

Инфракрасный колебательный спектр эмиссии лизина, возбужденный видимым излучением умеренной мощности

Е. Л. Терпугов ¹⁾, О. В. Дегтярева

Институт биофизики клетки РАН, 142290 Пущино, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 8 февраля 2001 г.

Обнаружен эффект возбуждения ИК эмиссии в тонких пленках под непрерывным освещением видимым светом в отсутствие поглощения света образцом. Наблюдаемый эффект демонстрируется на примере молекулы лизина и объясняется резонансным воздействием комбинированного излучения оптических фотонов с частотами ω_i и ω_j , разность которых $\omega_i - \omega_j = \Omega$ совпадает с частотой собственных колебаний лизина.

PACS: 42.65.ky, 78.45.+h

Термически стимулированная инфракрасная (ИК) эмиссия поверхности твердого тела и тонких пленок подробно проанализирована в [1–4]. Трудоемкие по тем временам измерения слабых как “положительных”, так и “отрицательных” [5] световых потоков не получили дальнейшего развития. К тому же, при работе с “положительными” потоками приходилось нагревать образцы до относительно высоких температур ($\approx 150^\circ$), что могло приводить к деструкции образца. Появление высокочувствительных фурье-спектрометров значительно облегчило эту задачу и, более того, позволило перейти к возбуждению ИК эмиссии пленок подсветкой участками видимого излучения [6], чему и посвящено это сообщение. В наших экспериментах ИК эмиссия возбуждалась участком спектра, попадающим в область поглощения хромофора, и описана в публикациях [7, 8]. В настоящей работе ИК эмиссию регистрировали от образцов, не поглощающих в видимой области. Наблюдаемые эффекты проиллюстрированы на примере лизина, имеющего выраженные полосы поглощения в низкочастотном ИК диапазоне. Так же как и в предыдущих экспериментах, для возбуждения ИК излучения был использован видимый (немонохроматический) свет умеренной мощности. В данной работе сделана попытка объяснить наблюдаемый эффект резонансным воздействием комбинированного излучения оптических фотонов с частотами ω_i и ω_j , разность которых $\omega_i - \omega_j = \Omega$ совпадает с частотой собственных колебаний молекулы лизина. Спектры эмиссии записывали на отечественном ИК фурье-спектрометре, ФС-02, сконструированном в ЦУП УП РАН, оснащенный низкотемпературными

МСТ приемниками (детально описан ранее в [9]). Регистрацию эмиссии проводили, удалив из прибора стандартный источник ИК излучения. Вместо него ставили образец, который непрерывно облучался видимым светом от 100-ваттной ксеноновой лампы. Свет падал практически нормально к поверхности образца и фокусировался в пятно размером 4×1 мм с помощью короткофокусной стеклянной линзы. При используемой геометрии не происходило смешивания испускаемого образцом ИК излучения с возбуждающим видимым излучением (паразитный свет не попадал на приемник). В опытах использовали стеклянные широкополосные или интерференционные фильтры. В качестве образца использовали пленку лизиновой аминокислоты, высаженной тонким слоем из концентрированного водного раствора на подложку (КРС-5, CaF_2 , или кремний). Образец не имеет поглощения в видимой области. Спектры записывали при комнатной температуре с усреднением по 400 сканам и при спектральном разрешении 4 см^{-1} . На рис.1 представлены спектры ИК эмиссии лизина на подложке из КРС-5 в диапазоне от 500 до 3500 см^{-1} . Спектр поглощения лизина представлен для сравнения. Как видно, в спектре ИК эмиссии (кривая 1b), записанном с использованием широкополосного фильтра ($\lambda > 560 \text{ нм}$) воспроизводятся практически все линии на тех же частотах, что и в поглощении. Хотя набор полос в эмиссионном спектре идентичен тому, что наблюдается в спектре поглощения, существует и различие между ними, касающееся прежде всего иного распределения интенсивностей между полосами в эмиссионном спектре. Например, слабая полоса в поглощении на частоте приблизительно 540 см^{-1} в эмиссионном спектре становится одной из наиболее интенсивных в диапазоне от 500

¹⁾e-mail: terpugov@ibfk.nifhi.ac.ru

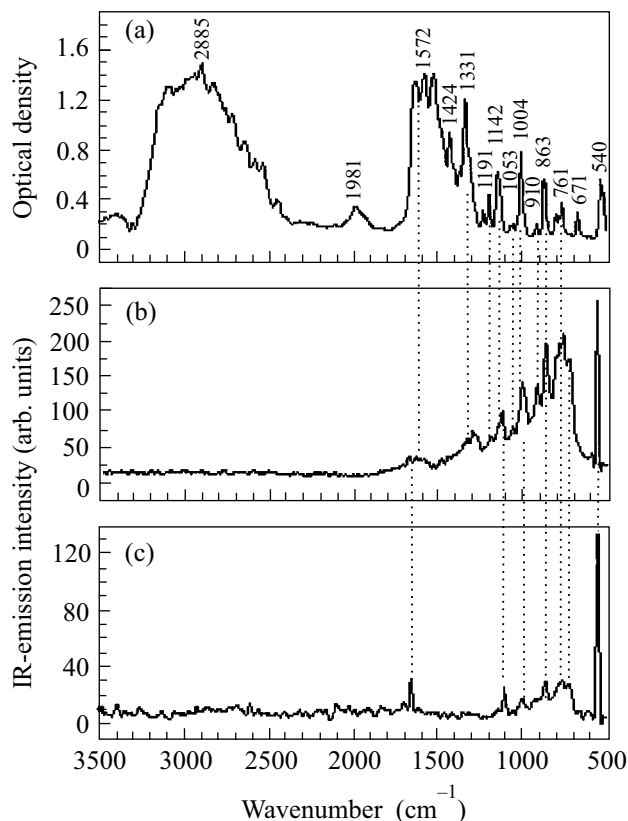


Рис.1. Инфракрасные колебательные спектры тонкой пленки лизина: (a) – поглощения; (b, c) – эмиссии, записанные на двухканальном двулучевом ИК фурье-спектрометре ФС-02 при комнатной температуре. Спектры записаны с использованием фильтров: – широкополосного (с $\lambda > 560$ нм и при мощности 320 мВт, кривая (b)), нестандартного интерференционного (с $\lambda=633$ нм и при мощности 136 мВт, кривая (c))

до 1300 см^{-1} , а интенсивная широкая полоса от 2500 до 3300 см^{-1} , наблюдаемая в спектре поглощения, практически отсутствует в эмиссии. При этом следует отметить, что наиболее интенсивные полосы находятся только в низкочастотной области, а огибающая этих полос монотонно спадает в области более высоких частот, чем напоминает распределение, характерное для равновесного, больцмановского, распределения. В соответствии с больцмановским распределением, число молекул, находящихся при данной температуре среды в возбужденном колебательном состоянии, зависит от соотношения между колебательной энергией $h\omega$ и тепловой, определяемой kT :

$$n_1 \sim \exp(-h\omega/kT),$$

где k – постоянная Больцмана. Чем больше колебательная энергия по сравнению с тепловой, тем меньше число молекул может обладать такой колебательной энергией. Поэтому число молекул в возбужденном состоянии быстро падает с ростом частоты. Так, при частоте $\omega = 1000\text{ см}^{-1}$ и комнатной температуре количество молекул в возбужденном колебательном состоянии должно быть невелико ($\sim 0.7\%$ от всех молекул [10]). Однако в представленных эмиссионных спектрах лизина полоса на частоте 1004 см^{-1} имеет сравнительно большую (чем в случае больцмановского распределения) интенсивность. Кроме нее в высокочастотной области наблюдаются также и другие, достаточно интенсивные полосы. Таким образом, по характеру регистрируемое ИК излучение отличается от равновесного и, следовательно, не может быть охарактеризовано путем сопоставления его с тепловым излучением черного тела. Добавим, что, хотя и в отсутствие поглощения в видимой области самой пленки, поглощение подложки (например, КРС-5) может вызвать также прогрев и образца. Однако используемые низкие интенсивности световых потоков, в отличие от потоков лазерного излучения [6], недостаточны для возбуждения термальной эмиссии. Как будет рассмотрено ниже, происхождение ИК эмиссии можно понять на основании принципов, ранее сформулированных в применении к активной спектроскопии комбинационного рассеяния света. Хотя в данных условиях и способ регистрации, и сами наблюдаемые эффекты имеют свою специфику, есть основания предполагать, что в их основе лежат те же физические процессы, какие происходят при вынужденном комбинационном рассеянии света. Прежде всего это относится к тому факту, что при определенных условиях, а именно, когда разность частот двух сходящихся в пучок световых волн ω_i и ω_j находится в резонансе с собственным колебанием $\Omega = \omega_i - \omega_j$ (подобная ситуация реализуется в наших экспериментах за счет использования для возбуждения широкого спектрального диапазона), возникает селективное воздействие (то есть бигармоническая “накачка”), которое, как известно, может фазировать элементарные возбуждения и изменять разность заселенностей между колебательными уровнями. Это явление, как известно, было обнаружено при использовании мощных световых потоков [11]. Однако несколько позже, в методе, получившем название активной спектроскопии комбинационного рассеяния, использовались значительно меньшие интенсивности световых пучков, недостаточные для возбуждения вынужденного комбинационного рассеяния [12]. Это дает основание предполагать, что подобный механизм заселения

может “работать” и в наших условиях с той только разницей, что интенсивность заселения будет меньше той, что детектируется в комбинационном рассеянии света, но вполне достаточной для регистрации ее с помощью чувствительной ИК фурье-техники.

Подтверждением справедливости подобного предположения могут служить другие наши эксперименты. В этих экспериментах для возбуждения ИК эмиссии мы использовали монохроматический свет после высококачественного интерференционного фильтра или от лазера на парах меди. Сигнал не детектировался приемником ни в том, ни в другом случае. Однако использование интерференционных фильтров, имеющих в характеристике не одну монополосу (фильтры низкого качества), позволило надежно регистрировать спектр ИК излучения даже при менее интенсивном свете (см., например, рис.1с). Таким образом, отсутствие сигнала при использовании монохроматического света, в том числе и более мощного (лазерного), указывает на то, что для возбуждения ИК эмиссии в наших условиях определяющим является не столько мощность воздействующего излучения, сколько его спектральный состав.

Рассмотрим более детально опыты с нестандартными интерференционными фильтрами. На рис.1с показан спектр ИК эмиссии лизина, записанный с одним из таких фильтров. Сравним его с тем, что получен при использовании широкополосного фильтра (кривая рис.1b). Видно, что спектры различаются между собой не по набору полос, а распределением интенсивностей между ними, определяемыми спектральной характеристикой используемого фильтра. Так, на фоне общего спада в интенсивности полос в спектре, записанном с нестандартным интерференционным фильтром (кривая рис.1с), по сравнению со спектром, записанным с широкополосным фильтром (кривая рис.1b), наиболее интенсивными в этом спектре стали другие узкие полосы (например, на частотах 1673, 1115 и 540 см^{-1}). Отдельные интенсивные в спектре рис.1b полосы в спектре рис.1с исчезли совсем (например, полоса 1331 см^{-1}). Мы попытались промоделировать эту ситуацию, используя характеристику спектрального распределения действующего света и предполагая, что интенсивность стимулированной ИК эмиссии пропорциональна интенсивности действующего света. Выбирая значение частоты собственного колебания лизина, мы, таким образом, задавали интервал $\Delta\omega = \omega_i - \omega_j = \Omega$. Затем, пользуясь спектральным распределением действующего света, определяли варианты возможных комбинаций этой разности и соответствующие ей интенсивности, как это показано на рис.2а для частоты $\Omega =$

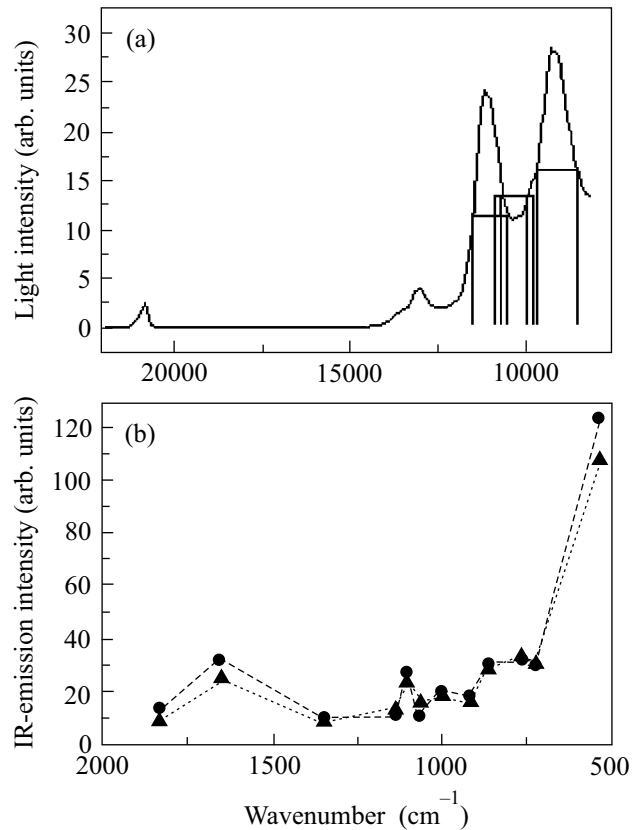


Рис.2. (а) – спектральное распределение действующего света на образце с использованием нестандартного интерференционного фильтра ($\lambda=633$ нм). Горизонтальные линии (по длине) соответствуют интервалу $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2 = 1004 \text{ см}^{-1}$ (представлено 3 варианта комбинаций частот с данной разностью); б (●) – экспериментальные значения интенсивностей полос при использовании интерференционного фильтра; (▲) – расчетные значения интенсивностей полос, полученные из кривой рис.2а и поправленные на нормировочный коэффициент. Последний был определен путем сопоставления интенсивностей (экспериментальной и рассчитанной по кривой рис.2а) для частоты 1004 см^{-1}

$= 1004 \text{ см}^{-1}$. Полученные интенсивности суммировали и далее использовали для определения интенсивности соответствующей полосы. Распределение интенсивностей между полосами (интенсивность спектральной полосы в большей степени соответствовала квадрату интенсивности возбуждающего это колебание комбинированного излучения) изображено на рис.2б штриховой линией с треугольниками. Круглые символы – это есть реальные значения интенсивностей полос в спектре (рис.1с). Из рисунка видно хорошее соответствие между экспериментальными и

расчетными данными. Таким образом, эти результаты подтверждают, что регистрируемая в данных экспериментах ИК эмиссия обусловлена наличием комбинационного резонанса двух полей на частотах ω_i и ω_j : $\omega_i - \omega_j = \Omega$, способного за счет бигармонической накачки перевести систему в неравновесное возбужденное состояние. Эмиссию, следовательно, можно рассматривать как процесс высвечивания инфракрасных квантов при переходе с возбужденных колебательных уровней на равновесный уровень основного электронного состояния. Возможность таких переходов при использовании интенсивных световых потоков была показана в работах [13, 14]. К сожалению, мы не располагаем сведениями о процессах колебательной релаксации при возбуждении малыми световыми потоками. Как мы полагаем, наши данные служат указанием на то, что подобные эффекты имеют место также при использовании световых потоков, не превышающих 500 мВт/см^2 , если при этом само возбуждающее излучение немонохроматично.

В заключение заметим, что в пользу рассмотренного механизма и проведенной аналогии между наблюдаемым эффектом и вынужденным комбинационным рассеянием света свидетельствует тот факт, что стимулированная видимым светом ИК эмиссия, имеет угловое распределение излучения различных частотных компонент спектра, то есть эмиссия излучается не равномерно во всем телесном угле (как при термоиндуцированной эмиссии), а имеет выделенные направления. Более подробно это будет рассмотрено в следующей публикации.

Авторы выражают благодарность проф. Г. Н. Жижину (Институт спектроскопии РАН) за полезные дискуссии при обсуждении экспериментальных результатов и ценные замечания при написании статьи. Авторы благодарны И. П. Сусаку (Институт

биофизики клетки РАН) за техническую помощь в подготовке рукописи к публикации.

1. Е. А. Виноградов, Г. Н. Жижин, Письма в ЖЭТФ **24**, 84 (1976).
2. Е. А. Виноградов, Г. Н. Жижин, ФТТ **18**, 2826 (1976).
3. Е. А. Виноградов, Г. Н. Жижин, Т. А. Лескова и др. ЖЭТФ **78**, 1030 (1980).
4. Е. А. Виноградов, Г. Н. Жижин, В. И. Юдсон, *Термостимулированная эмиссия поверхностных поляритонов*, ред. В. М. Агранович, Д. Л. Милас, М.: Наука, 1985, с. 105.
5. В. И. Степанов, *Принципы спектроскопии отрицательных квантовых световых потоков*, Минск, Наука, 1961.
6. F. J. DeBlase and S. Compton, Appl. Spectrosc. **45**, 611 (1991).
7. E. L. Terpugov and O. V. Degtyareva, Proc. SPIE, **4129**, 97 (2000).
8. E. L. Terpugov and O. V. Degtyareva, J. Mol. Struct. (in press) 2001.
9. A. A. Balashov, V. A. Vagin, A. V. Viskovatich et al., Proc. SPIE **1575**, 182 (1991).
10. М. М. Сущинский, *Комбинационное рассеяние света и строение вещества*, М.: Наука, 1981.
11. E. S. Woodbary and W. K. Ng, Proc. IRE **50**, 2367 (1962). Н. И. Коротеев, И. Л. Шумай, *Физика мощного лазерного излучения*, М.: Наука, 1991.
12. С. А. Ахманов, Н. И. Коротеев, *Методы нелинейной оптики и спектроскопии рассеяния света*, М.: Наука, 1981.
13. Г. В. Венкин, Б. В. Зубов, А. П. Сухоруков, *Нелинейная оптика*, Матер. II Всесоюз. симп., Новосибирск: Наука, 1968, с. 471.
14. A. Lauberau, A. Seimeier, and W. Kaiser, Chem. Phys. Lett. **36**, 235 (1975).