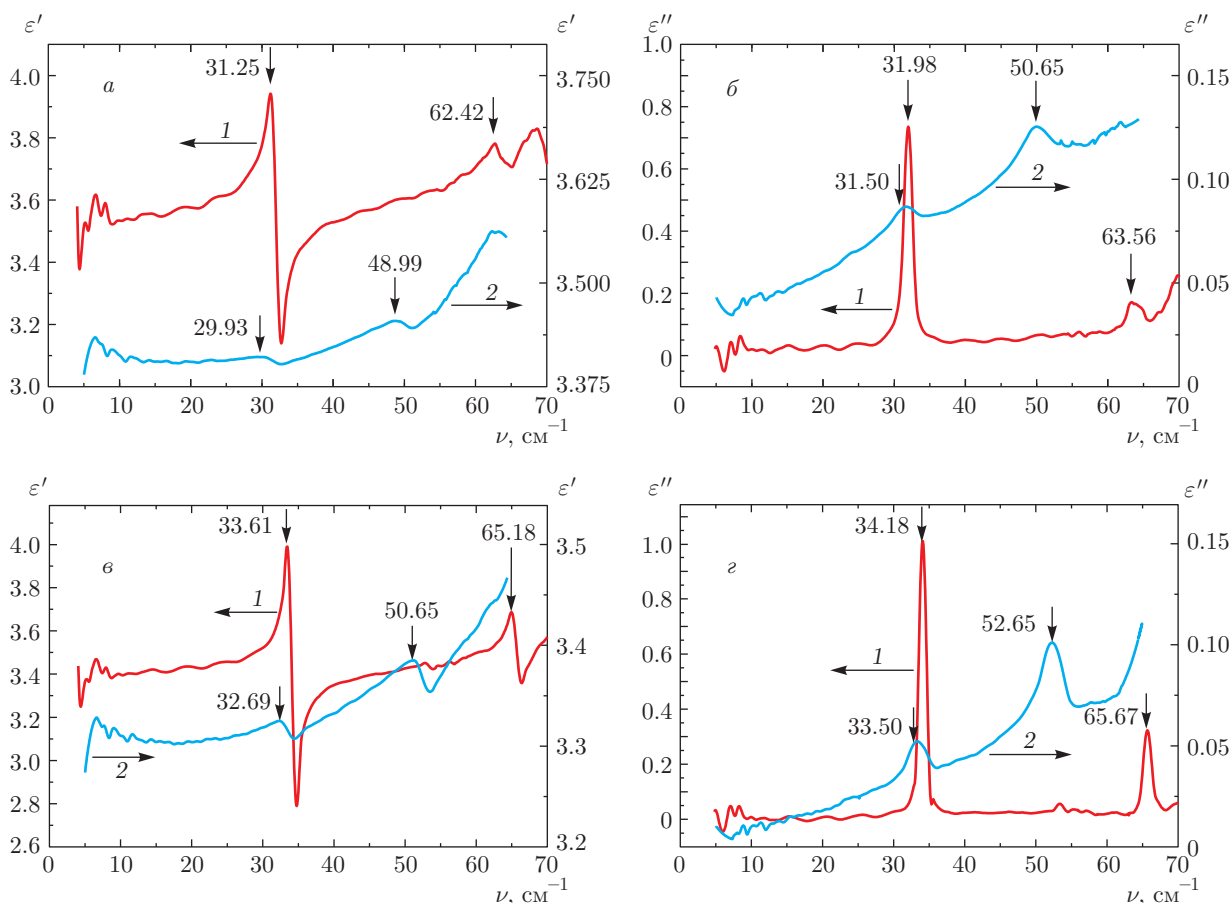


Рис. 4. Спектры действительных (*а, в*) и мнимых (*б, з*) частей диэлектрической проницаемости для L- и DL-тирозина при температурах 296 К (*а, б*) и 7 К (*в, з*): 1 — L-тирозин, 2 — DL-тирозин

нить тем, что при трансляциях молекул аминокислот, имеющих вид цвиттерионов, дипольный момент и поляризуемость практически не изменяются, т. е. соответствующие моды в ИК- и КР-спектрах должны быть малоинтенсивными. При синфазных либрациях молекул-цвиттерионов, наоборот, дипольный момент и поляризуемость сильно изменяются, что должно приводить к большой интенсивности в ИК- и КР-спектрах. При противофазных либрациях таких молекул дипольный момент изменяется несущественно, что приводит к подавлению интенсивности в соответствующих ИК-спектрах.

Таким образом, наблюдаемое противоречие числа обнаруженных линий в ИК- и КР-спектрах результатам теоретико-группового анализа объясняется особенностями динамики цвиттерионов — молекул аминокислот. Отметим, что в случае кристаллов DL-тирозина в ИК-спектрах проявляются полярные моды (типы симметрии A_1 , B_1 и B_2), а в КР-спектрах обнаруживаются полярные и псев-

доскалярные (A_2) моды. Наблюдаемые различия параметров спектров пропускания и диэлектрической проницаемости кирально-чистой (L) и рацемической (DL) фаз тирозина можно объяснить тем, что кристаллическая структура DL-тирозина существенно отличается от соответствующей структуры L-тирозина [15, 16, 21].

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате выполненных экспериментальных исследований и проведенного теоретико-группового анализа установлено, что в ИК- и КР-спектрах решеточных мод кирально-чистого (L) тирозина присутствуют высокочастотные либрационные моды полярного типа. Такие моды могут служить в качестве высокочастотных антенн терагерцевого электромагнитного излучения в биологических структурах. В рацемической фазе DL-тирозина

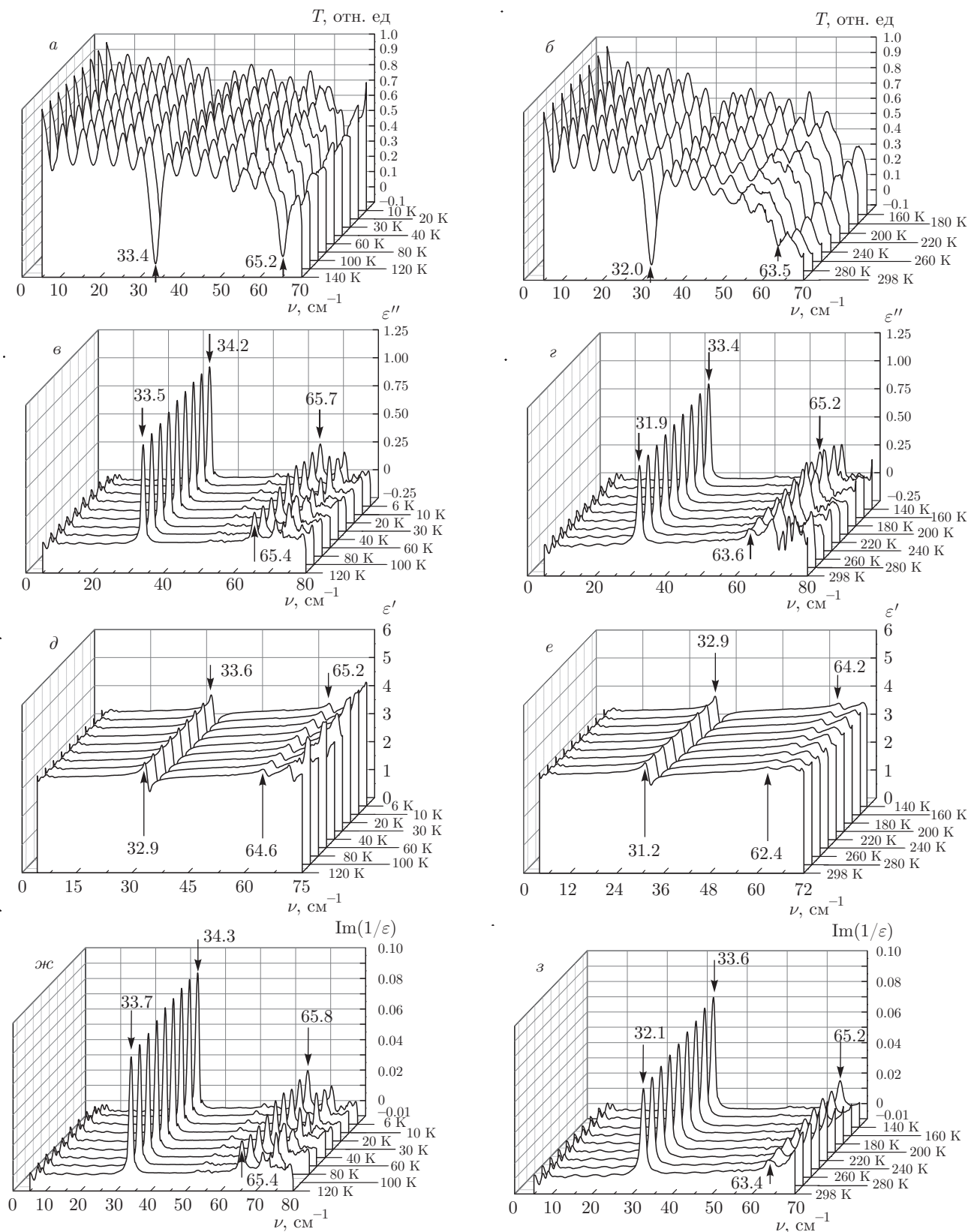


Рис. 5. Спектры пропускания ИК-излучения (а,б), мнимой (в,г) и действительной (д,е) частей диэлектрической проницаемости и мнимой части обратной диэлектрической проницаемости (ж,з) L-тирозина для диапазонов температур, указанных справа от соответствующих кривых

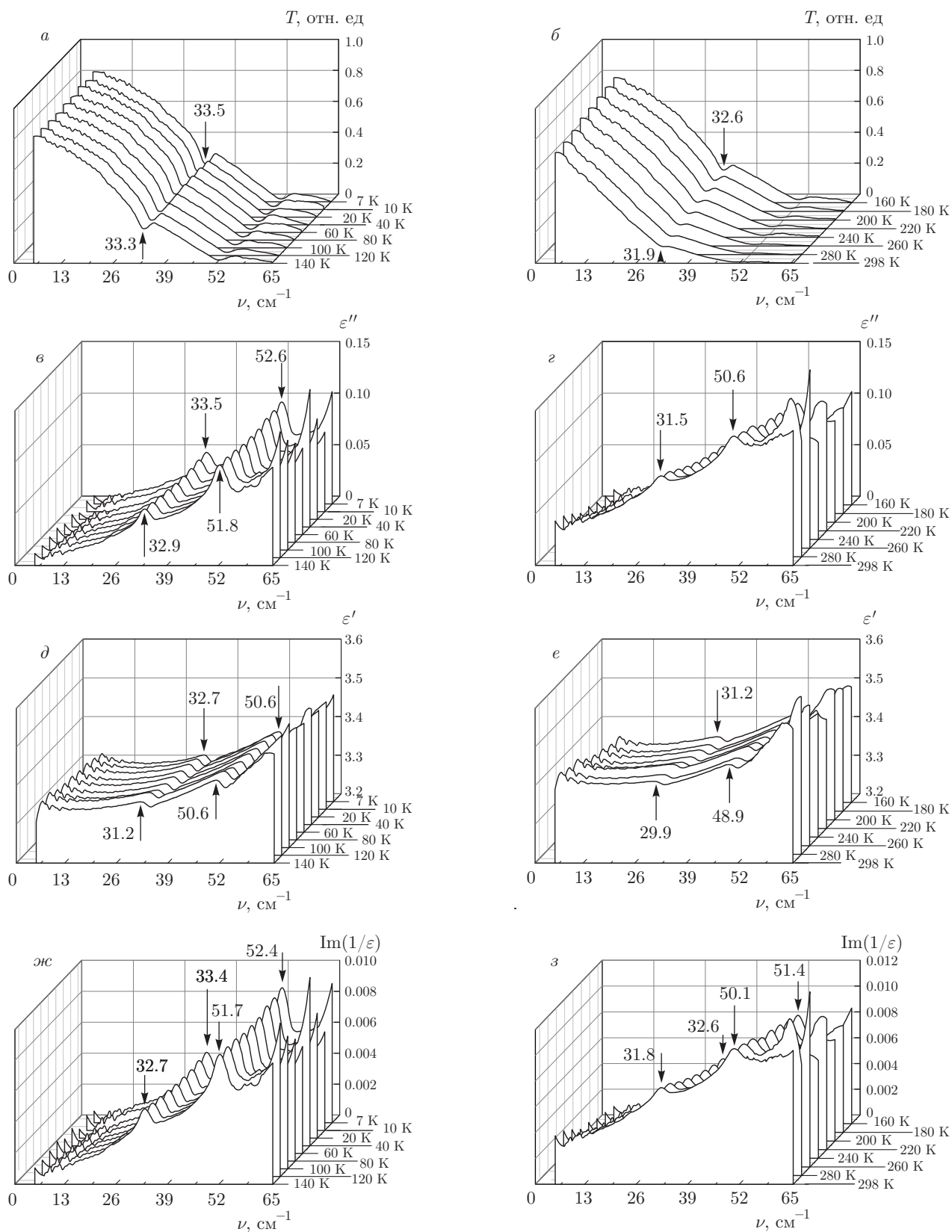


Рис. 6. То же, что на рис. 5 для DL-тирозина

аналогичные моды являются низкодобротными, что соответствует малой эффективности рацематов для детектирования и генерации терагерцевого излучения в биологических структурах.

Наблюдаемые существенные различия в спектрах кирально-чистых и рацемических фаз аминокислот (L- и DL-тирозина) могут быть использованы для диагностики фазового состояния биоактивных препаратов, приготавливаемых на основе аминокислот.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 14-02-00190, 15-02-02882, 16-52-00026 Бел_а, БРФФИ-РФФИ Ф16Р-063) и Министерства образования и науки (Программа «5 top 100»).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. J. Webb and D. D. Dodds, *Nature* **218**, 374 (1968).
2. Е. А. Андреев, М. У. Белый, С. П. Ситько, *ДАН УССР*, сер. В **10**, 60 (1984).
3. К. Д. Казаринов, *Электронная техника*, сер. 1: СВЧ-техника **503**, 48 (2009).
4. A. Matei, N. Drichko, B. Gompf et al., *Chem. Phys.* **316**, 61 (2005).
5. R. S. Krishnan, V. N. Sankaranayanan, and K. Krishnan, *J. Indian Inst. Sci.* **55**, 66 (1973).
6. R. J. Koegel, J. P. Greenstein, M. Winitz et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 5708 (1955).
7. Z. Yan, D. Hou, P. Huang et al., *Meas. Sci. Technol.* **19**, 015602 (2008).
8. B. Hernández, F. Pflüger, A. Adenier et al., *J. Phys. Chem. B* **114**, 15319 (2010).
9. V. Sheelarani and J. Shanthi, *Int. J. Eng. Res. Technol.* **2**, 2978 (2013).
10. B. Dupuy, C. Castinel, and C. Garrigou-Lagrange, *Spectroch. Acta A* **25**, 571 (2005).
11. L. I. Grace, R. Cohen, T. M. Dunn et al., *J. Mol. Spectr.* **215**, 204 (2002).
12. W. Weining, Y. Weiwei, Y. Haitao et al., *Chin. Sci. Bull.* **50**, 1561 (2005).
13. L. Genzel, F. Kremer, A. Poglitsch, and G. Bechtold, in *Proceeding in Life Sciences*, ed. by H. Fröhlich and F. Kremer, Springer, Berlin (1983), p. 58.
14. S. C. Shen, L. Santo, and L. Genzel, *Int. J. Infrared. Milli. Waves* **28**, 595 (2007).
15. A. Mostad, H. M. Nissen, and C. Rømming, *Acta Chem. Scand.* **26**, 3819 (1972).
16. M. Tsuboi, Y. Ezaki, M. Aida et al., *Biospectroscopy* **4**, 61 (1998).
17. М. М. Сущинский, *Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов*, Наука, Москва (1969).
18. A. Anderson, *The Raman Effect*, Marcel Dekker Inc., New York (1973).
19. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика (нерелятивистская теория)*, Наука, Москва (1989).
20. Г. Я. Любарский, *Теория групп и ее применение в физике*, Физматгиз, Москва (1958).
21. A. Mostad and C. Rømming, *Acta Chem. Scand.* **27**, 401 (1973).