

SCIENTIFIC JOURNAL OF SAMARKAND UNIVERSITY

Volume 2018

Article 4

10-27-2018

Spectra of one – and two photon excited luminescence of medical drugsin photon traps

A.K. Kubanov

National University of Uzbekistan, denis.samarkand@gmail.com

D.I. Semenov

Samarkand State University

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/samdu>

 Part of the [Physics Commons](#)

Recommended Citation

Kubanov, A.K. and Semenov, D.I. (2018) "Spectra of one – and two photon excited luminescence of medical drugsin photon traps," *SCIENTIFIC JOURNAL OF SAMARKAND UNIVERSITY*: Vol. 2018 , Article 4.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/samdu/vol2018/iss3/4>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in SCIENTIFIC JOURNAL OF SAMARKAND UNIVERSITY by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact brownman91@mail.ru.

УДК: 535.361

**СПЕКТРЫ ОДНО- И ДВУХФОТОННО-ВОЗБУЖДАЕМОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ, НАХОДЯЩИХСЯ В ФОТОННЫХ ЛОВУШКАХ****А.К. Курбонов¹, И.А. Рахматуллаев¹, Д.И. Семенов², В.С. Горелик³, Л.М. Сабиров²,
А.Р. Хафизов¹**¹Национальный университет Узбекистана²Самаркандский государственный университет,³Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Россия.E-mail: denis.samarkand@gmail.com

Аннотация. Разработана методика исследования спектров фотолюминесценции лекарственных препаратов (анальгин, парацетамол) при одно- и двух-фотонном возбуждении импульсно-периодическим лазером. Методика основана на волоконно-оптической регистрации спектров фотолюминесценции с использованием малогабаритного спектрометра, кварцевых световодов и минирезонаторных кювет, что позволяет проводить сравнение анализируемого спектра со спектром эталонного вещества.

Ключевые слова: фотолюминесценция, лекарственные препараты, лазер, ультрафиолетовое излучение, спектр, кювета, фотонная ловушка, ароматические соединения.

**Доривор перепаратларни бир ва икки фотонли уйғотилган люминесценция
спектрларини фотонга тузоқ қўйиш орқали аниқлаш**

Аннотация. Импульс-даврийли лазер ёрдамида доривор препаратлар (анальгин, парацетамол)ларни бир ва икки фотонли уйғотилган фотолюминесценция спектрларини ўрганиш усули яратилди. Мазкур усул кичик ўлчамли спектрометр, кварцли световодлар ва минирезонаторли кюветалар қўлланишига заминиди фотолюминесценция спектрларини оптик толали қайд қилишда асосланган.

Калит сўзлар: фотолюминесценция, доривор препаратлар, лазер, ультрабинафша нурланиш, спектр, кювета, фотонли тузоқ, ароматик бирикмалар.

Spectra of one – and two photon excited luminescence of medical drugs in photon traps

Abstract. A technique for studying the photoluminescence spectra of pharmaceuticals (analgin, paracetamol) was developed for single- and two-photon excitation by a pulse-periodic laser. The technique is based on the fiber-optic recording of photoluminescence spectra using a small-size spectrometer, quartz light guides, and mini cavity cuvettes, which makes it possible to compare the analyzed spectrum with the spectrum of the reference substance.

Keywords: photoluminescence, pharmaceuticals, laser, ultraviolet radiation, spectrum, cuvette, photon trap, aromatic compounds.

Введение.

Фармацевтические препараты включают в себя большой класс веществ, оказывающих сильное воздействие на молекулярном уровне на биологические структуры и живые организмы. К ним относятся, в частности, различные коммерческие фармацевтические препараты, в структурах которых присутствуют ароматические кольца [1,2], приводящие к фундаментальному электронному поглощению в среднем ультрафиолетовом диапазоне [3,4]. Для выяснения соответствия реальных образцов, используемых в различных областях жизнедеятельности человека, с номинальными биоактивными препаратами могут быть использованы спектроскопические методы, включая флуоресцентную спектроскопию [1,2], метод комбинационного рассеяния света, нелинейно-оптическую спектроскопию [5,6] и т.д.

В обычном эксперименте по исследованию спектров вторичного излучения в порошках лазерное излучение фокусируется на поверхность образца, что может привести к его разрушению.

Кроме того, в обычных условиях в порошках происходит тушение люминесценции и, в связи с этим, возникают определенные трудности по регистрации слабых сигналов вторичного излучения.

В данной работе предложена новая оригинальная методика исследования состава порошков, основанная на регистрации спектров фотолюминесценции. Методика основана на использовании минирезонаторных кювет, кварцевых световодов и малогабаритного светосильного спектрографа [1,6].

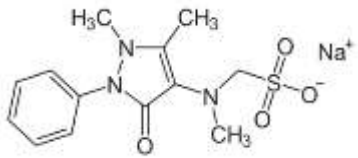
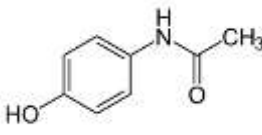
Данная статья посвящена изучению физических механизмов возникновения спектров фотолюминесценции в микропорошках анальгина и парацетамола при их импульсно-периодическом лазерном возбуждении. Возбуждение спектров флуоресценции осуществлялось двумя зелеными (510,6 нм) квантами и второй оптической гармоникой (255,3 нм) лазера на парах меди.

Экспериментальная часть

В таблице 1 приведены химические и структурные формулы исследованных образцов. В этих веществах наблюдается флуоресценция в фиолетово-красном диапазоне при возбуждении флуоресценции коротковолновым (255,3 нм) электромагнитным излучением. Измерения проводились при комнатной температуре.

Таблица 1.

Структурные формулы фармацевтических препаратов

Фармацевтический препарат	Химическая формула	Структурная формула
Анальгин	$C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$	
Парацетамол	$C_8H_9N_3NO_2$	

Для возбуждения и регистрации спектров фотолюминесценции использовалась волоконно-оптическая методика [1,6]. Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис.1. Установка включает в себя лазер на парах меди (1), генерирующий излучение в видимой области спектра с длинами волн $\lambda_0=510,6$ и $578,2$ нм. Лазерная генерация осуществлялась в виде коротких импульсов (15 нс), следующих с частотой повторения 15 кГц. Абсорбционный фильтр (5) выделял зеленую или желтую линию генерации лазера. Возбуждающее излучение лазера (1) с помощью световода (2) направлялось внутрь кюветы с образцом (3). Перед входной щелью монохроматора устанавливались абсорбционные светофильтры (5) типа ПС-11 или ОС-11 для подавления возбуждающего излучения. Вторичное излучение на выходе из кюветы входило в другой световод (2), направляющий его к входной щели монохроматора МСД-2 (6) с помощью линзы (4). Монохроматор МСД-2 состоял из двух блоков: оптико-механического и блока управления. При этом спектральный диапазон монохроматора составлял 200-800 нм, обратная линейная дисперсия – 4.6 нм/мм. У выходной щели монохроматора находился фотоумножитель ФЭУ-106 (8). Блок питания ФЭУ (9) обеспечивал стабилизированное напряжение 2кВ, необходимое для усиления электрических импульсов, возникающих в ФЭУ в результате попадания на фотокатод световых квантов, обусловленных вторичным излучением в исследуемом образце. Для исследования однофотонно-возбуждаемой люминесценции был использован нелинейный оптический кристалл ВаВ₂О₄. Этот кристалл был вырезан таким образом, чтобы условие синхронизма выполнялось для удвоения частоты исходного лазерного излучения с длиной волны 510,6 нм. Таким образом, на выходе кристалла возникало ультрафиолетовое излучение с длиной волны 255,3 нм. Излучение лазера видимого диапазона устранялось с помощью

абсорбционного фильтра, помещаемого сразу после нелинейно-оптического кристалла. Коэффициент преобразования видимого излучения в ультрафиолетовое был около 1%. Ультрафиолетовое излучение системой линз (4) фокусировалось на входную щель световода (2) и далее этим световодом направлялось на минирезонаторную кювету. Вторичное излучение из кюветы с помощью другого световода подавалось на входную щель монохроматора МСД-2. Анализируемый порошок микронного размера ($d \sim 50$ мкм) массой около 10 мг помещался в минирезонаторную кювету.

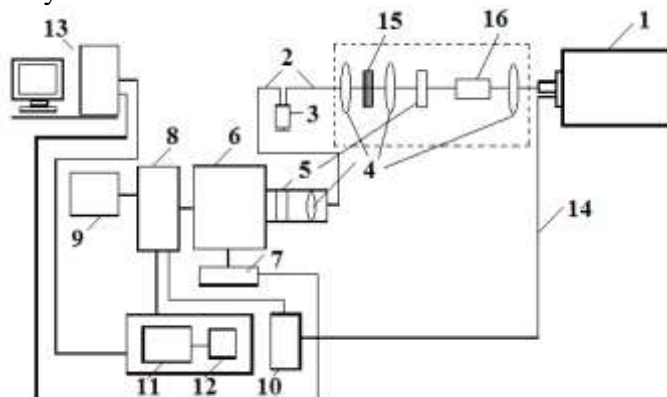


Рис.1. Блок-схема экспериментальной установки для исследования вторичного излучения в порошках при импульсно-периодическом лазерном возбуждении (схема «на отражение»):

- 1 - лазер на парах меди, 2 - кварцевые световоды, 3 - кювета с анализируемым образцом, 4 - линзы, 5 - фильтры, 6 - монохроматор, 7 - блок управления монохроматором, 8 - фотоумножитель, 9 - блок питания фотоумножителя, 10 - строб-формирователь, 11 - усилитель, 12 - линия задержки, 13 - компьютер, 14 - оптическое волокно, 15 - диэлектрическое зеркало, 16 - нелинейно-оптический кристалл.

Результаты и обсуждение

На рис.2 представлены спектры однофотонно-возбуждаемой люминесценции (ОФВЛ) микропорошков анальгина при возбуждении ультрафиолетовым излучением ($\lambda_{\text{в}}=255,3$ нм) и спектр двухфотонно-возбуждаемой люминесценции (ДФВЛ) микропорошков анальгина при возбуждении излучением лазера на парах меди ($\lambda_{\text{в}}=510,6$ нм). Как видно из рисунка, спектр ОФВЛ микропорошков анальгина представляет полосу в диапазоне 430-800 нм с двумя максимумами 461 и 660 нм. В отличие от спектра резонансной люминесценции второй максимум спектра ДФВЛ ($\lambda_{\text{мак}}=648$ нм) существенно сдвинут в коротковолновую область на 12 нм. Эти спектры отличаются друг от друга интенсивностью. Спектральная интенсивность спектра ДФВЛ ($\lambda_{\text{мак}}=648$ нм) меньше соответствующей интенсивности спектра ОФВЛ ($\lambda_{\text{мак}}=660$ нм) примерно в 12 раз. Полученные спектры отличаются от спектра фотолюминесценции водного раствора анальгина, полученного в работе [1]: в спектре обнаруживается интенсивное люминесцентное излучение с двумя максимумами 650 и 457 нм.

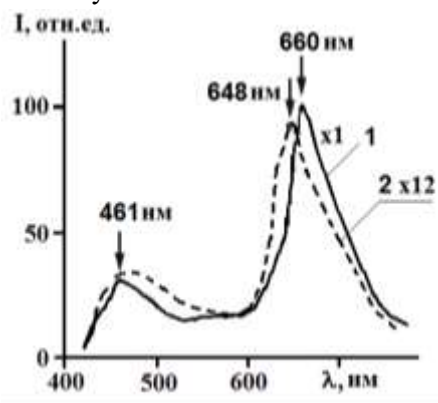


Рис.2. 1 – спектр ОФВЛ микропорошков

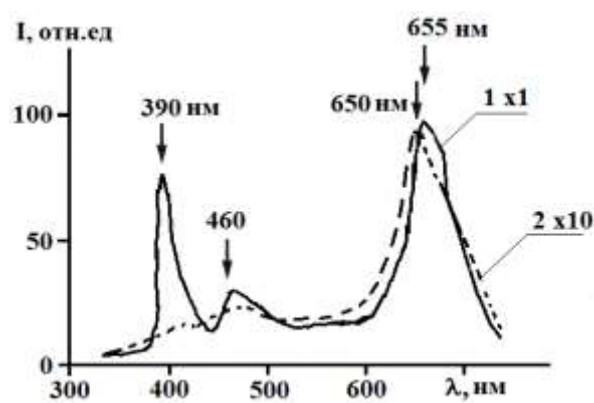


Рис.3. 1 – спектр ОФВЛ микропорошков

анальгина при возбуждении ультрафиолетовым излучением ($\lambda_{\text{в}}=255,3$ нм); 2 – спектр ДФВЛ микропорошков аналгина, при возбуждении двумя зелеными квантами ($E=2\hbar\omega_0=4,8$ эВ).

парацетамола при возбуждении ультрафиолетовым излучением ($\lambda_{\text{в}}=255,3$ нм); 2 – спектр ДФВЛ микропорошков парацетамола, при возбуждении двумя зелеными квантами ($E=2\hbar\omega_0=4,8$ эВ).

На рис.3 приведены спектры ОФВЛ микропорошков аналгина при возбуждении ультрафиолетовым излучением ($\lambda_{\text{в}}=255,3$ нм) и спектр ДФВЛ микропорошков парацетамола при возбуждении излучением лазера на парах меди ($\lambda_{\text{в}}=510,6$ нм). Спектры ОФВЛ и ДФВЛ отличаются друг от друга интенсивностью, формой и положением. Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что в спектре ДФВЛ отсутствует пик в коротковолновой области, а максимум в длинноволновой области сдвинут на 5 нм ($\lambda_{\text{макс}}=650$ нм). Необходимо отметить, что двухфотонные и однофотонные спектры несут разную информацию. Так, например, в дипольном приближении двухфотонные переходы разрешены между состояниями одинаковой четности, тогда как однофотонные - между состояниями разной четности.

Наблюдаемые спектры ДФВЛ в фармацевтических кристаллических структурах можно объяснить как результат переходов с первого возбужденного электронного состояния ароматической молекулы на колебательные подуровни основного состояния. При этом коротковолновый край наблюдаемых спектров соответствует $\pi^*-\pi$ электронному переходу бензольного кольца молекулы этих структур. Длинноволновой континуум можно объяснить проявлением переходов, связанных с колебательной структурой рассматриваемых молекул и энергетической зоной экситонных состояний.

Наблюдаемые эффекты перераспределения интенсивности в спектрах вторичного излучения исследуемых ароматических соединений можно объяснить переходом от режима спонтанной фотолуминесценции к режиму суперлюминесценции. Это обусловлено эффективным заселением возбужденного синглетного термина ароматической молекулы под действием интенсивного импульсного ультрафиолетового лазерного излучения. Природа усиления в этом случае аналогична известному механизму в лазерах на красителях [1]. Коэффициент усиления при этом имеет вид:

$$K = \sigma \cdot (N_1 - N_0) \approx \sigma \cdot N_1 \quad (1)$$

При условии, что величина эффективного сечения $\sigma \approx 10^{-16}$ см², а концентрация молекул в водном растворе $N_1 \approx 10^{17}-10^{18}$ см⁻³, получаем, что коэффициент усиления $K \approx 10-100$ см⁻¹. В соответствии с законом Бугера для активной среды ($L=0,1 \div 1$ мм) имеем:

$$I(L) = I_0 \cdot e^{KL} \approx (10^2 - 10^3) \cdot I_0 \quad (2)$$

Выполненные оценки объясняют вид спектра фотолуминесценции в порошках анализируемых соединений. Особенностью наблюдаемого эффекта является проявление суперлюминесценции в ультрафиолетовой области спектра (рис.3), соответствующей положению первого возбужденного электронного синглетного термина в исследуемых ароматических веществах.

Заключение

Таким образом, в данной работе на примере близких по структуре фармацевтических препаратов (анальгина и парацетамола) показано, что для количественного неразрушающего контроля молекулярного состава и структуры биоактивных препаратов, содержащих ароматические кольца, может быть эффективно использован метод фотолуминесцентного анализа.

References

1. Umarov M.F., Gorelik V.S. Opticheskaya spektroskopiya biaktivnykh preparatov. Vologda: VoGU, 2014. – 147 s.

2. Voynov Yu. P., Gorelik V.S., Umarov M.F., Morozova S.V. Raznostnaya fluoressentnaya spektroskopiya struktury i sostava bioaktivnyx preparatov // Kratkiye soobshyeniya po fizike. FIAN. 2011, № 11. – С. 13–19.
3. Golubiskiy G.B., Ivanov V.M. Kolichestvenny analiz nekotoryx lekarstvennyx preparatov metodom vysokoeffektivnoy jidkostnoy xromatografii // Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Ximiya, 2009, T. 50, № 4, - S. 261-266.
4. Mkrtchyan M.A. Fotometricheskoye issledovaniye vodnyx rastvorov analgina // Uchenye zapiski Yerevanskogo gos.universiteta. 2010, № 2, - S. 24-27.
5. Kozlova G.V. Lazernaya spektroskopiya modifisirovannyx molekulyarnyx obyektov. Diss. kand. fiz.-mat. nauk, Ulyanovsk: UIGU, 2005. – 151 s.
6. Raxmatullayev I.A. Effekt kombinatsionnoy opalessensii v dispersnyx sredax pri impulsno-periodicheskom lazernom vzbujdenii // Doklady AN RUz. Tashkent, 2005, № 6. – S. 23-26.