

Сравнительный анализ диэлектрических свойств покровной ткани семян растений в процессах возбуждения и люминесценции

С. И. Зиенко, М. В. Беляков, В. В. Малышкин

Статья посвящена комплексному исследованию диэлектрических свойств покровной ткани семян растений на стадиях возбуждения и испускания люминесценции: кукурузы, пшеницы, ячменя, перца и козлятника. Экспериментально установлена относительно низкая стабильность спектров возбуждения и испускания люминесценции по их относительной ширине, которая в лучшем случае для козлятника составляет, примерно, 0,077. Обнаружено существование между модулем и мнимой частью комплексного спектра на пиковой частоте угла задержки, величина которого определяется временем максвелловской релаксации. Предложена электрическая схема полосового RC-фильтра, отражающего свойства среды на этапах возбуждения и испускания люминесценции. Показана возможность определения показателя преломления среды по величине добротности спектра по шкале энергии. Обработка данных эксперимента выполнена с использованием математического пакета Microcal Origin (7 версия).

Ключевые слова: угол задержки максвелловской релаксации, полосовой RC-фильтр, добротность, показатель широкополосности сигнала, показатель преломления среды.

Введение

В настоящее время достаточно широко распространены технологии электрофизической обработки семян культурных растений для их сортировки, повышения всхожести, урожайности и т. п. При этом в основе большинства методов лежит использование индивидуальных электрических свойств семян, в первую очередь, различной относительной диэлектрической проницаемости разных видов семян. Задачи повышения эффективности указанных технологий являются предметом многочисленных исследований в агрофизике и биофизике.

Важное место в этих исследованиях занимает изучение т.н. покровных тканей семян, которые защищают семена от неблагоприятных воздействий внешней среды: солнечного перегрева, из-

лишнего испарения, резкого перепада температуры воздуха, иссушающего ветра, механического воздействия и т. п. В частности, спектры люминесценции семян подробно рассмотрены в работе [1]. Их главная особенность в том, что они обладают сверхширокополосными (СШП) свойствами, что связано с сильным электрон-фононным взаимодействием в центрах люминесценции [2].

Целью данной работы являлось сравнение диэлектрических свойств покровной ткани семян растений на стадиях возбуждения и испускания люминесценции. Данных по этим вопросам в научной литературе практически нет. Между тем, их решение будет способствовать более глубокому пониманию оптических и электронных свойств покровной ткани семян растений, что важно для их дальнейшего эффективного использования.

Экспериментальный анализ стабильности спектров по относительной ширине

Измерение спектров поглощения и люминесценции семян растений ржи, пшеницы, ячменя и т. п. проводили при комнатной температуре по методике, описанной ранее в работе [3].

В качестве примера на рис. 1. приведены спектральные кривые покровной ткани семени кукурузы.

Зиенко Станислав Иванович, профессор, д.т.н.
Беляков Михаил Владимирович, заведующий кафедрой,
к.т.н.

Малышкин Василий Викторович, ассистент.
Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
Филиал в г. Смоленске.

Россия, 214013, Смоленск, Энергетический проезд, 1.
Тел. +7(4812) 39-11-42. E-mail: bmw20100@mail.ru

Статья поступила в редакцию 20 декабря 2017 г.

© Зиенко С. И., Беляков М. В., Малышкин В. В., 2018



Рис. 1. Экспериментальные спектры возбуждения и испускания люминесценции покровной ткани семени кукурузы со шкалой энергии.

Спектры возбуждения и испускания люминесценции представлены фоннными крыльями (ФК). Узкий пик бесфононной линии (БФЛ), отвечающей за чисто электронный переход в примесном центре, практически полностью отсутствует. БФЛ проявляет себя в том, что ее положение совпадает с поглощением и люминесценцией. Она может быть определена по точке пересечения спектральных кривых (точка «а», рис. 1).

Спектры, изображенные на рис. 1, имеют четко выраженные сверху и снизу границы энергии, где верхние $E_{вв}$, $E_{лв}$ и нижние значения энергии $E_{вн}$, $E_{лн}$ для возбуждения и люминесценции соответственно. Численные значения данных параметров представлены в табл. 1. В таблице использованы дополнительные обозначения $\Delta E_{в} = E_{вв} - E_{вн}$; $\Delta E_{л} = E_{лв} - E_{лн}$ – ширина спектров возбуждения и люминесценции по их основанию.

Анализируя данные, представленные в табл. 1, можно сделать вывод о том, что энергетическая ширина спектра возбуждения примерно в полтора раза меньше ширины спектра люминесценции. Соответственно, энергия люминесценции (площадь, ограниченная спектральной кривой, рис. 1) больше энергии поглощения. Это как будто бы

расходится с положением Стокса. В действительности для расчета стоксова сдвига используют отсчет энергии относительно нулевого уровня, тогда как в рассматриваемом случае энергия отсчитывается от нижней границы соответствующего спектра.

Для сравнения спектров по стабильности введем понятие относительной ширины для поглощения:

$$\gamma_{п} = \frac{\Delta E_{п}}{E_{п}} \tag{1}$$

и люминесценции:

$$\gamma_{л} = \frac{\Delta E_{л}}{E_{л}}, \tag{2}$$

где $E_{п}$, $E_{л}$, $\Delta E_{п}$, $\Delta E_{л}$ – пиковые значения энергии и ширина спектров на их полувысоте для поглощения и люминесценции соответственно.

Экспериментальные исследования проведены для 20 образцов следующих культур: кукурузы, перца, пшеницы, козлятника. Соответствующие статистические параметры максимумов спектров возбуждения и люминесценции приведены в табл. 2 для покровной ткани кукурузы.

Таблица 1

Параметры граничных значений спектров возбуждения и испускания люминесценции покровной ткани кукурузы

Режим					
Возбуждение			Люминесценция		
$E_{вн}$, эВ	$E_{вв}$, эВ	$\Delta E_{в}$, эВ	$E_{лн}$, эВ	$E_{лв}$, эВ	$\Delta E_{л}$, эВ
2,952	3,492	0,540	2,254	3,024	0,770

Таблица 2

Показатели распределения пиков энергии возбуждения и люминесценции покровной ткани кукурузы

Параметры	Люминесценция	Возбуждение
Среднее значение, эВ	2,701	3,207
Среднеквадратическое отклонение, эВ	0,052	0,019
Минимум, эВ	2,599	3,179
Максимум, эВ	2,774	3,246
Количество, N	20	20
Коэффициент вариации, %	1,9	0,59

Для люминесценции и возбуждения характерно малое значение коэффициентов вариации 1,9 и 0,59 % соответственно, что свидетельствует о высокой степени однородности данных.

Детальное сравнение спектров возбуждения и люминесценции различных культур по их относительной ширине представлено в табл. 3.

Используя данные табл. 3, можно видеть, что среднее значение отклонения (из 20 экземпляров) $\Delta E_{л}/E_{л}$ у люминесценции в полтора – два раза больше, чем у возбуждения. Это явление не случайно и, как будет показано ниже, связано с особенностями электрон-фононного взаимодействия в различных частотных диапазонах.

Таблица 3

Показатели распределения относительной ширины спектров поглощения и люминесценции покровной ткани семян растений

Режим	Культура	Среднее значение, отн. ед.	Среднекв. отклонение, отн. ед.	Минимум, отн. ед.	Максимум, отн. ед.	Кол-во, N	Коэф-т вариации, %
Возбуждение	Козлятник	0,077	0,005	0,066	0,088	20	6,5
	Кукуруза	0,082	0,0121	0,068	0,117	20	14,7
	Перец	0,088	0,002	0,085	0,093	20	2,3
	Пшеница	0,102	0,007	0,092	0,119	20	6,8
Люминесценция	Козлятник	0,145	0,006	0,128	0,155	20	4,1
	Кукуруза	0,142	0,013	0,091	0,155	20	9,1
	Перец	0,143	0,009	0,130	0,159	20	6,3
	Пшеница	0,183	0,014	0,128	0,196	20	7,6

Другая особенность спектров возбуждения и люминесценции обнаруживается, если в соотношения (1) и (2) подставить известное соотношение $E = h\nu$, где ν – частота волны излучения. В этом случае уравнения (1) и (2) принимают вид:

$$\gamma_{п} = \frac{\Delta\nu_{п}}{\nu_{п}}, \quad \gamma_{л} = \frac{\Delta\nu_{л}}{\nu_{л}}.$$

В данной ситуации коэффициенты $\gamma_{п}$ и $\gamma_{л}$ имеют смысл относительной стабильности частоты. Ее обычно используют для сравнения генераторов в различных частотных диапазонах. В радиотехнических устройствах стабильность частоты находится в диапазоне $10^{-10} \dots 10^{-3}$. Сравнение этих данных с данными, приведенными в табл. 3, показывает, что излучение света на стадии поглощения и испускании люминесценции имеет очень низкую стабильность частоты, например, в лучшем случае для козлятника $\sim 7 \times 10^{-2}$.

Количественные показатели элементарных составляющих спектров

С целью получения более подробных сведений о физических свойствах спектров поглощения

и излучения люминесценции используем разложение их на элементарные составляющие. Для этого проводим Фурье-фильтрацию огибающих спектров (рис. 1), удаляем постоянную составляющую спектра, нормируем сигналы по амплитуде, равной единице. Частота среза фильтра в обоих случаях составляла $\sim 3,5$ Гц. Обработанные огибающие спектров содержат явно выраженные признаки компонентного состава [1].

Для разложения спектров люминесценции (возбуждения) на элементарные составляющие использовали аналитическую функцию Гаусса [4]:

$$W(E) = Ae^{-2,8 \left(\frac{E - E_{пик}}{\Delta E} \right)^2}, \quad (3)$$

где A – амплитуда кривой Гаусса, $E_{пик}$ – энергия, соответствующая максимуму спектра, E – текущее значение энергии, ΔE – ширина кривой Гаусса на ее полувысоте.

Для перехода от шкалы энергий к шкале частот принимаем за точку отсчета по оси абсцисс начальное значение энергии E_0 . В случае поглощения $E_0 = E_{вн}$ и люминесценции $E_0 = E_{лн}$ (рис. 1),

тогда текущее значение энергии E связано с энергией фотона $h\nu_{\text{кол}}$ соотношением:

$$E = E_0 + h\nu_{\text{кол}}, \quad (4)$$

где h – постоянная Планка, $\nu_{\text{кол}}$ – частота колебаний спектра поглощения (люминесценции).

Пиковое значение энергии $E_{\text{пик}} = E_0 + h\nu_{\text{пик}}$, где $\nu_{\text{пик}}$ частота, соответствующая максимуму спектра.

С учетом этих соотношений выражение (3) принимает вид:

$$W(E) = Ae^{-2,8 \left(\frac{h\nu_{\text{кол}} - h\nu_{\text{пик}}}{\Delta E} \right)^2}. \quad (5)$$

Для облегчения процесса перехода от одной шкалы к другой примем $h = 1$, $\nu_{\text{кол}} = f$, $\nu_{\text{пик}} = f_0$,

$\Delta E = \Delta f$, где f – условная частота в герцах, Δf – ширина частотного спектра на его полувывоте.

Уравнение кривой Гаусса в частотной области принимает вид:

$$W(f) = Ae^{-2,8 \left(\frac{f - f_0}{\Delta f} \right)^2}. \quad (6)$$

Энергия пика связана с пиковой частотой выражением:

$$E_{\text{пик}} = E_0 + f_0.$$

Для получения количественных параметров элементарных составляющих использовали программу Origin. На рис. 2 представлено разложение на три компоненты: основную и две боковые полосы.

Результаты обработки данных эксперимента приведены в табл. 4.

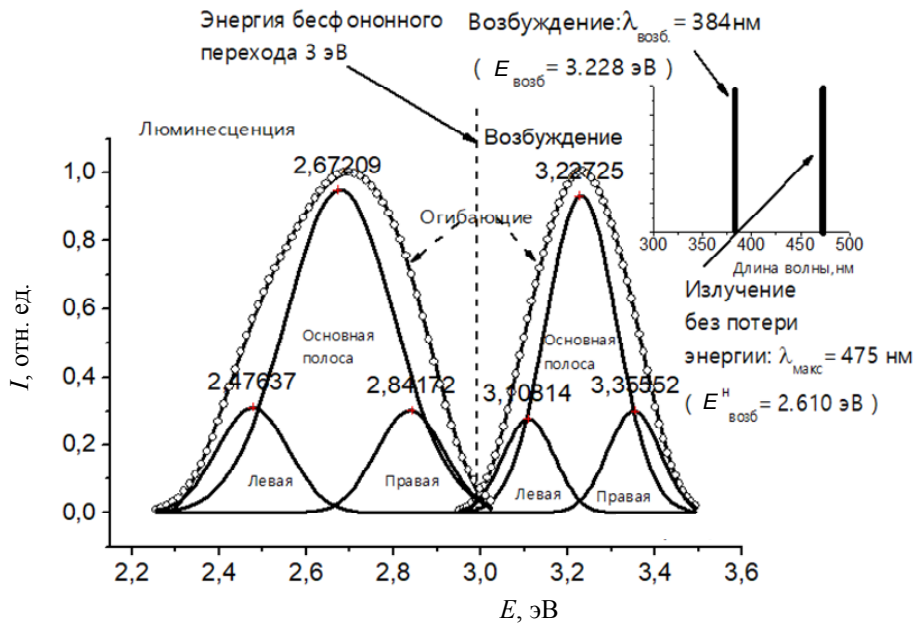


Рис. 2. Спектры поглощения и люминесценции покровной ткани семени кукурузы (кривые с белыми кружками) и их разложение на составляющие в форме симметричных кривых Гаусса. На вставке линии спектра возбуждения и излучения без потерь.

Весовые коэффициенты полос рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{C_{\text{п}}}{C_{\text{огиб}}}, \quad (7)$$

где $C_{\text{п}}$ – энергия полосы, $C_{\text{огиб}}$ – энергия огибающей спектра (площади, ограниченные соответствующими спектральными кривыми).

Основные полосы спектров, представленные на рис. 2, обусловлены чисто электронным переходом. Обе кривые (люминесценции и поглощения)

пересекаются в точке, в которой энергия равна энергии бесфонной линии $E_{\text{БФЛ}} \approx 3$ эВ. Среднее значение энергий $E_{\text{вн}}$ и $E_{\text{лн}}$ (см. рис. 1) составляет $E_{\text{ср}} = (3,024 + 2,952)/2 \approx 2,988$ эВ и с точностью до третьего знака совпадает с величиной $E_{\text{БФЛ}}$. Таким образом, на уровне $E_{\text{БФЛ}}$ спектры возбуждения и люминесценции обладают свойством симметрии. В то же время боковые полосы в точке, соответствующей $E_{\text{БФЛ}}$ между собой не пересекаются и, следовательно, к электронному переходу отношения не имеют. Их происхождение связано с колебательными свойствами примесной молекулы.

Таблица 4

Основные параметры спектральных составляющих возбуждения и испускания люминесценции семени кукурузы

Режим	Полоса	Энергия полосы, эВ	Пик (энергия, частота)		Ширина полосы, эВ	Показатель широполосности	Весовой коэффициент
			эВ	Гц			
Возбуждение	Правая	0,044	3,108	0,403	0,146	0,36	0,16
	Основная	0,188	3,227	0,274	0,192	0,70	0,69
	Левая	0,155	3,550	0,155	0,137	0,88	0,14
	Огибающая	0,273	3,236	0,284	0,274	0,96	1,0
Люминесценция	Правая	0,057	2,481	0,587	0,182	0,31	0,138
	Основная	0,295	2,672	0,417	0,237	0,69	0,70
	Левая	0,063	2,476	0,221	0,195	0,88	0,127
	Огибающая	0,416	2,698	0,443	0,430	0,97	1,0

Основные полосы представляют собой наибольший интерес. Это обусловлено тем, что пиковые значения энергии у них мало отличаются от пиковых значений исходных спектров; по величине весовых коэффициентов (~0,7) они заметно превосходят боковые полосы (табл. 4) и, самое главное, видно, что спектр основной полосы возбуждения проявляет фотоактивные свойства.

Важным параметром спектров в частотной области является показатель широполосности [1, 5]:

$$\mu = \frac{\Delta f}{f_0}. \quad (8)$$

Анализируя данные табл. 4, можно сказать, что сигналы поглощения и люминесценции имеют показатель широполосности в диапазоне $0,31 \leq \mu \leq 0,97$. Основные полосы поглощения и люминесценции имеют заметно отличающиеся друг от друга пиковые частоты (~0,274 и 0,417 Гц), но между тем обладают одинаковыми СШП свойствами. У них равные значения показателя $\mu = 0,7$.

Для количественной оценки параметров спектров по шкале энергии воспользуемся понятием добротности спектра Q . Ее величина равна отношению пикового значения энергии $E_{\text{п}}$ к ширине спектра $\Delta E_{\text{п}}$ на его полувысоте:

$$Q = \frac{E_{\text{п}}}{\Delta E_{\text{п}}}. \quad (9)$$

Добротность Q в колебательном контуре определяет уровень потерь: чем меньше $\Delta E_{\text{п}}$, тем

больше Q и меньше потери энергии. Так как спектры поглощения и люминесценции имеют форму широких фоновых крыльев, то величина Q может служить одним из параметров, характеризующих степень электрон-фононного взаимодействия на стадиях возбуждения и испускания люминесценции.

Параметры Q и μ имеют различный физический смысл. Добротность Q характеризует уровень потерь энергии, тогда как μ – степень нелинейности электрон-фононного взаимодействия в примесном центре.

Восстановление и анализ фазового спектра

Для работы с комплексными величинами вначале вычислим комплексную автокорреляционную функцию (АКФ) по формуле Винера–Хинчина [6]:

$$\dot{R}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} W(f) e^{-2\pi f \tau} df, \quad (10)$$

где τ – время задержки между оригиналом и копией светового сигнала.

В простейшем случае, когда $W(f)$ описывается функцией (6), решение уравнения (10) имеет вид [6]:

$$\dot{R}(\tau) = C e^{-a\tau^2 + j2\pi f_0 \tau}, \quad (11)$$

где

$$a = 3,5 \Delta f^2, \quad (12)$$

C – площадь ограниченная кривой Гаусса (3).

Вещественная часть АКФ имеет вид:

$$\text{Re}(\tau) = R(\tau) \cos(2\pi f_0 \tau), \quad (13)$$

где модуль АКФ

$$R(\tau) = R(0) e^{-a\tau^2}. \quad (14)$$

Здесь $R(0)$ начальное значение модуля при $\tau = 0$.

Комплексный спектр (восстановленный) находим по формуле прямого преобразования Фурье [7]:

$$\tilde{W}(f) = \int_{-\infty}^{\infty} \text{Re}(\tau) e^{j2\pi f_0 \tau} d\tau. \quad (15)$$

Функция $\tilde{W}(f)$ содержит вещественную и мнимую части:

$$\tilde{W}(f) = A(f) + jB(f), \quad (16)$$

$$A(f) = \text{Re} \tilde{W}(f), \quad (17)$$

$$B(f) = \text{Im} \tilde{W}(f). \quad (18)$$

Аналитическое решение (15) может быть получено только для вещественной части (17), тогда как для мнимой части (18) оно сводится к интегралу Дюсона, численное решение которого задается в виде табличных данных [8]. В связи с этим, решение (15) выполнено численным методом. Расчет проводился для основных полос спектров (см. рис. 2) с данными, приведенными в табл. 4. Для поглощения $\Delta f = 0,300$ Гц, $C = 0,188$ эВ, $f_0 = 0,274$ Гц, а для люминесценции $\Delta f = 0,300$ Гц, $C = 0,295$ эВ, $f_0 = 0,417$ Гц.

Прямое преобразование Фурье выполнено с использованием программы Origin в частотной области. Для удобства интерпретации экспериментальных данных осуществили переход от шкалы частоты к шкале энергии. Результаты расчета представлены на рис. 3.

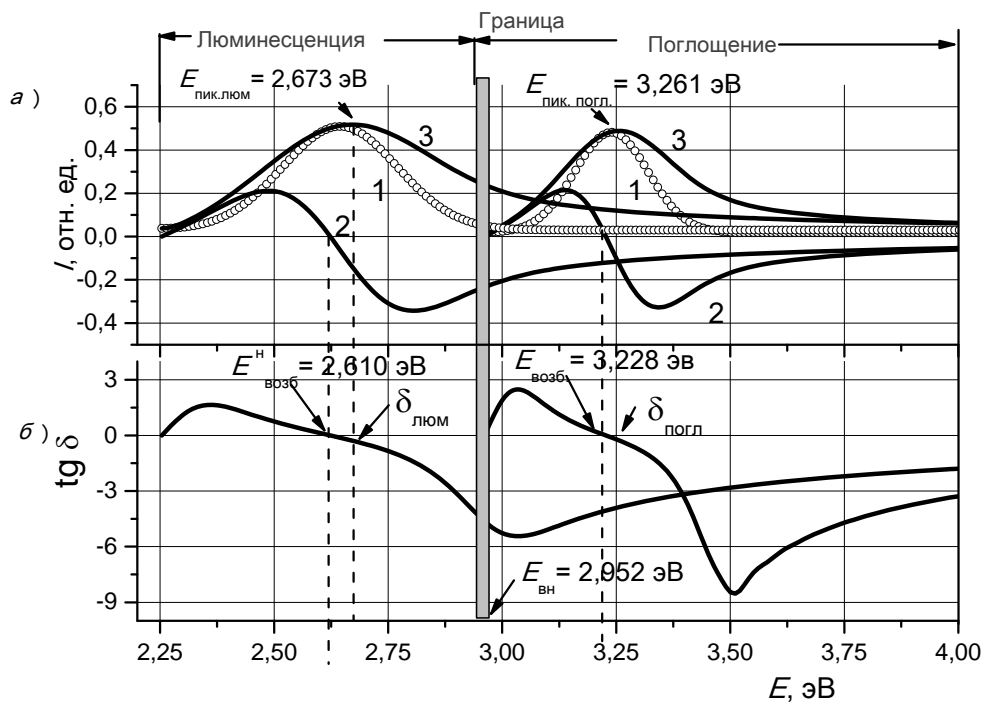


Рис. 3. Результаты расчета: а) – вещественные (кривая 1), мнимые (кривая 2) и модули (кривая 3) комплексных спектров поглощения и люминесценции семени кукурузы в зависимости от энергии; б) – зависимость тангенсов угла потерь от энергии.

На рис. 3 выделены два характерных участка, в один из которых попадает люминесценция, а в другой – поглощение. Граница участков проходит по ординате, расположенной по шкале энергии, равной энергии нижнего значения спектра поглощения $E_{\text{вн}} = 2,952$ эВ.

Отличительной особенностью графических зависимостей поглощения и люминесценции является наличие фазового сдвига между пиками мо-

дулей их спектров и точками пересечения кривых мнимых частей с осью абсцисс. Модули спектров отстают от их мнимых частей на угол $\delta_{\text{погл}}$ для поглощения и $\delta_{\text{люм}}$ – люминесценции (предполагается, что $\text{tg} \delta \approx \delta$ ввиду малости углов, см. рис. 3, б).

Для объяснения этого явления вначале рассмотрим этап поглощения света.

Более наглядную роль угла задержки можно увидеть при изображении амплитудно-фазовой

частотной характеристики (АФЧХ) спектра в полярной системе координат (рис. 4).

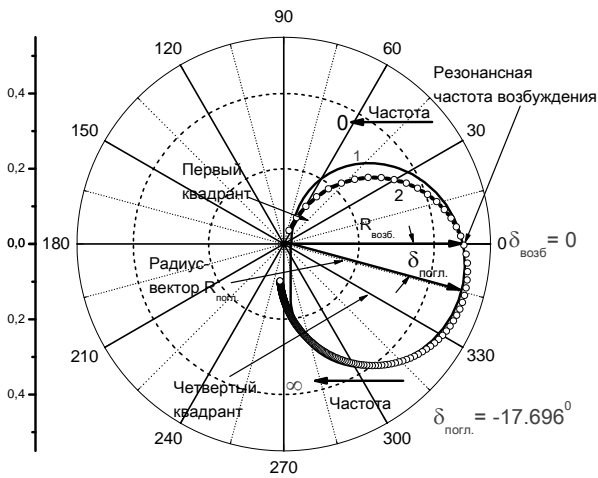


Рис. 4. Амплитудно-фазовые частотные характеристики поглощения кукурузы в полярной системе координат (кривая 1 – эксперимент, 2 – расчет).

Годограф АФЧХ имеет несимметричное расположение в полярной системе координат. Его центр тяжести расположен в IV квадранте, что объясняется тем, что радиус-вектор модуля спектра поглощения $R_{\text{погл}}$ сдвинут относительно оси симметрии $\delta_{\text{возб}} = 0$ на угол задержки, в данном случае $\delta_{\text{погл}} = -17,696^\circ$.

Угол задержки $\delta_{\text{погл}}$ является важной характеристикой комплексного спектра поглощения. Для объяснения его происхождения воспользуемся схемой замещения диэлектрика в виде простейшей параллельной RC-цепи (рис. 5, а) [9, 10]. Установим связь величины емкости конденсатора C и сопротивления R с параметрами среды поглощения.

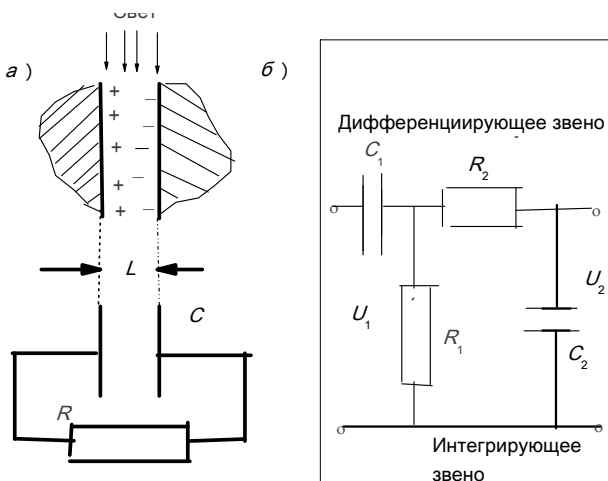


Рис. 5. Картина разделения зарядов примесного центра при возбуждении светом (а) и схема моделирующего полосового RC-фильтра (б).

Процесс возбуждения примесного центра поглощения сопровождается поляризацией упругого

электронного смещения. Этот вид поляризации связан со смещением электронной оболочки атомов относительно ядер и имеет место во всех без исключения диэлектриках. Разделение зарядов в среде поглощения можно отразить с помощью фиктивного конденсатора с емкостью $C = \epsilon\epsilon_0 S/L$, где ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды, S – площадь сечения, L – эквивалентное расстояние между разделенными зарядами (рис. 5, а). Поляризация обладает упругими свойствами (как бы упругая деформация), для нее характерна только емкостная составляющая заряда и отсутствие потерь энергии. Потери энергии в поглощающей среде обусловлены сильным электрон-фононным взаимодействием. При переходе электрона из верхнего возбужденного состояния в нижнее стабильное состояние часть энергии преобразуется в оптическое излучение, а другая – в безызлучательное (тепловое) рассеяние энергии. Из этого следует, что сопротивление R является фиктивным омическим сопротивлением, отражающим потери энергии в среде. Сопротивление участка материала поглощающей среды длиной L находится в виде $R = L/\sigma S$, где σ – удельная проводимость материала. Постоянная времени RC-цепи, изображенной на рис. 5, а, с учетом записанных выше соотношений, составляет величину:

$$\tau_m = \epsilon\epsilon_0/\sigma. \tag{19}$$

Время τ_m – диэлектрическое или максвелловское время релаксации [11, 12]. Время τ_m показывает, насколько быстро восстанавливается нейтральность в диэлектрике после внезапного ее нарушения.

Отношение активной и мнимой частей цепочки RC (рис. 5, а) дает величину тангенса угла потерь: $\text{tg } \delta = \omega CR$, так как $CR = \tau_m$, то справедливо соотношение:

$$\text{tg } \delta_{\text{погл}} = \omega\tau_m, \tag{20}$$

где $\omega = 2\pi f$, причем f – частота, на которой примесная молекула поглощает энергию от внешнего источника излучения.

Следовательно, угол задержки $\delta_{\text{погл}}$ представляет собой максвелловское время релаксации, выраженное в угловых градусах.

Таким образом, можно выделить два характерных режима поглощения света.

1. Режим диэлектрической релаксации, который протекает в течение времени $t < \tau_m$ ($\delta < \delta_{\text{погл}}$). В этой ситуации диэлектрик представляет собой «пустой» конденсатор, так как поляризация отсутствует. Добротность среды ($Q = 1/\text{tg } \delta$) при $\delta \rightarrow 0$

стремится к бесконечности, что означает резонансное возбуждение электрона. В оптике такой случай связывают с аномальным поглощением и аномальной дисперсией света, в результате чего коэффициент преломления среды спадает до единицы.

Энергия перехода электрона из нормального состояния в возбужденное $E_{\text{возб}}$ связана с длиной волны возбуждающего света соотношением:

$$\lambda_{\text{возб}} = \frac{hV_c}{E_{\text{возб}}}, \quad (21)$$

где V_c – скорость света в свободном пространстве. Из этого следует, что спектр возбуждения люминесценции представляет собой монохроматическую линию (вставка на рис. 2), причем ее формирование происходит в условиях отсутствия рассеяния энергии в поглощающей среде.

2. Режим омической релаксации наблюдается при $t \geq \tau_m$ ($\delta \geq \delta_{\text{полг}}$). Здесь диэлектрик представляет собой конденсатор, заполненный материалом поляризованной среды. Сопротивление R обладает омическими свойствами (рис. 5, а). Этому режиму поглощения света соответствуют участки АФЧХ (рис. 4) за пределами угла δ .

Годограф АФЧХ, расположенный в I квадранте полярной системы координат, обладает свойствами реального дифференцирующего звена. В линейном приближении дифференциальное звено описывает полуокружность при изменении частоты от 0 до ∞ . Годограф АФЧХ, расположенный в IV комплексной плоскости, обладает свойствами апериодического (интегрирующего) звена. В линейном приближении АФЧХ имеет форму полуокружности при изменении частоты от 0 до ∞ [13].

Для моделирования экспериментального годографа АФЧХ (кривая 1, рис. 4) использовали схему полосового RC-фильтра, приведенную на рис. 5, б. Она состоит из последовательно включенных дифференцирующего звена с постоянной времени $\tau_1 = R_1C_1$ и интегрирующего звена с $\tau_2 = R_2C_2$. Для устранения влияния интегрирующего звена на дифференцирующую цепь полагали $R_1 \ll R_2$, при этом допускали, что постоянные времени звеньев равны по величине, т. е. $\tau_1 = \tau_2 = \tau_c$. Комплексные коэффициенты передачи дифференцирующего \dot{K}_1 и интегрирующего \dot{K}_2 звеньев описываются соотношениями $\dot{K}_1 = j\omega\tau_c/(1 + j\omega\tau_c)$, $\dot{K}_2 = 1/(1 + j\omega\tau_c)$. Полный коэффициент передачи полосового фильтра: $\dot{K} = \dot{K}_1\dot{K}_2 = K_1K_2e^{i\varphi_1 - i\varphi_2}$, где φ_1 и φ_2 – фазовые сдвиги дифференцирующей и интегрирующей цепей, K_1 и K_2 – модули комплексных коэффициен-

тов передачи звеньев. На частоте среза дифференцирующего и интегрирующего звеньев коэффициенты передачи $K_1 = 1/\sqrt{2}$ и $K_2 = 1/\sqrt{2}$, вследствие чего модуль $|\dot{K}| = K_1K_2 = 1/2$.

Рассмотренный фильтр имеет амплитуду АФЧХ на частоте резонанса $\omega_0 = 1/\tau_c$, равной 0,5. По этой величине радиус–вектор АФЧХ совпадает с экспериментальным значением радиус-вектора (рис. 4). При численном построении годографа АФЧХ полосового фильтра учитывали угол задержки $\delta_{\text{полг}} = -17,7^\circ$, для чего к разности $\varphi_1 - \varphi_2$ добавляли угол $\delta_{\text{полг}}$.

Результаты расчета представляют годограф, обозначенный цифрой 2. Проводя сопоставление результатов расчета и эксперимента, получили их хорошее совпадение в области средних частот, а отклонения между ними наблюдается в области нижних и верхних частот.

Предложенная аналогия в виде простейшей электрической цепи (рис. 5, б) позволяет более адекватно оценить физическое содержание процессов поглощения и люминесценции света, и, в частности, объясняет низкую относительную ширину спектров поглощения и люминесценции. В электронике RC-фильтры, по сравнению с LC-фильтрами, имеют низкую стабильность частоты квазирезонанса, обусловленную низкой добротностью RC-цепей, но этот недостаток компенсируется малыми габаритами и массой фильтра.

Электрон после возбуждения переходит с верхнего энергетического уровня $E_{\text{возб}}$ на нижний – возбужденный уровень $E_{\text{возб}}^H$ (минимум потенциальной кривой энергии возбужденного состояния примесного центра). Величина $E_{\text{возб}}^H$ характеризует энергию, накопленную примесным центром.

Процессы поглощения и люминесценции разделены во времени промежуточными процессами, поэтому $E_{\text{возб}}^H$ представляет собой начальную энергию возбужденного примесного центра на этапе люминесценции.

Процесс люминесценции, по аналогии с возбуждением, имеет квантовый характер и резонансную частоту излучения на длине волны (вставка, рис. 2):

$$\lambda_{\text{люм}} = \frac{hV_c}{E_{\text{возб}}^H}. \quad (22)$$

В режиме омической релаксации запасенная энергия расходуется на люминесцентное излучение и тепловые потери. Максимум испускания света сдвинут относительно резонансного излучения на угол задержки $\delta_{\text{люм}}$. Величина $\delta_{\text{люм}}$ по

аналогии с (20) связана с максвелловским временем релаксации τ_m соотношением:

$$\text{tg } \delta_{\text{люм}} = \omega \tau_m, \quad (23)$$

где $\omega = 2\pi f$, f – частота, на которой происходит излучение центра свечения примесной молекулы.

АФЧХ люминесценции практически полностью совпадают с экспериментальными и теоретическими результатами (кривые 1 и 2, рис. 4). Угол задержки $\delta_{\text{люм}} = -16,384^\circ$ и мало отличается от угла $\delta_{\text{погл}} = -17,696^\circ$. По этим причинам графическое изображение АФЧХ люминесценции здесь не представлено.

Для объяснения этого явления был выполнен анализ соотношений (15)–(18). Установлено, что для элементарного спектра в форме кривой Гаусса угол задержки δ линейно зависит от показателя широкополосности спектра:

$$\delta \approx -0,45\mu, \quad (24)$$

где δ – угол задержки в радианах.

Для основных полос поглощения и люминесценции, как следует из табл. 4, показатели широкополосности равны 0,7 и 0,69 соответственно. Таким образом, $\delta_{\text{погл}} \approx \delta_{\text{люм}}$, и, следовательно, колебательные процессы, проявляющиеся в спектрах поглощения и испускания люминесценции, сходны.

Были исследованы спектры семян растений различного происхождения. По экспериментальным данным с помощью построения годографа АФЧХ вычислены значения углов максвелловской релаксации. Их значения представлены в табл. 5.

С целью сравнения полученных результатов с другими данными, выполнен расчет угла задержки люминесценции для обработанных алмазов [14]. Параметры двух обработанных образцов (т. е. бриллиантов) представлены в табл. 6.

Таблица 5

Значения угла максвелловской релаксации для семян растений различного происхождения

Режим	Угол δ				
	Рожь	Пшеница	Ячмень	Козлятник	Кукуруза
Поглощение	-19,2	-17,3	-18,8	-15,0	-17,7
Люминесценция	-20,3	-17,1	-13,3	-13,9	-16,3

Таблица 6

Параметры обработанных алмазов в частотной области

Образец	Энергия основной полосы, эВ	Пиковая частота, Гц	Ширина полосы Δf , Гц	Амплитуда, отн. ед.	μ	$\delta_{\text{люм}}$, град.
<i>P</i>	0,260	0,294	0,267	0,99	0,91	-16,54
<i>B</i>	0,232	0,539	0,223	0,98	0,41	-8,84

В табл. 6 использованы следующие обозначения для обработанных алмазов:

P – бриллиант КР – 57, 9 – 318, 0,45 кар. – коричневый оттенок;

B – бриллиант КР – 57, 1/6, 0,36 кар. – бесцветный, с видимым голубоватым оттенком.

Как видно из табл. 6, «цветной» бриллиант (позиция *P*) имеет большую величину μ и $\delta_{\text{люм}}$ по сравнению с бесцветным образцом (позиция *B*). Полученные результаты согласуются с соотношением (24).

Из сопоставления данных табл. 5 и 6 можно видеть, что заметное отличие от других образцов по величине δ имеет бесцветный алмаз (позиция *B*, табл. 6). Особенностью этого алмаза является низкая концентрация посторонних примесей.

Определение показателя преломления среды

Для получения дополнительной информации о свойствах среды поглощения и люминесценции

воспользуемся моделью конфигурационных кривых Франка–Кондона для СШП спектров (рис. 6).

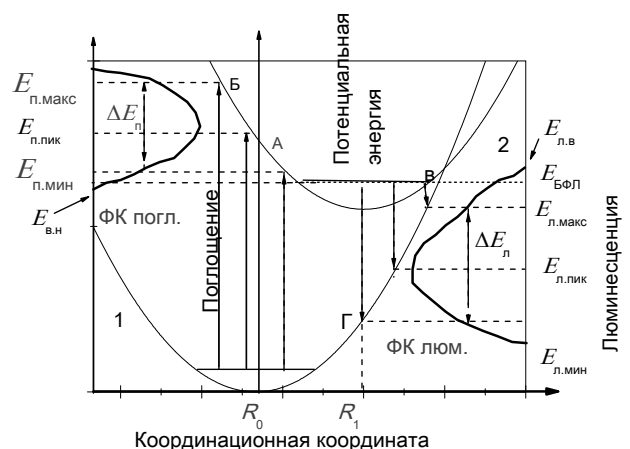


Рис. 6. Диаграмма энергетических уровней примесной молекулы в модели конфигурационных кривых Франка–Кондона; 1 – основное, 2 – возбужденное состояние молекулы.

На рис. 6 кривым 1 и 2 соответствуют энергетические уровни примесного центра в основном и возбужденном состояниях [15]. Конфигурационные координаты R_0 и R_1 совпадают с минимумами потенциальной энергии нормального и возбужденного состояния примесного центра. Здесь же показана широкая полоса поглощения и ее фононное крыло (ФК_{погл}). Одновременно показан процесс образования фононного крыла люминесценции (ФК_{люм}). ФК_{погл} начинается с уровня $E_{вн}$ по оси ординат вверх, а ФК_{люм} – с уровня $E_{лв}$ по оси ординат вниз. Их положение на энергетической диаграмме (в данном случае для кукурузы) практически совпадают с энергией бесфононного перехода электрона $E_{БФЛ}$.

Для ФК_{погл} приняты следующие обозначения: $E_{п\ мин}$ и $E_{п\ макс}$ – минимальные и максимальные значения энергии ФК_{погл} на его полувысоте, $\Delta E_{п}$ – ширина спектральной кривой. Так как ФК_{погл} имеет форму кривой Гаусса, то всегда выполняется условие $E_{п\ пик} = (E_{п\ мин} + E_{п\ макс})/2$. Аналогичные соотношения имеют место и при описании ФК_{люм}. С целью упрощения анализа примем допущение, что энергия пика $E_{п\ пик}$ по величине совпадает с энергией возбуждения $E_{возб}$ (рис. 2 и 3), так как их значения отличаются после второго знака после запятой. Аналогично, для люминесценции $E_{возб}^н = E_{л\ пик}$. В таком случае соотношения (21) и (22) записываются в следующем виде:

$$\lambda_{возб} = \frac{hV_c}{E_{п\ пик}}, \quad (25)$$

$$\lambda_{люм} = \frac{hV_c}{E_{л\ пик}}. \quad (26)$$

Изменение энергии поглощения от $E_{п\ мин}$ до $E_{п\ макс}$ сопровождается переходом системы из возбужденного состояния А в положение Б, что соответствует кванту энергии $h\nu_{погл}$. Таким образом, на полувысоте фононного крыла

$$\Delta E_{п} = h\nu_{погл}. \quad (27)$$

Аналогично, ширина спектральной кривой люминесценции $\Delta E_{люм}$ равна энергии кванта $h\nu_{люм}$, величина которого равна разности между энергетическими уровнями В и Г (рис. 6):

$$\Delta E_{л} = h\nu_{люм}. \quad (28)$$

Скорость света в веществе V'_c равна произведению длины волны на частоту колебаний. Для поглощения справедливо выражение:

$$V'_c = \lambda_{возб} \nu_{погл}, \quad (29)$$

где для узкополосного сигнала можем записать соотношение:

$$V'_c = V_c/n. \quad (30)$$

Из решения уравнений (25), (26), (28), (29) находим для поглощения соотношение, устанавливающее связь между максимумом фононного крыла и шириной на его полувысоте:

$$Q_{п} = \frac{E_{п\ пик}}{\Delta E_{п}} = n_{п}. \quad (31)$$

Аналогично, для люминесценции записываем выражения:

$$Q_{л} = \frac{E_{л\ пик}}{\Delta E_{л}} = n_{л}, \quad (32)$$

где $Q_{п}$ и $Q_{л}$ – добротность, $n_{п}$, $n_{л}$ – коэффициенты преломления среды на этапах поглощения и люминесценции соответственно.

Соотношения (31 и 32) позволяют по экспериментальным спектрам со шкалой энергии определить показатель преломления среды, в которой происходит возбуждение и испускание люминесценции.

Результаты исследования основной полосы поглощения и люминесценции для семян некоторых типов растений приведены в табл. 7.

Таблица 7

Значения показателя преломления среды при поглощении и люминесценции света для основной полосы

Режим	Показатель преломления				
	Рожь	Пшеница	Ячмень	Козлятник	Кукуруза
Поглощение	11,1	11,6	9,4	13,9	16,8
Люминесценция	9,6	10,2	8,5	9,9	9,3

В случае поглощения показатель преломления принимает значения от 9,4 до 16,8 и люминесценции от 8,5 до 10,2. Особенностью является то, что показатель преломления при поглощении всегда

превышает показатель преломления при люминесценции. Физически это можно объяснить тем, что согласно диаграмме Франка-Кондона (рис. 6), поглощение света всегда происходит при более вы-

соком уровне энергии (или частоты $\nu = E/h$). В случае нормальной дисперсии большему значению частоты, как известно, соответствует большая величина показателя преломления. Этим, в частности, можно объяснить разные свойства в объеме среды, которые проявляются при возбуждении и испускания люминесценции.

Заключение

В работе обнаружено существование фазового сдвига δ_m на пиковой частоте между модулем и мнимой частями комплексного спектра. Величина δ_m определяется временем максвелловской релаксации. Для семян растений $\delta_m \approx -15 \dots -20^\circ$, у природных алмазов $\delta_m \approx -8 \dots -16^\circ$. На этом этапе происходит резонансное возбуждение центра люминесценции. Процесс рассеяния накопленной энергии происходит в условиях омической релаксации. Свойства среды описываются полосовым RC -фильтром, состоящим из последовательно включенных дифференцирующего и интегрирующего RC -звеньев.

Математическим путем по амплитудной характеристике, измеренной экспериментально, получен комплексный спектр. Установлено, что между модулем и мнимой частью спектра всегда существует фазовый сдвиг, величина которого определяется временем диэлектрической релаксации. Для этапа омической релаксации предложена электрическая схема замещения в форме полосового RC -фильтра.

Предложен способ определения показателя преломления света в среде на этапах поглощения и испускания люминесценции.

Установлено, что АФЧХ поглощения, построенные по данным эксперимента и результатам теории, хорошо согласуются в рабочем диапазоне частот. Подобными свойствами также обладает процесс люминесценции.

Показано, что низкая относительная стабильность частоты вторичного излучения семян расте-

ний, которая в лучшем случае у козлятника составляет $\sim 7\%$, связана со свойствами полосового RC -фильтра. В электронике RC -фильтры по стабильности частоты заметно уступают LC -фильтрам. В то же время, по сравнению с ними, они обладают существенным достоинством, которое заключается в малых габаритах и массе.

Величина показателя преломления n среды при поглощении и испускания люминесценции равна добротности спектра по шкале энергии. Для семян растений n при поглощении равно ~ 12 , а при люминесценции ~ 9 , что позволяет объяснить разные величины относительной ширины их спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зиенко С. И., Беляков М. В., Малышкин В. В. // Научные технологии. 2017. № 8. С. 40.
2. Осадько И. С. Селективная спектроскопия одиночных молекул. – М.: Физматлит, 2000.
3. Беляков М. В. // Естественные и технические науки. 2015. № 11. С. 521.
4. Пихтин А. Н. Квантовая и оптическая электроника. – М.: Абрис, 2012.
5. Зиенко С. И., Слабковский Д. С. // Естественные и технические науки. 2014. № 9/10. С. 202.
6. Зельдович Я. Б., Мьшкис А. Л. Элементы прикладной математики. – М.: Наука, 1972.
7. Гоноровский И. С. Радиотехнические цепи и сигналы. – М.: Радио и связь, 1986.
8. Функция Доусона. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Dawson_function (дата обращения: 8.03.2017).
9. Пожела Ю. К. Плазма и токовые неустойчивости в полупроводниках. – М.: Наука, 1977.
10. Зиенко С. И. // Радиотехника. 1989. № 9. С. 24.
11. Мирдель Г. Электрофизика. – М.: Наука, 1972.
12. Шалимова К. В. Физика полупроводников. – М.: Энергия, 1977.
13. Зернов Н. В., Карпов В. Г. Теория радиотехнических цепей. – М.: Энергия, 1972.
14. Зиенко С. И., Слабковский Д. С. // Вестник МЭИ. 2015. № 5. С. 90.
15. Пестряков Е. В., Маслов В. А., Петров В. В., Волков А. Г. / Труды VI Всероссийской школы – семинара (Иркутск, 13–18 ноября 2000 г.). С. 234.

Comparative analysis of the dielectric properties of the plant seeds integumentary tissues at the stages of excitation and emission of luminescence

S. I. Zienko, M. V. Beljakov, and V. V. Malyshkin

National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Branch in Smolensk
1 Energeticheskii proezd, Smolensk, 214013, Russia
E-mail: bmw20100@mail.ru

Received December 20, 2017

Consideration is given to the comparative analysis of the dielectric properties of the material covering tissue of seeds at the stages of excitation and emission of luminescence. Investigated are maize, wheat, barley, pepper and galega. It has been experimentally established that the luminescence excitation and emission spectra are relatively stable in their relative width, which at best for galega is about 0.077. It was obtained that the existence of the angle of delay between the module and the imaginary parts of the complex spectrum on the peak frequency is determined by the Maxwell relaxation time. An electrical circuit of a strip RC filter is proposed that reflects the properties of the medium during the stages of excitation and emission of luminescence. It is shown the possibility of determining the refractive index of the medium in a magnitude quality factor of the spectrum by the energy scale. The experimental data was processed using the mathematical package such as the Microcal Origin (the 7-th version).

Keywords: angle of delay of Maxwell relaxation, RC strip filter, quality factor, broadband signal index, refractive index, medium.

REFERENCES

1. S. I. Zienko, M. V. Belyakov, and V. V. Malyshkin, *Naukoemkie Tehnologii*, No. 8, 40 (2017).
2. I. S. Osadko, *Selective Spectroscopy of a Single Molecule* (Fizmatlit, Moscow, 2000) [in Russian].
3. M. V. Belyakov, *Estestvennyie i Tehnicheskie Nauki*, No. 11, 521 (2015).
4. A. N. Pikhtin, *Quantum and Optical Electronics* (Abris, Moscow, 2012) [in Russian].
5. S. I. Zienko and D. S. Slabkovskiy, *Estestvennyie i Tehnicheskie Nauki*, No. 9/10, 202 (2014).
6. Ya. B. Zeldovich and A. L. Myshkis, *Elements of Applied Mathematics* (Nauka, Moscow, 1972) [in Russian].
7. I. S. Gonorovskiy, *Radiotechnical Circuitries and Signals* (Radio i Svyaz, Moscow, 1986) [in Russian].
8. *Dawson Function*, https://en.wikipedia.org/wiki/Dawson_function.
9. Yu. K. Pozhela, *Plasma and Current Instabilities in Semiconductors* (Nauka, Moscow, 1977) [in Russian].
10. S. I. Zienko, *Radiotekhnika*, No. 9, 24 (1989).
11. G. Mirdel, *Electrophysics* (Nauka, Moscow, 1972).
12. K. V. Shalimova, *Physics of Semiconductors* (Energiya, Moscow, 1977) [in Russian].
13. N. V. Zernov and V. G. Karpov, *Theory of Radiotechnical Circuitries* (Energiya, Moscow, 1972) [in Russian].
14. S. I. Zienko and D. S. Slabkovskiy, *Vestnik MEI*, No. 5, 90 (2015).
15. E. V. Pestryakov, V. A. Maslov, V. V. Petrov, and A. G. Volkov, in *Proc. VI All-Russian School-Seminar* (Irkutsk, 2000), p. 234.