

Na granicy

Badania powierzchni metodami optyki nieliniowej

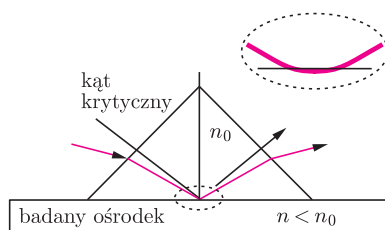
Piotr FITA*



Własności materii to jeden z głównych obszarów zainteresowań fizyki i chemii od początku istnienia tych nauk. O ile jednak badania własności fizycznych materii w różnych stanach skupienia – stałym, ciekłym i gazowym – dawno weszły już w fazę tak dojrzałą, że w dużej mierze przeniosły się w zakres nauk stosowanych i technologii, to własności powierzchni rozdzielających dwie fazy (o tym samym lub różnym stanie skupienia, na przykład: powierzchni między wodą i powietrzem lub wodą i olejem) wciąż przyciągają uwagę nauk podstawowych. Wynika to z faktu, że w coraz większym stopniu zdajemy sobie sprawę ze znaczenia procesów fizykochemicznych zachodzących na powierzchniach dla rozwoju biologicznego środowiska naturalnego, a jednocześnie odkrywamy, iż własności powierzchni mogą bardzo różnić się od własności każdej z faz przez tę powierzchnię rozdzielanych.

Na przykład, dopiero zaczynamy rozumieć, jaki wpływ na stan atmosfery i klimat na Ziemi mają reakcje, w których uczestniczą cząsteczki zanieczyszczeń przemysłowych zaadsorbowane na powierzchni oceanów i kropelek wody. Nawet jeśli wydajność takich reakcji jest niewielka, to ich skala nie pozwala, by zaniechać je przy próbach modelowania dynamiki atmosfery, ani by pominąć ich wpływ na życie na Ziemi. Pełny obraz tych zjawisk komplikuje to, że wiele takich reakcji ma charakter fotochemiczny, to znaczy zachodzi dopiero pod wpływem światła słonecznego. Z drugiej strony, już w skali mikroskopowej, wiele procesów życiowych zachodzi na granicy błony komórkowej i wodnego otoczenia komórki, czyli na powierzchni rozdzielającej fazę wodną (polarną) i lipidową (niepolarną). Zrozumienie, jak własności tej powierzchni wpływają na reakcje zachodzące z udziałem cząsteczek zaadsorbowanych na niej, mogłoby pozwolić na projektowanie leków o większej skuteczności lub selektywności działania.

Optyczne metody badania powierzchni są zawsze utrudnione przez fakt, że liczba cząsteczek, o których możemy powiedzieć, że są naprawdę na powierzchni, jest zaniechwalnie mała w porównaniu z liczbą cząsteczek w pozostałej objętości substancji. Z tego względu klasyczne metody optycznego badania materii – na przykład pomiar absorpcji światła w próbce czy emisji wzbudzonej przez oświetlenie próbki – zawodzą, gdyż sygnał pochodzący z powierzchni jest całkowicie maskowany przez wielokrotnie silniejszą odpowiedź pozostałych cząsteczek.



Rys. 1. Całkowite wewnętrzne odbicie jako metoda optycznego badania powierzchni.

Jedną z metod, za pomocą których usiłowano rozwiązać ten problem, było zastosowanie zjawiska całkowitego wewnętrznego odbicia. Światło, padając z ośrodka o większym współczynniku załamania na ośrodek o mniejszym współczynniku załamania, ulega całkowitemu odbiciu, jeśli kąt padania jest większy od tak zwanego kąta krytycznego (rys. 1). W rzeczywistości jednak fala elektromagnetyczna wnika nieco do ośrodka o mniejszym współczynniku załamania, lecz jej amplituda bardzo szybko zanika z odległością od granicy ośrodków (tzw. fala *evanescentna*). Można ten fakt wykorzystać, by ograniczyć wpływ cząsteczek nieznajdujących się bezpośrednio na powierzchni na własności światła odbitego (i badać w ten sposób absorpcję) lub wzbudzić emisję cząsteczek znajdujących się blisko powierzchni. Jednak typowa głębokość wnikania fali ewanescentnej jest rzędu 100 nm, a to oznacza, że oddziałuje ona z kilkuset warstwami cząsteczek, podczas gdy efekty powierzchniowe sięgają zaledwie na głębokość kilku cząsteczek w głąb ośrodka. Z tego powodu selektywność metody całkowitego wewnętrznego odbicia jest bardzo niewielka i badanie cząsteczek znajdujących się w bezpośredniej bliskości powierzchni wymaga sięgnięcia do metod optyki nieliniowej.

O optyce nieliniowej mówimy wówczas, gdy odpowiedź ośrodka (w szczególności polaryzacja elektronowa, czyli wywołane polem elektrycznym przesunięcie elektronów) nie jest liniowo zależna od natężenia pola elektrycznego fali

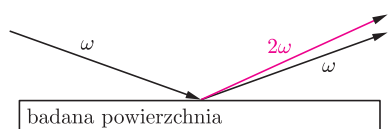
*Instytut Fizyki Doświadczalnej,
Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski



elektromagnetycznej. Efekty nieliniowe można obserwować dla bardzo dużych natężeń światła. Dla światła ze źródeł klasycznych (takich jak żarówka, Słońce, czy diody elektroluminescencyjne) przybliżenie liniowe jest zawsze dobrze spełnione, natomiast dysponując laserami o odpowiedniej mocy, możemy łatwo zaobserwować najprostsze ze zjawisk nieliniowych: generację drugiej harmonicznej światła. W zjawisku tym polaryzacja elektronowa jest proporcjonalna do kwadratu pola elektrycznego, zatem dla fali o natężeniu pola elektrycznego $E(t) = E_0 \cos \omega t$, oscylującej z częstością ω , nieliniowa polaryzacja $P_2(t)$ ma postać:

$$P_2(t) \propto E^2(t) = E_0^2 \cos^2 \omega t = \frac{E_0^2}{2} (1 + \cos 2\omega t).$$

Polaryzacja zawiera więc składową oscylującą z częstością dwukrotnie większą niż częstość pobudzającej fali elektromagnetycznej, co z kolei oznacza, że drgające elektrony będą emitowały światło o częstości dwa razy większej niż światło padające na ośrodek. Zjawisko generacji drugiej harmonicznej ma zaniechwalnie małą wydajność w ośrodkach o symetrii środkowej. Oznacza to, że można je w praktyce zaobserwować tylko w ośrodkach anizotropowych lub właśnie na powierzchniach, gdzie symetria środkowa cieczy lub amorficznego ciała stałego jest złamana.



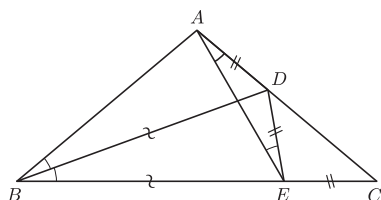
Rys. 2. Generacja drugiej harmonicznej światła na powierzchni.

By wykorzystać tę własność generacji drugiej harmonicznej do uzyskania informacji o cząsteczkach na powierzchni, oświetla się badaną powierzchnię wiązką światła o dużym natężeniu (zazwyczaj są to impulsy światła laserowego) i rejestruje się wygenerowane na niej światło o podwojonej częstości (rys. 2). Można mieć wówczas pewność, że wszystkie zarejestrowane fotony drugiej harmonicznej pochodzą z obszaru, gdzie symetria ośrodka została złamana, czyli z powierzchni. W ten sposób można otrzymać pewne informacje o powierzchni np. woda/olej, jednak informacje te będą bardzo ubogie. By dowiedzieć się o właściwościach fizykochemicznych powierzchni cieczy czegoś więcej, rozpuszcza się w jednej z cieczy cząsteczki barwnika organicznego, którego przejścia elektronowe odpowiadają energii fotonów padających lub fotonów drugiej harmonicznej. Część cząsteczek rozpuszczonego barwnika ulega adsorpcji na powierzchni. W takiej sytuacji, dzięki rezonansowi pomiędzy energią fotonów a energią przejść optycznych w barwniku, wydajność generacji drugiej harmonicznej wzrasta nawet o kilka rzędów wielkości. Nie tylko ułatwia to przeprowadzenie doświadczenia (bo łatwiej jest zarejestrować zwiększone natężenie światła), ale przede wszystkim pozwala przyjąć, że prawie cała druga harmoniczna została wygenerowana w wyniku oddziaływania światła padającego z cząsteczkami barwnika.



Rozwiązanie zadania M 1378.

Wybermy na boku BC taki punkt E , że $BE = BD$.



Wtedy $\sphericalangle BDE = 80^\circ$, a skoro $\sphericalangle BDA = 60^\circ$, to

$$\sphericalangle ABE + \sphericalangle EDA = 180^\circ,$$

więc na czworokącie $BEDA$ można opisać okrąg. Wobec tego

$$\sphericalangle DEA = \sphericalangle DBA = \sphericalangle DBE = \sphericalangle DAE,$$

skąd $DA = ED$. Z drugiej strony,

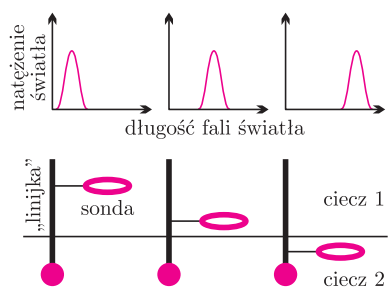
$$\begin{aligned} \sphericalangle EDC &= 180^\circ - \sphericalangle EDA = \\ &= 180^\circ - (80^\circ + 60^\circ) = \\ &= 40^\circ = \sphericalangle ECD, \end{aligned}$$

więc również $ED = EC$. Zatem

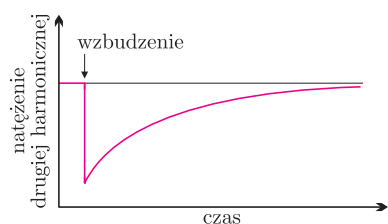
$$BD + DA = BE + ED = BE + EC = BC.$$

Aby poznać właściwości powierzchni, należy więc tylko odpowiednio dobrać rozpuszczony w cieczy barwnik. Może to być, na przykład, cząsteczka, której widmo absorpcji zależy od polarności rozpuszczalnika. Wówczas, rejestrując natężenie drugiej harmonicznej w zależności od długości fali światła padającego, możemy zobaczyć, jak widmo to wygląda na powierzchni, a co za tym idzie, jaka jest polarność ośrodka w okolicy granicy faz. Dobierając z kolei barwnik w taki sposób, by jego widmo absorpcji zależało od siły wiązań wodorowych z cząsteczkami rozpuszczalnika, można dowiedzieć się, jaka jest zdolność ośrodka do tworzenia tego typu wiązań w okolicy powierzchni.

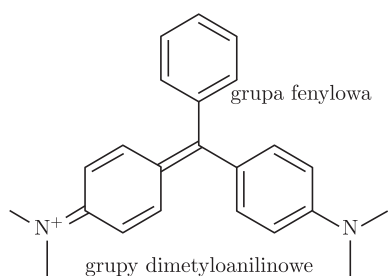
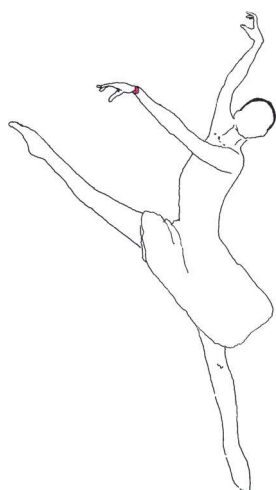
Takie doświadczenia z cząsteczkami sondującymi interesujące nas właściwości powierzchni mają bardziej wyrafinowane wersje, wykorzystujące jednocześnie metody fizyki i chemii. Potrzebne są wtedy dwa rodzaje cząsteczek – pełniące funkcje „linijki” i sondy właściwej. „Linijka” to cząsteczka o wydłużonym kształcie, która dzięki swojej strukturze silnie zakotwicza się na powierzchni i przyjmuje określone położenie. Dla powierzchni typu woda-olej taką linijką może być cząsteczka typowego środka powierzchniowo czynnego, mająca z jednej strony silnie polarną, z drugiej zaś niepolarną grupę. Taka cząsteczka będzie się zawsze lokować na powierzchni tak, by grupa polarna znajdowała się w wodzie, a niepolarna w oleju. Następnie musimy, za pomocą metod syntezy chemicznej, przygotować szereg związków, w których cząsteczka-sonda będzie przyłączona do cząsteczki-linijki w różnych pozycjach. Jeśli własność ośrodka, od której



Rys. 3. Zastosowanie „molekularnej linijki” do badania własności powierzchni rozdzielającej dwie ciecz. Zależność natężenia światła drugiej harmonicznej od długości fali zmienia się wraz z odległością cząsteczki-sondy od granicy faz.



Rys. 4. Zależność natężenia drugiej harmonicznej od czasu po optycznym wzbudzeniu cząsteczki-sondy.



Rys. 5. Cząsteczka zieleni malachitowej

zależy widmo sondy, zmienia się wraz z odległością od granicy ośrodków, to dla różnych związków tego typu zarejestrujemy różne zależności natężenia światła drugiej harmonicznej od długości fali wzbudzającej. Znając strukturę układów linijka-sonda, można dosyć precyzyjnie wyznaczyć przebieg zmienności badanej własności (np. zdolności do tworzenia wiązań wodorowych) w pobliżu powierzchni (rys. 3).

Często jednak nie wystarczy nam sama informacja o stacjonarnych własnościach fizykochemicznych powierzchni. Metodę generacji drugiej harmonicznej na powierzchniach można łatwo wzbogacić tak, by dostarczała informacji o dynamice procesów zachodzących na granicy faz. Ponieważ światło padające na powierzchnię ma postać impulsów, wystarczy każdy taki impuls (próbujący) poprzedzić impulsem zaburzającym stacjonarny stan cząsteczek na powierzchni (pompującym). Najłatwiej osiągnąć to, dobierając tak długość fali impulsu pompującego, by wzbudzał on cząsteczki-sondy do wyższego stanu elektronowego. Ponieważ w stanie podstawowym cząsteczki te są w rezonansie z impulsami próbującymi, to przeniesienie ich do innego stanu zazwyczaj ten rezonans niszczy. Jeśli więc impuls wzbudzący pojawi się tuż przed impulsem sondującym, to zaobserwujemy spadek natężenia drugiej harmonicznej. Zwiększając opóźnienie pomiędzy impulsami, zaobserwujemy powrót układu do stanu podstawowego, odzwierciedlony przez stopniowy wzrost natężenia rejestrowanego światła aż do wartości początkowej (rys. 4). Możemy więc bezpośrednio zmierzyć czas życia stanu wzbudzonego cząsteczki-sondy. Pozwala to zbadać, w jaki sposób zmieniają się procesy prowadzące do dezaktywacji cząsteczki po umieszczeniu jej na powierzchni, nawet jeśli nie wiemy jeszcze wiele o samej powierzchni.

Potencjalnym zastosowaniem tej metody jest badanie zachowania związków stosowanych w terapii fotodynamicznej nowotworów. Terapia ta polega na podaniu pacjentowi związku chemicznego, zwanego fotouczulaczem, który jest neutralny dla organizmu w ciemności, ale po wzbudzeniu optycznym przekazuje swoją energię otaczającym cząsteczkom, prowadząc do wytworzenia wolnych rodników lub cząsteczek tlenu w stanie wzbudzone. Te z kolei, dzięki swojej bardzo wysokiej reaktywności, niszczą otaczające je komórki. Metoda ta jest podwójnie selektywna na poziomie makroskopowym. Po pierwsze, komórki nowotworowe mają szybszy metabolizm niż zdrowe i wobec tego akumulują więcej fotouczulacza. Po drugie, za pomocą technik światłowodowych można precyzyjnie skierować światło w obszar zmieniony chorobowo. Okazuje się jednak, że czas życia fotouczulacza w stanie wzbudzone, a co za tym idzie, jego zdolność do aktywacji innych cząsteczek może być zupełnie różna w roztworze wodnym i w złożonym środowisku komórki. Cząsteczka eozyny B, taniego obecnie i popularnego czerwonego barwnika, zastosowanego jako pierwszy w historii fotouczulacz (w 1905 r.), ma bardzo krótki czas życia stanu wzbudzonego w roztworze wodnym i setki razy dłuższy na powierzchni imitującej środowisko błony komórkowej. Sugeruje to, że eozyna B nie byłaby dobrym fotouczulaczem w roztworze, ale może mieć korzystne z punktu widzenia terapii własności po zaadsorbowaniu w komórkach. Choć obecnie w terapii fotodynamicznej używa się zupełnie innych cząsteczek, to możliwość badania ich dynamiki w środowisku modelującym środowisko organizmów żywych może okazać się bezcenna z punktu widzenia optymalizacji własności terapeutycznych nowych fotouczulaczy.

Możliwe jest też podejście odwrotne – umieszczamy w badanym układzie cząsteczkę o dobrze znanej zależności dynamiki stanu wzbudzonego od własności otoczenia i na podstawie czasowej zależności natężenia drugiej harmonicznej określamy własności powierzchni. Przykładem mogą być tutaj badania mikroskopowej lepkości powierzchni woda-olej poprzez pomiar czasu życia stanu wzbudzonego cząsteczki zieleni malachitowej (rys. 5). W czasie dezaktywacji tej cząsteczki obrotowi ulegają zarówno dwie grupy dimetyloanilinowe (polarne, a więc zanurzone w wodzie), jak i grupa fenylowa (niepolarna, lokująca się w oleju). Ponieważ obrót tych grup wymaga reorganizacji otaczających je cząsteczek rozpuszczalnika, cząsteczka zieleni malachitowej jest sondą mikroskopowej lepkości ośrodka. Tego rodzaju sondę należy wcześniej „skalibrować” przez



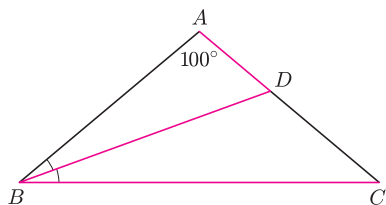
miar czasu życia jej stanu wzbudzonego w roztworach o znanej lepkości. Następnie, mierząc kinetykę sygnału drugiej harmonicznej na powierzchni po wzbudzeniu optycznym, można powiązać opór stawiany obrotowi pierścieni na powierzchni z oporem odczuwanym przez cząsteczkę w roztworze. Tego typu doświadczenia pozwoliły także lepiej zrozumieć sam mechanizm dezaktywacji zieleni malachitowej – okazało się, że dopóki lepkość warstwy oleju nie jest zbyt duża, czas życia stanu wzbudzonego na powierzchni w ogóle od tej lepkości nie zależy. Wtedy to obrót większych grup dimetyloanilinowych w wodzie decyduje o szybkości dezaktywacji, a mała grupa fenylova, odczuwająca niewielki opór, swobodnie za nimi podąża (obrotowi niepolarniej grupy fenylowej nie musi towarzyszyć reorganizacja dipolowa rozpuszczalnika, co tym samym ułatwia jej obrót w porównaniu z obrotem grup dimetyloanilinowych). Jednak gdy lepkość warstwy olejowej jest bardzo duża, „wąskim gardłem” dezaktywacji staje się właśnie obrót grupy fenylowej i szybkość procesu zależy od lepkości warstwy niepolarniej. W ten sposób czasowo-rozdzielcza generacja drugiej harmonicznej pozwala jednocześnie uzyskać informacje o własnościach powierzchni i zrozumieć mechanizmy procesów zachodzących w zaadsorbowanych cząsteczkach.

Generacja drugiej harmonicznej na powierzchniach jest najprostszą z wielu metod optyki nieliniowej stosowanych do badania powierzchni. Bardziej złożone techniki wykorzystują, na przykład, mieszanie częstości z zakresu widzialnego i podczerwonego w celu uzyskania informacji o przejściach oscylacyjnych zachodzących w cząsteczkach na powierzchni, co z kolei pozwala dowiedzieć się czegoś o sile i rodzaju wiązań w tych cząsteczkach. Dziedzina optyki nieliniowej na powierzchniach jest wciąż relatywnie młoda i można się spodziewać zarówno rozwoju technik doświadczalnych, jak i nowych zastosowań metod już znanych.



Zadania

Redaguje Tomasz TKOCZ



M 1378. W trójkącie równoramiennym ABC kąt przy wierzchołku A ma miarę 100° . Dwusieczna kąta przy wierzchołku B przecina bok AC w punkcie D . Udowodnić, że $BD + DA = BC$.

Rozwiązanie na str. 2

M 1379. Niech funkcja $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ będzie ograniczona z góry, tzn. istnieje taka liczba M , że $f(x) \leq M$ dla każdego $x \in \mathbb{R}$. Udowodnić, że jeśli dla wszystkich liczb rzeczywistych x, y spełniona jest nierówność

$$f\left(\frac{x+y}{2}\right) \leq \frac{f(x) + f(y)}{2},$$

to f jest funkcją stałą.

W szczególności, funkcje wypukłe nie są ograniczone z góry, chyba że są stałe.
Rozwiązanie na str. 13

M 1380. Dana jest liczba nieparzysta n i liczby całkowite dodatnie względnie pierwsze a i b . Udowodnić, że liczba $a^n + b^n$ jest podzielna przez $(a+b)^2$ wtedy i tylko wtedy, gdy liczba n jest podzielna przez $a+b$.

Rozwiązanie na str. 12

Redaguje Krzysztof TURZYŃSKI

F 827. Sferyczna, elementarna krowa o promieniu R lewituje w nieskończonym niebieskim pastwisku o temperaturze T . Krowy są dobrymi przewodnikami elektryczności. Oszacować wielkość ładunku zgromadzonego na krowie.

Rozwiązanie na str. 23

F 828. Prawo Coulomba można pisać nie w postaci $F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$, jak w układzie SI, tylko jako $F = \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$, jak robią to np. naukowcy anglosascy w układach jednostek CGSE i Gaussa. Oznacza to, że przejście od układu SI do jednego z tych dwóch układów wymaga, w szczególności, zamiany każdego czynnika $4\pi\epsilon_0$ na jedynekę. Jak dokonać transformacji odwrotnej? Ile wynosi ładunek elementarny w tych układach?

Rozwiązanie na str. 21

