

Исследование спектров люминесценции покровной ткани семян растений*С. И. Зиенко, М. В. Беляков, В. В. Малышкин*

Статья посвящена исследованию электронных свойств материала покровной ткани семян растений: ржи, пшеницы, ячменя и козлятника при комнатной температуре. Обнаружено существование в покровной ткани семян растений в состоянии покоя селективных фотоактивных центров поглощения света на длинах волн для ржи ~ 424 нм, пшеницы ~ 423 нм, ячменя ~ 444 нм и козлятника ~ 461 нм, что соответствует синей части света. По спектру диффузного отражения поверхности семян растений определяли спектральный ход и форму кривой поглощения. Для описания хода изменения коэффициента поглощения использовали уравнение Кубелки и Мунка. В результате по краю оптического поглощения рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны, которая в зависимости от типа семени изменяется от ~ 3 до $\sim 3,4$ эВ. Из чего можно заключить, что материал покровной ткани семян растений проявляет свойства широкозонного полупроводника.

Ключевые слова: покровная ткань растений, спектр возбуждения, селективная фотоактивность семян, криптохром, оптическая ширина запрещенной зоны.

Введение

Семена растений являются «живыми организмами», находящимися в состоянии покоя. Покровная ткань семян растений проявляет свойство твердого тела и предназначена для защиты зерна от внешних воздействий, её можно рассматривать как мембрану, регулирующую процесс газо-водообмена между внутренней частью семени и внешней средой.

Комплексное исследование свойств сигналов люминесценции семян растений приведено в работе [1].

Целью данной работы является исследование электронных свойств покровной ткани семян таких культур как рожь, пшеница, ячмень, козлятник и кукуруза. Данный вопрос в литературе практически не рассматривается. Решение этой задачи полезно как с точки зрения фундаментальной науки, так и с позиции практического применения при разработке новых методов и средств неразрушающего контроля качества семян культурных растений.

Постановка работы

Исследование поглощения света выполнено в области края собственного оптического поглощения и на длине волны возбуждения люминесценции.

Поставлена задача рассмотрения покровной ткани семян растений с позиции фотоприемника в синей части видимого света. Для этого находили длину волны возбуждения люминесценции, тип оптического перехода электрона, оптическую ширину запрещенной зоны.

Для расчета оптических переходов электронов в материале поверхности семян растений использовали понятие запрещенной зоны, применяемое в классических неорганических полупроводниках (Ge, Si, алмаз и т. п.) [2].

Спектры возбуждения семян растений

Измерение спектров возбуждения и испускания люминесценции проводили при комнатной температуре с помощью спектрофлуориметра «Флюорат-02-Панорама» по методике, описанной в работе [3]. Пример спектров возбуждения и испускания люминесценции для семян ржи представлен на рис. 1. Огибающие спектров возбуждения $W_b(h\nu)$ и испускания $W_l(h\nu)$ проходили стандартную процедуру сглаживания, спектрального вычитания постоянной составляющей из исходного спектра, нормирования по амплитуде, равной единице.

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, г. Смоленск, Энергетический проезд, 1.
Тел. +7(4812) 64-46-46. E-mail: bmw20100@mail.ru

Статья поступила в редакцию 22 ноября 2017 г.

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

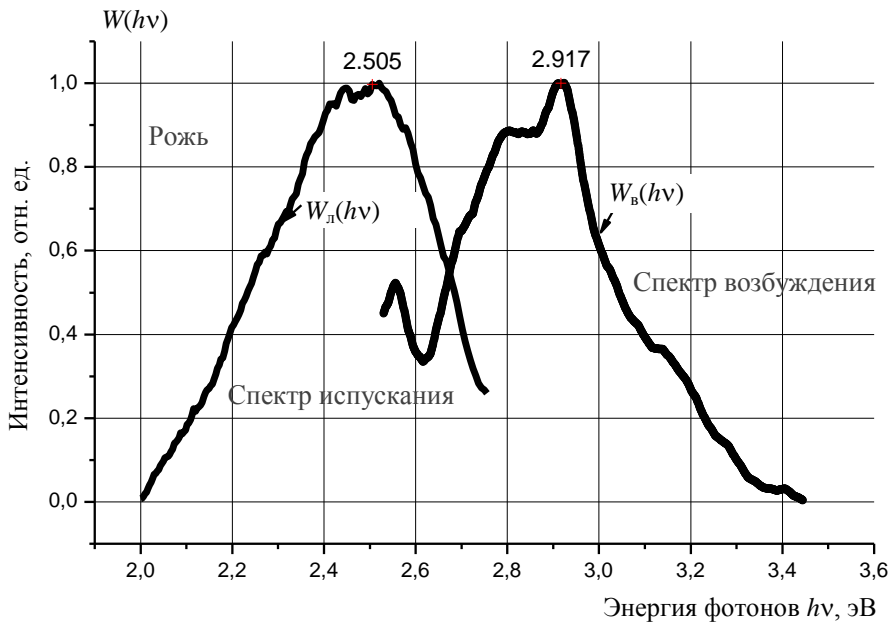


Рис. 1. Спектры возбуждения и испускания люминесценции покровной ткани семени ржи.

Фотолюминесценцию обычно связывают с поглощением светового кванта и последующим излучением другого светового кванта, соответствующего оптическому переходу между реальными электронными уровнями системы. Такой переход сопровождается стоксовыми потерями поглощенной энергии, в результате чего максимум испускания, по сравнению со спектром возбуждения, сдвинут в область меньших значений энергии фотона (~2,5 эВ для испускания и ~2,9 эВ для возбуждения, рис. 1).

Для определения степени однородности распределения максимума фотоактивной полосы возбуждения люминесценции по числу одноименных образцов использовали семена в следующих количествах: рожь – 19, пшеница – 20, ячмень – 8, козлятник – 19 образцов. Расчетно-экспериментальным путем получили огибающие спектров возбуждения, провели процедуру сглаживания.

Гистограмма распределения образцов семян по максимуму длины волны возбуждения люминесценции приведена на рис. 2.

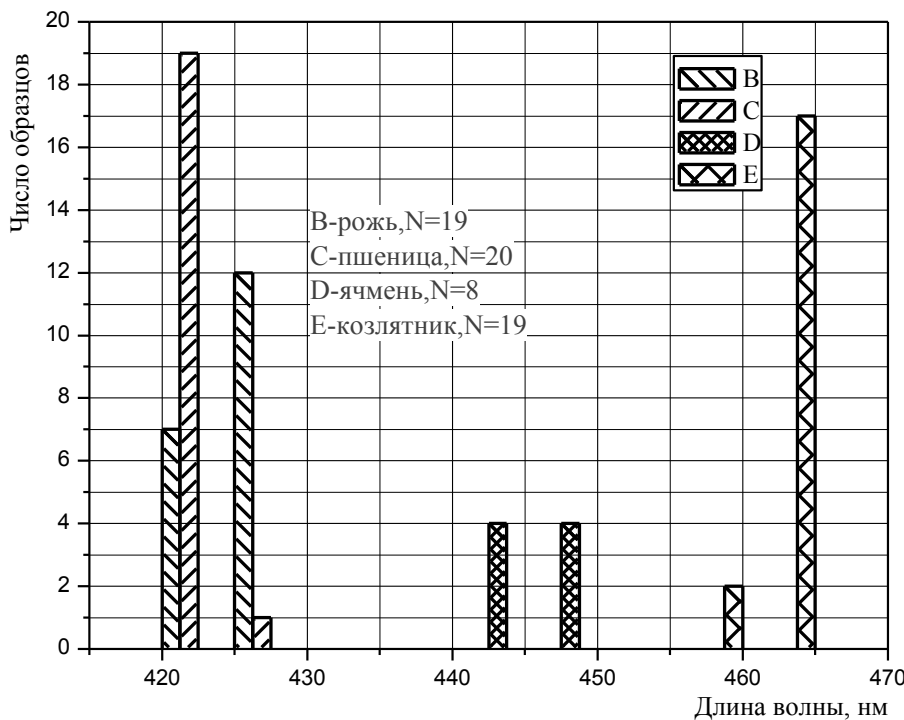


Рис. 2. Распределение числа образцов семян растений по максимуму длины волны возбуждения люминесценции.

Ось абсцисс на рис. 2 разбита на десять интервалов с шагом, равным 5 нм. Показатели гистограммы поясняют результаты статистической обработки данных, представленных в табл. 1.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой степени однородности среднего значения максимума длины волны фотоактивного возбуж-

дения люминесценции и составляет для ржи ~424 нм, для пшеницы ~423 нм, ячменя ~444 нм, козлятника ~461 нм.

Анализируя данные, приведенные в табл. 1, получили, что покровная ткань семян растений поглощает свет в диапазоне длин волн ~425...460 нм, что соответствует синей части света.

Таблица 1

Статистические показатели образцов семян растений по максимуму фотоактивной полосы возбуждения люминесценции

Статистический показатель	Культура			
	Рожь	Пшеница	Ячмень	Козлятник
Выборочное среднее, $\lambda_{\text{макс}}$, нм	424,79	423,05	444,00	461,11
Среднеквадр. отклонение, нм	0,85	0,89	2,00	1,15
Минимальное значение, нм	423	422	441	459
Максимальное значение, нм	426	426	446	463
Диапазон, нм	3	4	5	4
Кол-во, шт, N	19	20	8	19

Каждый образец имеет собственную длину волны поглощения, отклонение которой от средневывборочного значения не превышает 1 %.

Поглощение света растений происходит благодаря фоторецепторам. Фоторецепторы синего цвета называются криптохромами [4]. Функции хромофоров у криптохром выполняют флавины (ФАД, ФМН). Они реагируют на свет в диапазоне 400... 500 нм. Последнее согласуется с приведенными выше экспериментальными данными. Максимум поглощения света ячменя (табл. 1, 444 нм), практически полностью совпадает со спектром поглощения рибофлавина (витамина В2), который равен ~445 нм. Из этого можно заключить, что центрами люминесценции покровной ткани семян растений являются молекулы хромофоров, составляющие основу криптохром.

Исследование электронных переходов в области края собственного поглощения

Для изучения свойств поверхности принципиально важное значение имеет частотная характеристика коэффициента поглощения глубинной части покровной ткани семян растений. В связи с особенностью конфигурации покровной ткани (она является частью объема семени, хотя и обладает другими физическими свойствами) его невозможно измерить прямым методом.

Сущность исследования электронных свойств поверхности семян растений основана на анализе спектров отраженного излучения, возникающего на поверхности при облучении ее светом. Для регистрации отраженного излучения семени, помещенного в кювету измерительного прибора

(Флюорат-02-Панорама), используют геометрию «на отражение». Отраженное излучение собирают под углом 90° к направлению возбуждающего луча.

По сути, измеренный спектр возбуждения люминесценции, представленный на рис. 1, описывает спектр диффузно-отраженного света от поверхности семени растения.

По спектру диффузного отражения образца можно определить спектральный ход и форму кривой поглощения света. В 1930-е гг. Пауль Кубелка и Франц Мунк предложили уравнение, описывающее поглощение и пропускание света образцами в зависимости от соотношения коэффициентов поглощения и рассеяния k/s [5]. Данная теория является достаточно адекватной, так как дает простое аналитическое описание и хорошие результаты [6].

Уравнение, предложенное Кубелкой и Мунком, имеет вид:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s}, \tag{1}$$

где R_{∞} – коэффициент диффузного отражения излучения от бесконечно толстого слоя (глубинный режим), т. е. предполагается, что первичное излучение света полностью поглощается в глубинной части поверхности семени растения; k и s – коэффициенты поглощения и рассеяния света единичной толщины. Полагаем, что коэффициент рассеяния s не зависит от длины волны излучения.

Примем, что в соотношении k/s от длины волны излучения зависит только коэффициент поглощения k , обозначим $k/s = \alpha$, и назовем α относительным показателем поглощения.

Запишем функцию Кубелки и Мунка в следующем виде:

$$f(R_\infty) = -\ln W_B(h\nu) = \alpha, \quad (2)$$

где $W_B(h\nu)$ – функция спектра возбуждения (рис. 1), нормированная на единицу.

При таком допущении спектральная функция $W_B(h\nu) \sim e^{-\alpha}$ отражает известный бугеровский закон поглощения.

Графики спектра возбуждения люминесценции (кривая 1) и относительного коэффициента поглощения (кривая 2) для семени ржи приведены на рис. 3. Максимуму спектра возбуждения соответствует энергия $E_b = 2,917$ эВ. Здесь $W_B(h\nu) = 1$ и коэффициент поглощения $\alpha = 0$, что соответствует фотоактивному поглощению света на длине волны $\lambda_b = 425$ нм.

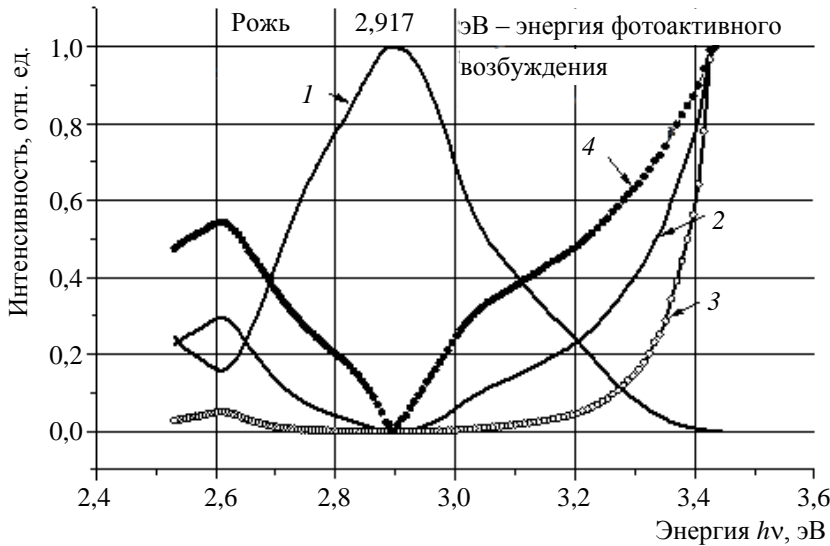


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции и относительного коэффициента поглощения материала поверхности семени ржи: 1 – спектр возбуждения; 2 – коэффициент поглощения; 3 – аппроксимация прямого перехода; 4 – аппроксимация непрямого перехода.

Для определения оптической ширины запрещенной зоны E_g интерес представляет участок энергии около края собственного поглощения ($\sim 3,4$ эВ, рис. 3).

Различают два типа межзонных оптических переходов: прямые и не прямые. Раздельно прямые или не прямые переходы проявляют себя в области края собственного поглощения. В случае прямых переходов положение края собственного поглощения определяется условием $h\nu = E_g$, в то время как в случае не прямых переходов это положение определяется условием

$$h\nu = E_g \pm E_\phi,$$

где E_ϕ – энергия фонона, зависящая от того, происходит поглощение или испускание фонона.

Так как в прямых переходах участвуют две частицы (электрон и фотон), а в не прямых переходах участвуют одновременно три частицы (электрон, фотон и фонон), то вероятность прямых переходов намного выше, чем не прямых (примерно на два порядка). Поэтому в области спектра, где прямые и не прямые переходы возможны одновременно, вид оптических спектров определяется в основном прямыми переходами.

Для определения ширины запрещенной зоны в случае прямых межзонных переходов экспериментальные данные представляют в следующем виде [7]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g), \quad (3)$$

где A – коэффициент.

При $h\nu \geq E_g$ зависимость (3) должна быть линейной.

Экспериментальные результаты измерения зависимости α от $h\nu$ для не прямых межзонных переходов представляются в виде графиков

$$\alpha^{1/2} = B(h\nu - E_g \pm E_{\text{фон}}). \quad (4)$$

Как следует из (4), графическая зависимость $\alpha^{1/2}$ от $h\nu$ имеет два прямолинейных участка, один из которых характеризует межзонные переходы электронов с поглощением фононов, а другой (при большей величине $h\nu$) описывает процессы испускания фононов.

Анализ результатов

Был проведен анализ результатов измерений с помощью методов определения ширины запрещенной зоны в соответствии с соотношениями (3) и (4).

Графические зависимости для прямых переходов $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ и не прямых переходов

$\alpha^{1/2} = f(h\nu)$ представлены на рис. 3 в виде кривых 3 и 4 соответственно. Сопоставляя спектральные кривые, можно заметить, что в области края оптического поглощения наибольшее соответствие наблюдается у кривых поглощения (кривая 2) и кривой 3 для прямых переходов. Из этого можно сделать вывод о том, что фундаментальное поглощение света у семян растений связано с прямыми переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости. Можно заметить, что такие свойства характеризуют оболочку семян как материал, имеющий очень высокие оптоэлектронные свой-

ства. Для более детального представления процесса поглощения на рис. 4 приведены кривые поглощения $\alpha = f(h\nu)$ в более крупном масштабе.

Построив измеренную спектральную зависимость $\alpha(h\nu)$ в координатах $\alpha^2 = f(h\nu)$, можно получить линейный участок этой зависимости. Пересечение этой прямой с осью абсцисс $h\nu$ позволяет определить оптическую ширину запрещенной зоны E_g покровной ткани семян растений. Экспериментальные данные для различных семян растений приведены в табл. 2.

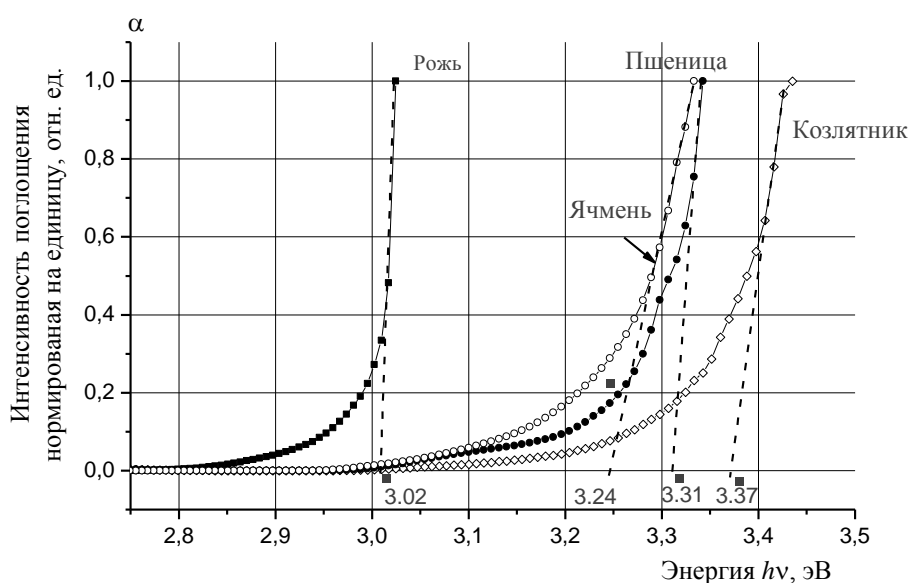


Рис. 4. Определение ширины запрещенной зоны материала поверхности семян растений по краю оптического поглощения.

Таблица 2

Численные параметры запрещенной зоны материала поверхности семян растений

Параметр	Рожь	Ячмень	Пшеница	Козлятник
Оптическая ширина запрещенной зоны, эВ	3,0	3,24	3,30	3,4

Используя экспериментальные данные табл. 2, можно сделать вывод, что по величине оптической ширины запрещенной зоны (3–3,4 эВ) материал поверхности семян растений обладает свойством широкозонного полупроводника. Заметим, что сведения о величине E_g в семенах растений в литературе отсутствуют. В то же время известно, что у органического полупроводника, такого как антрацен, энергия активации достигает ~3 эВ [8], что согласуется с данными эксперимента.

Значение энергии активации E_A для большинства низкомолекулярных органических соединений лежит в интервале 0,9...4,24 эВ [9, 10]. Если принять $E_g \approx E_A$, то можно считать, что материал покровной ткани семян растений представляет собой низкомолекулярное органическое соединение с низкой проводимостью и по сути при комнатной температуре является диэлектриком.

Заключение

Установлено существование в покровной ткани семян растений в состоянии покоя селективных фотоактивных центров поглощения света на длинах волн для ржи ~424 нм, пшеницы ~423 нм, ячменя ~444 нм и козлятника ~461 нм.

Причиной образования центров люминесценции в семенах растений являются молекулы хромофоров, составляющие основу криптохромов.

Материал покровной ткани семян растений обладает свойством диэлектрика, причем с оптической шириной запрещенной зоны E_g , равной 3–3,4 эВ. Такую энергию активации обычно имеют низкомолекулярные органические соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зиенко С. И., Беяков М. В., Малышкин В. В. // Научное издание. 2017. № 8. С. 40.

2. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1990.
3. Беляков М. В. // Естественные и технические науки. 2015. № 11. С. 521.
4. Медведев С. С. Физиология растений. – СПб.: С.-Петербургский университет, 1997.
5. Золотарев В. М., Никоноров Н. В., Игнатьев А. И. Современные методы исследования оптических материалов. – СПб.: НИУ ИТМО, 2013.

6. Козлова Н. С., Симинел Н. А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. № 8. С. 37.
7. Василевский А. М., Коноплев Г. А., Панов М. Ф. Опτικο-физические методы исследования. – СПб.: ЛЭТИ, 2011.
8. Зеегер К. Физика полупроводников. – М.: Мир, 1977.
9. Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Лунин А. Ф., Низова С. А. Органические полимерные полупроводники. – М.: Химия, 1971.
10. Прохоров А. М. (ред.) Физический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия, 1983.

PACS: 78.40 Me

Investigation of luminescence spectra of the plant tissue cover tissue

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

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

Received November 22, 2017

The article is devoted to the study of the electronic properties of the material of the covering tissue of seeds of as plants as rye, wheat, barley and galega at room temperature. It was discovered of the existence of selective photoactive light absorption centers of the cover tissue of plants seeds at the dormant state (for rye ~ 424 nm, wheat ~ 423 nm, barley ~ 444 nm and galega ~ 461 nm), which corresponds to the blue area of light. It was measured spectral stroke and shape of the absorption curve by the diffuse reflectance spectrum of the covering tissue of plants seeds. To describe the course of the change in the absorption coefficient, the Kubelka and Munk equations were used. As a result, at the edge of the optical absorption, the optical width of the forbidden band is calculated, which varies from ~ 3 to ~ 3.4 eV, depending on the type of seed. From which it can be concluded that the material of the covering tissue of plants seeds shows the properties of a wide-gap semiconductor.

Keywords: the covering tissue, excitation spectrum, selective photoactivity of seeds, cryptochrome, optical bandgap.

REFERENCES

1. S. I. Zienko and V. V. Malyshkin, *Naukoyemkiye Tekhnologii*, No. 8, 40 (2017).
2. V. L. Bonch-Bruevich and S. G. Kalashnikov, *Physics of Semiconductors* (Nauka, Moscow, 1990) [in Russian].
3. M. V. Belyakov, *Yestestvennyye i Tekhnicheskiye Nauki*, No. 11, 521 (2015).
4. S. S. Medvedev, *Plant Physiology* (St. Petersburg University, St. Petersburg, 1997) [in Russian].
5. V. M. Zolotarev, N. V. Nikonorov, and A. I. Ignatiev, *Modern Methods of Studying Optical Materials* (NIU ITMO, SPb, 2013) [in Russian].
6. N. S. Kozlova and N. A. Siminel, *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, No. 8, 37 (2012).
7. A. M. Vasilevsky, G. A. Konoplev, and M. F. Panov, *Optical-physical Methods of Research* (LETI, St. Petersburg, 2011) [in Russian].
8. K. Seeger. *Physics of Semiconductors* (MIR, Moscow, 1977) [in Russian].
9. Ya. M. Paushkin, T. P. Vishnyakova, A. F. Lunin, and S. A. Nizova, *Organic Polymer Semiconductors* (Chemistry, Moscow, 1971) [in Russian].
10. A. M. Prokhorov (edit.). *Physical Encyclopedic Dictionary* (Sovetskaya entsiklopediya, Moscow, 1983) [in Russian].