

**ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ГИРОТРОПИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ГОЛОГРАММНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ СРЕД****В. И. Тарасашвили\***, А. Л. Пурцеладзе, С. С. Петрова, М. В. Тарасашвили

УДК 535.5,535.012

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-2-254-259>*Институт кибернетики, Грузинский технический университет, Тбилиси, Грузия; e-mail: v\_tarasashvili@mail.ru**(Поступила 4 февраля 2022)*

Методами поляризационно-люминесцентной голографии исследована фотоиндуцированная гиротропия (нелинейная оптическая активность) поляризационно-чувствительных люминесцентных регистрирующих материалов на основе различных питьевых и минеральных вод. Получены спектры фотолюминесценции и степени циркулярности круговой поляризации люминесценции реконструированного фантомного объекта. При переходе от рацемической формы к хирально чистым фазам наблюдается существенное изменение спектров динамических мультиплексных люминесцентных голограмм Денисюка в среде, в частности, обнаруживается поляризационно-голографическая память гиротропных свойств в рассмотренных водных средах. Поляризационно-голографический анализ оптических поляризационных спектров водных сред позволяет получить дополнительную информацию о свойствах анизотропно-гиротропных голографических материалов — собственной хиральности у компонентов каждого присутствующего в среде соединения.

**Ключевые слова:** нелинейная оптическая активность, собственная хиральность, поляризационно-голографическая память, питьевые и минеральные воды, классификация.

*The photoinduced gyrotropy (nonlinear optical activity) of polarization-sensitive luminescent recording materials based on various drinking and mineral waters are herein studied by the methods of polarization-luminescent holography. Photoluminescence spectra and spectra of the degree of circularity of (circular) polarization luminescence of the reconstructed phantom object are obtained. It is shown that during the transition between the racemic to chirally pure phases, a significant modification of the spectra of dynamic multiplex luminescent Denisjuk holograms is observed in the medium, in particular, a polarization-holographic memory of the gyrotropic properties is expressed in the considered water media. The polarization-holographic analysis of the optical polarization spectra of aqueous media makes it possible to obtain additional information about anisotropic-gyrotropic holographic materials, namely, the intrinsic chirality of the components of each compound present in the medium.*

**Keywords:** nonlinear optical activity, intrinsic chirality, polarization holographic memory, drinking and mineral waters, classification.

**Введение.** Использование в голографии поляризационно-чувствительных люминесцентных записывающих сред, спектры люминесценции которых однозначно реагируют на состояние поляризации возбуждающего излучения, открыло новые возможности и направления в прикладной области голографии, в том числе экологический мониторинг и контроль над лекарствами, некоторыми видами промышленной продукции [1—3]. В ряде областей, таких как химия, фармакология, биология и медицина, хиральность (диссимметрия рассматриваемого объекта) играет важную роль. Хиральные наноструктуры обладают лучшей совместимостью по сравнению с ахиральными аналогами, что поз-

**PHOTOINDUCED GYROTROPY OF POLARIZATION-SENSITIVE LUMINESCENT HOLOGRAM MATERIALS BASED ON AQUEOUS MEDIA****V. I. Tarasashvili\***, A. L. Purtseladze, S. S. Petrova, M. V. Tararashvili (*Institute of Cybernetics, Georgian Technical University, Tbilisi, Georgia; e-mail: v\_tarasashvili@mail.ru*)

воляет встраивать такие наноструктуры в системы с использованием механизма молекулярного распознавания; хиральность также играет важную роль в поляризационной голографии [4, 5].

Цель данной работы — независимая проверка концепции собственной хиральности поляризационно-чувствительных люминесцентных голограммных материалов на основе различных питьевых и минеральных вод Грузии с использованием методов поляризационно-люминесцентной голографии. Изучение состава различных видов питьевой и минеральных вод занимает важное место в развитии промышленности и имеет практическую необходимость, поскольку в воде содержатся макро- и микроэлементы, поддерживающие баланс и тонус живых организмов.

Поляризационно-голографический метод получения оптически активного ансамбля регистрирующих материалов основан на предположении, что в результате записи в регистрирующем материале динамических поляризационных мультиплексных голограмм Денисюка с использованием циркулярно поляризованного когерентного источника света с правой и левой поляризацией энантимеры с *L*- и *D*-конфигурацией поглощают циркулярно поляризованный свет и вследствие этого претерпевают некоторое фотохимическое и (или) фотофизическое превращение с разной эффективностью, что должно приводить к нелинейной оптической активности облучаемого образца.

В данной работе использован метод исследования фотоиндуцированной нелинейной оптической активности (собственной хиральности) в поляризационно-люминесцентных голографических средах — спектроскопия люминесцентного кругового дихроизма (ЛКД) [6]. Метод ЛКД-спектроскопии является эмиссионным аналогом метода кругового дихроизма (КД) и отражает оптическую активность хромофора в его электронно-возбужденном состоянии, в то время как метод КД дает информацию о гиротропных свойствах основного, невозбужденного состояния молекул хромофора. Поскольку только люминесцентные хромофоры обуславливают спектры ЛКД, то ЛКД-метод является более избирательным, чем метод КД, при котором спектр обусловлен всеми адсорбируемыми хромофорами.

**Эксперимент.** Для исследования взяты пробы питьевой и дистиллированной воды из водопроводной сети г. Тбилиси, чистой родниковой воды из села Дзимити, а также пробы грузинских минеральных вод “Боржоми” (K, Ca, Si, Mg, Na, S, Cl), “Набеглави” (Ca, Mg, Na, S, Cl) и “Бакуриани” (K, Ca, Mg, Na).

Спектры поглощения поляризационно-чувствительных люминесцентных регистрирующих материалов получены на спектрофотометре Specord UV-VIZ, модифицированном для поляризационных измерений. Количественные измерения поляризационных спектров фантомного (мнимого) изображения объекта, восстановленного с люминесцентных мультиплексных динамических голограмм Денисюка, проводились на голографическом поляризационном спектрофлуориметре, собранном на основе монохроматора МДР-4 с дифракционной решеткой в качестве диспергирующего элемента для выделения монохроматического излучения в заданном спектральном диапазоне. Установка оснащена поляризационными призмами Глана и четвертьволновыми пластинами, которые позволяют измерять как фотоанизотропные, так и фотогиротропные параметры поляризационно-люминесцентных регистрирующих сред для построения спектральных зависимостей степени циркулярности поляризации люминесценции.

Как известно, многие флуорофоры, присутствующие в поляризационно-люминесцентных регистрирующих средах, склонны к образованию упорядоченных структур на поверхности жидкого образца, поэтому важна регистрация люминесценции именно поверхностного слоя [7].

Схема голографического поляризационного спектрофлуориметра с фронтальной схемой регистрации и измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) и степени циркулярности поляризации люминесценции ( $C_{PL}$ ) мнимого изображения объекта, восстановленного с люминесцентных мультиплексных динамических голограмм Денисюка, приведена на рис. 1. На исследуемых образцах проведена серия записи динамических люминесцентных голограмм Денисюка. Образцы засвечивались излучением лазера LSR 405NL-50 ( $\lambda = 405$  нм, 30 мВт), излучение лазера было неполяризованным, имело *L*- и *D*-циркулярную поляризацию. Для получения циркулярно поляризованного света неполяризованное излучение лазера последовательно пропускалось через поляроид  $P_1$  (призма Глана) и четвертьволновую пластинку  $C_1$ , ось которой повернута под углом  $45^\circ$ – $45^\circ$  к оси поляроида в случае *L/D*-поляризованного света. Анизотропно-гиротропным объектом (O) служило плоское зеркало с внешним алюминированием — поляризующий оптический элемент, удовлетворяющий теоретическим условиям, необходимым для адекватной реконструкции состояния поляризации поля производного анизотропно-гиротропного объекта [8]. Объект располагался непосредственно за пробями

образца (открытая поверхность голограммной среды) и освещался циркулярно поляризованным излучением лазера через слой голограммной среды, вызывающим люминесценцию образца.

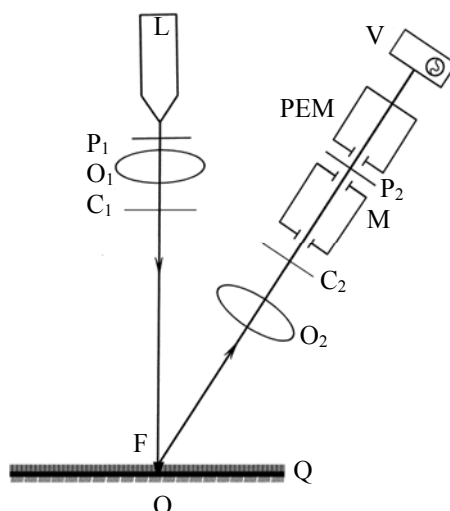


Рис. 1. Схема голографического поляризационного спектрофлуориметра с фронтальной схемой регистрации и измерения спектров ФЛ и степени циркулярности круговой поляризации люминесценции: F — образец (открытая поверхность среды); L — лазер; O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub> — объективы; M — монохроматор МДР-4; P<sub>1</sub> и P<sub>2</sub> — линейный поляризатор и анализатор (призмы Глана); C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> — четверть-волновые пластины; Q — динамическая поляризационно-люминесцентная голограмма Денисюка — многочастотная система поляризационной памяти со стоячими волнами; O — объект, плоское зеркало с внешним алюминированием; PEM — фотоприемник; V — измерительное устройство

Излучение, испускаемое голограммной средой, содержит большое количество длин волн с собственными состояниями поляризации; отраженные от объекта (O) волны распространяются назад к тому же слою голограммной среды. В результате наложения падающего и отраженного излучений в голограммной среде возникает система стоячих волн — интерференционное поле во встречных пучках, передающее особенности волнового фронта объекта, т. е. динамическая мультиплексная поляризационная люминесцентная голограмма Денисюка — множество решеток анизотропного профиля [9] (многочастотная система поляризационной памяти со стоячими волнами).

Восстанавливающая (или считывающая) волна дифрагирует на решетках анизотропного профиля в соответствии с законом Брэгга, восстановленное мнимое изображение объекта с голограммы падает на четвертьволновую пластину C<sub>2</sub> и для поляризационного анализа проецируется на входную щель монохроматора M, откалиброванного по пропусканию и длинам волн с точностью ±1 нм. Пройдя через монохроматор M, луч попадает в линейный поляризатор P<sub>2</sub> (анализатор, призма Глана), который может вращаться относительно электрического вектора возбуждающего излучения. Затем луч попадает на чувствительный фотоприемник ПЭМ-ФЭУ-31, откалиброванный по спектральной чувствительности и скомпенсированный по темновому току. Электрический сигнал ФЭУ поступает на измерительный прибор V, снимая показания которого при различных положениях диспергирующего элемента (дифракционной решетки) и при ориентации анализатора P<sub>2</sub> 0 и 90° относительно электрического вектора возбуждающего излучения, получаем данные для построения спектральных зависимостей степени циркулярности поляризации люминесценции восстановленного фантомного изображения объекта:  $C = (I_+ - I_-)/(I_+ + I_-)$ , где I<sub>+</sub> — интенсивность компонентов, поляризованных по кругу в том же направлении, что и возбуждающий свет (по часовой стрелке, D-поляризация), I<sub>-</sub> — интенсивность компонентов, поляризованных по кругу в противоположном направлении (против часовой стрелки, L-поляризация). Для определения степени циркулярности C свет пропускают через пластину λ/4. При этом циркулярно поляризованные компоненты превращаются в линейно поляризованные, а плоскости поляризации компонент, поляризованных в исследуемом свете по правой и левой окружностям, оказываются взаимно перпендикулярными.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 2 приведены спектры ФЛ восстановленного изображения объекта, зарегистрированные в различных пробах воды. Для записи голограмм использовано неполяризованное излучение лазера LSR 405NL-50 (30 мВт),  $\lambda_{\text{возб}} = 405$  нм. Как известно, ФЛ среды представляет собой суммарное свечение всех ее многочисленных люминесцентных компонентов, поэтому спектр люминесценции образцов зависит не только от качественного, но и от количественного состава водных сред. Полосы ФЛ  $\lambda > 300$  нм в спектре питьевых вод в основном обусловлены присутствием в пробах ароматических хромофоров [10]. Из рис. 2, *а* видно, что вода Тбилисского водопровода (кривая 1) имеет максимальную интенсивность ФЛ, в дистиллированной воде из той же водопроводной сети (кривая 2) наименьшая концентрация компонентов (ароматических хромофоров). Среди минеральных вод (рис. 2, *б*) максимальная интенсивность ФЛ у пробы минеральной воды “Боржоми”, пробы “Бакуриани” и “Набеглави” характеризуются практически одинаковой ФЛ.

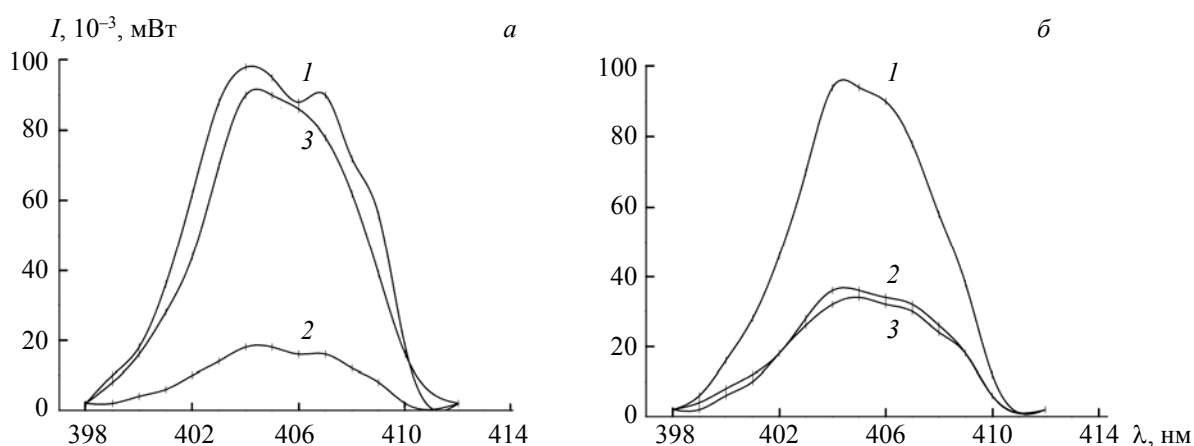


Рис. 2. Спектры ФЛ: *а* — образцов питьевой воды из водопроводной сети г. Тбилиси (1), дистиллированной воды из той же водопроводной сети (2), чистой родниковой воды из с. Дзимити (3); *б* — минеральных вод “Боржоми” (К, Са, Si, Mg, Na, S, Cl) (1), “Набеглави” (Са, Mg, Na, S, Cl) (2) и “Бакуриани” (К, Са, Mg, Na) (3)

Индуктирование оптической активности в голограммных средах проводилось при одинаковых условиях. Голограммы записывались с использованием излучения лазера LSR 405NL-50 (30 мВт) с круговой *D*-поляризацией;  $\lambda_{\text{возб}} = 405$  нм.

На рис. 3 представлены экспериментальные спектральные зависимости степени циркулярности круговой поляризации люминесценции пучка реконструированного объекта в различных пробах воды. Изменения спектральных характеристик свидетельствуют о протекании селективной индуцированной фотореакции в рассматриваемых голограммных средах, что приводит к появлению оптической активности облученных образцов, т. е. сигнала циркулярности круговой поляризации люминесценции. Этот сигнал совпадает по знаку с направлением *D*-поляризации облучающего света. При облучении светом с противоположной *L*-поляризацией сигнал меняется на противоположный.

Спектральные зависимости степени циркулярности поляризации люминесценции различных соединений достаточно индивидуальны и могут быть использованы как дополнительная характеристика, в частности, по ним можно идентифицировать и классифицировать различные виды питьевых и минеральных вод, а также оптически активные (хиральные) компоненты, присутствующие в водах и в голограммных материалах.

Как видно из рис. 3, *а*, спектральные зависимости степени циркулярности круговой поляризации люминесценции (собственная хиральность) восстановленного мнимого изображения объекта в пробах питьевой и дистиллированной вод Тбилисского водопровода практически идентичны, а спектр объекта в чистой родниковой воде с. Дзимити существенно от них отличается. Спектральные зависимости степени циркулярности восстановленного изображения объекта, зарегистрированные в различных минеральных водах Грузии (рис. 3, *б*), в частности “Боржоми”, “Набеглави” и “Бакуриани”, иллюстрируют наличие присущей каждому соединению собственной хиральности, а также оптиче-

ски активных компонентов в минеральных водах. Достоинствами представленного метода являются экспрессность, относительная простота анализа и доступность оборудования.

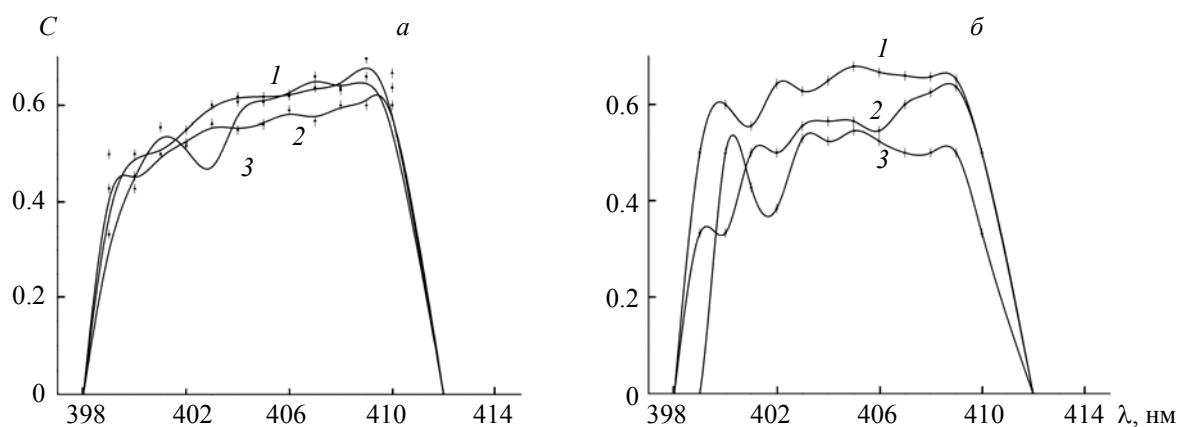


Рис. 3. Спектральные зависимости степени циркулярности круговой поляризации люминесценции восстановленного мнимого изображения объекта: *а* — в образцах питьевой воды из водопроводной сети г. Тбилиси (1), дистиллированной воды из той же водопроводной сети (2), чистой родниковой воды из с. Дзимити (3); *б* — в образцах воды “Боржоми” (1), “Набеглави” (2), “Бакуриани” (3)

**Заключение.** Методами поляризационно-люминесцентной голографии исследована фотоиндуцированная гиротропия (собственная хиральность) поляризационно-чувствительных люминесцентных голограммных материалов на основе питьевых и минеральных вод Грузии. Наблюдались селективная индуцированная фотореакция и, как следствие, нелинейная оптическая активность, свидетельствующие о собственной хиральности голограммных сред на основе различных питьевых и минеральных вод. Предложен метод исследования собственной хиральности поляризационно-чувствительных люминесцентных материалов — спектроскопия степени круговой поляризации люминесценции восстановленного изображения динамических мультиплексных голограмм Денисюка в исследуемом материале. Показано, что спектральные зависимости степени циркулярности круговой поляризации люминесценции восстанавливаемого объекта каждого соединения в голограммных средах индивидуальны, что может быть использовано для идентификации регистрирующих сред, а также оптически активных ароматических соединений, макро- и микроэлементов, содержащихся в различных питьевых и минеральных водах. Селективность индуцированной фотореакции позволяет утверждать, что рассматриваемые голографические среды представляют собой рацемическую смесь энантиомеров и пригодны для поляризационно-голографических исследований.

Фотоиндуцированная нелинейная гиротропия люминесцентных поляризационно-чувствительных голограммных материалов на основе различных водных сред может быть использована для дополнительной эффективной и эксклюзивной диагностики с целью идентификации и классификации материала, для контроля качества питьевых и минеральных вод, для других объектов, представляющих собой сложные коллоидные системы, а также для решения прикладных задач поляризационной голографии [11].

- [1] В. Г. Шавердова, С. С. Петрова, А. Л. Пурцеладзе, В. И. Тарасашвили, Н. З. Оболашвили. *Опт. и спектр.*, **123**, № 3 (2017) 458—462, doi: 10.7868/S0030403417090288
- [2] В. И. Тарасашвили, С. С. Петрова, А. Л. Пурцеладзе, В. Г. Шавердова, Н. З. Оболашвили. *Опт. и спектр.*, **125**, № 4 (2018) 535—540, doi: 10.21883/OS.2018.10.46707.18
- [3] В. Г. Шавердова, С. С. Петрова, А. Л. Пурцеладзе, В. И. Тарасашвили, М. В. Тарасашвили. *Опт. и спектр.*, **128**, № 2 (2020) 229—235, doi: 10.21883/OS.2020.02.48966.238-19
- [4] В. И. Тарасашвили, Ш. Д. Какичашвили. *Письма в ЖТФ*, **16**, № 19 (1990) 12—15
- [5] С. С. Петрова, В. Г. Шавердова. *ЖТФ*, **77**, № 5 (2007) 65—68
- [6] А. Е. Гуревич, И. К. Егоров. *Иммуногенез и клеточная дифференцировка*, Москва, Наука (1978) 14

- 
- [7] **S. Gebala, P. Przybyłowski.** Polish J. Food Nutr. Sci., **57**, N 3 (2007) 363—366
- [8] **А. Л. Пурцеладзе, В. И. Тарасашвили, В. Г. Шавердова, С. С. Петрова.** Журн. прикл. спектр., **81**, № 1 (2014) 65—70 [**A. L. Purtseladze, V. I. Tarasashvili, V. G. Shaverdova, S. S. Petrova.** J. Appl. Spectr., **81** (2014) 63—68]
- [9] **Ш. Д. Какичашвили, И. Д. Шаталин.** Поляризационные решетки анизотропного профиля на основе протравных азокрасителей. Фотоанизотропные и фотогиротропные явления в конденсированных средах и поляризационная голография, Тбилиси, Мецниереба (1987) 72
- [10] **К. В. Глаголев, П. П. Горелик, В. С. Свербиль, Г. В. Козлова, К. В. Показеев.** Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. естеств. науки, № 4 (2005) 3—18
- [11] **Ш. Д. Какичашвили.** Поляризационная голография, Ленинград, Наука (1989)