

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БЫСТРЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Л. А. Тумерман

Из числа различных релаксационных процессов, разыгрывающихся в очень малые промежутки времени (порядка $10^{-7} - 10^{-9}$ сек.), наибольшее внимание исследователей привлекали процессы затухания спонтанного свечения возбуждённых атомов или молекул. В случаях, когда затухание свечения происходит по простому экспоненциальному закону $I = I_0 e^{-t/\tau}$ и когда наблюдаемый нами временной ход явления не искажён побочными факторами, например, «пленением» излучения, которое может многократно увеличивать измеряемую длительность свечения, или тушением, которое может сокращать эту величину, измерение величины τ (средней длительности свечения) представляет интерес, главным образом, потому, что оно даёт возможность определить важнейшие атомные или молекулярные константы, характеризующие излучающую систему с точки зрения той или иной общей концепции механизма излучения. Величину $\frac{1}{\tau}$ мы интерпретируем сейчас как вероятность перехода между соответствующими уровнями; в классической теории она давала возможность определить «силу» соответствующего виртуального осциллятора.

В тех, более сложных, случаях, когда мы можем констатировать отступления от экспоненциального закона затухания или когда фактический ход этого процесса не определяется только априорной вероятностью соответствующих переходов, изучение фактического хода затухания в определённой обстановке представляет интерес для исследования кинетики процессов, в которых участвуют возбуждённые молекулы или атомы. Сюда относится изучение процессов люминесценции, фотохимических реакций (в частности, процессов их сенсibilизации), оптики газового разряда и ряд других.

Именно поэтому, вероятно, методы исследования быстрых релаксационных процессов, усиленно разрабатывавшиеся в последнее время и достигшие довольно высокого совершенства, развивались в основном как методы исследования процессов свечения. Однако и теория этих методов и многие конструктивные черты соответствующих приборов (флуорометров) могут быть с соответствующими изменениями приме-

нены и при исследовании других процессов, затухающих в очень малые промежутки времени.

В соответствии с этим мы излагаем в дальнейшем наиболее подробно вопрос о методах и результатах исследования затухания спонтанного свечения. Лишь в последнем параграфе мы разберём в качестве примера вопрос о применении этих методов к исследованию процессов релаксации искусственной анизотропии, обуславливающей электрооптический эффект Керра и эффект Фарадея. Любопытно отметить, что прототипом современных флуорометров была установка Абрагама и Лемуаня, предназначенная для определения инерционности Керр-эффекта, и что в современном своём развитии методы флуорометрии были наиболее успешно применены именно к исследованию релаксации Керр-эффекта.

1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАТУХАНИЯ СВЕЧЕНИЯ

(Общий обзор)

Исторически методы исследования затухания спонтанного свечения возбуждённых атомов и молекул развились из методов исследования значительно более медленных процессов затухания фосфоресценции. Любой из этих методов можно рассматривать как развитие и усложнение той или иной конструкции фосфороскопа. Однако, как мы увидим, при переходе к исследованию процессов, разыгрывающихся за весьма короткий промежуток времени порядка 10^{-8} — 10^{-9} сек., не только возникает ряд технических затруднений, но и проявляется с особой силой ряд принципиальных особенностей методики, которые были несущественны или сравнительно легко учитывались при исследовании процессов более длительных. Всё это приводит к столь глубокой и коренной переработке методики, что в ней зачастую трудно разглядеть черты того простого фосфороскопа, который является её прототипом.

В тех случаях, когда исследуется процесс затухания свечения, длительность которого велика по сравнению с длительностью промежутка времени, необходимого для измерения интенсивности свечения, схема измерения чрезвычайно проста. Возбуждают свечение исследуемого вещества в течение того или иного промежутка времени, затем «выключают» возбуждение и непрерывно или через определённые промежутки времени измеряют интенсивность люминесценции. Ясно, однако, что эта простая схема уже не может быть реализована в тех случаях, когда длительность свечения сравнима с длительностью процесса измерения или процесса «выключения» возбуждения, который, строго говоря, не может быть мгновенным. В этих случаях и возникает необходимость применения тех специфических фосфороскопических методов исследования, родоначальником которых следует считать Э. Беккереля.

Принципиальная сущность этих методов заключается в том, что возбуждение производится периодически — кратковременными «вспышками» — и после каждой такой вспышки измеряется яркость свечения, соответствующая определённому интервалу Δt между моментами возбуждения и наблюдения. Частота повторения циклов возбуждения и наблюдения должна быть, очевидно, достаточно велика, чтобы регистрирующий прибор — глаз наблюдателя или фотоэлемент с соответствующим измерительным устройством — мог усреднить свои реакции на периодически повторяющееся воздействие изучаемого излучения, а длительности каждой вспышки возбуждения и периода наблюдения должны быть малы по сравнению с длительностью изучаемого процесса. Именно поэтому сколько-нибудь совершенная реализация такой простой схемы возможна лишь при исследовании процессов сравнительно длительных. В интересующих же нас случаях весьма кратковременных процессов свечения мы вынуждены учитывать конечную длительность как интервала возбуждения, так и интервала наблюдения.

На необходимость учёта этой стороны дела обратил внимание С. И. Вавилов¹, который показал, что даже при исследовании процесса свечения фосфоров, длящегося около 10^{-3} — 10^{-4} сек., кривые, непосредственно получаемые на фосфороскопе Беккереля, вообще говоря, не совпадают с истинными кривыми затухания свечения и требуют ещё иногда довольно сложной и трудной обработки и интерпретации. При исследовании процессов более кратковременных эти осложнения сказываются, конечно, с ещё большей силой.

Общий замысел фосфороскопического наблюдения затухания свечения может быть реализован чрезвычайно разнообразными путями. Но при всём разнообразии предложенных разными авторами конструкций и методов все они могут быть сведены к двум принципиальным типам.

В приборах первого типа беккерелевский замысел осуществляется непосредственно, и потому естественно называть все эти приборы «фосфороскопами Беккереля», хотя во многих современных приборах этого типа техническое, конструктивное оформление основной идеи весьма далеко ушло от простого прибора, которым пользовался сам Беккерель. Все эти приборы характеризуются наличием двух «затворов» или «прерывателей», которые периодически открывают на короткое время доступ возбуждающего излучения к люминесцирующему веществу и доступ света люминесценции к фотометру — визуальному или объективному. При этом циклы возбуждения и наблюдения повторяются достаточно часто, чтобы свет воспринимался нами без мельканий, а моменты открытия обоих затворов смещены на некоторый интервал Δt . Варьируя величину этого интервала и учитывая упоминавшиеся выше осложнения, вносимые конечной длительностью периодов возбуждения и наблюдения, можно во многих случаях проследить за ходом затухания непосредственно во времени, не прибегая к пространственной развёртке процесса.

В простейших конструкциях фосфороскопов беккерелевского типа прерывание обоих пучков света — возбуждающего и излучаемого — производится теми или иными механическими приспособлениями, например, вращающимися дисками с отверстиями. Таков, для примера, хорошо известный двухдисковый фосфороскоп Беккереля, описываемый во всех учебниках, или изображённый на рис. 1 фосфороскоп Вавилова и Левшина², близкий по идее к первой однодисковой модели Беккереля. Его устройство ясно из подписи к рисунку.

В более новых установках часто заменяют механические прерыватели соответствующими электрооптическими устройствами, питаемыми переменным напряжением нужной частоты и формы. На рис. 2 показана схема такого прибора, сконструированного Бриггсом³ для исследования затухания фосфоров при возбуждении их электронным пучком. Этот прибор функционирует следующим образом.

Импульс напряжения прямоугольной формы с определённой и довольно высокой частотой повторения накладывается одновременно на управляющий электрод электронно-лучевой трубки и на сетку модулирующей лампы генератора, питающего пьезокварц. При этом экран трубки в течение короткого промежутка времени возбуждается электронным пучком, и в тот же момент кварц посылает в жидкость короткий цуг ультразвуковых волн высокой частоты. Распространяясь в жидкости с определённой скоростью, этот цуг пересекает исходящий от экрана световой пучок через определённый интервал времени Δt после момента возбуждения. Свет, диффрагированный на ультразвуковой волне, действует на фотоэлемент, который регистрирует таким образом интенсивность излучения в момент, отстоящий от момента возбуждения на время Δt . Величину этого интервала Δt можно изменять, перемещая всю ультразвуковую ячейку в направлении распространения волны и изменяя таким образом расстояние между кварцем и световым пучком.

При всех технических усложнениях и усовершенствованиях, внесённых в этот прибор, в нём легко разглядеть основные принципи-

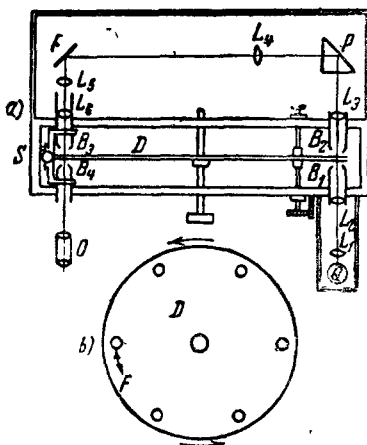


Рис. 1. Схема однодискового фосфороскопа Вавилова и Левшина.

Периодическое прерывание возбуждающего пучка света от источника Q , так же как и света, исходящего от фосфора F , направляемого линзами L_1, L_2 на фотометр O , производится вращающимся диском D с отверстиями. Величина промежутка времени Δt между моментом возбуждения и моментом наблюдения определяется расстоянием между тем местом диска (F), на котором отображается фосфоресцирующий объект, и ближайшим, приближающимся к этому месту отверстием диска (фиг. б). Изменение этого интервала осуществляется перемещением жёстко скреплённых между собой диафрагм B_1 и B_2 и линзы L_6 , которое осуществляется с помощью микрометрического винта S .

альные черты, характерные для всех фосфороскопов беккерелевского типа, и теория его не имеет специфических принципиальных особенностей *). Разрешающая сила прибора Бриггса около $10^{-5} - 10^{-6}$ сек. Первые надёжно измеренные Бриггсом точки на кривой затухания фосфоресценции соответствуют промежутку времени около 10^{-5} сек. от момента возбуждения.

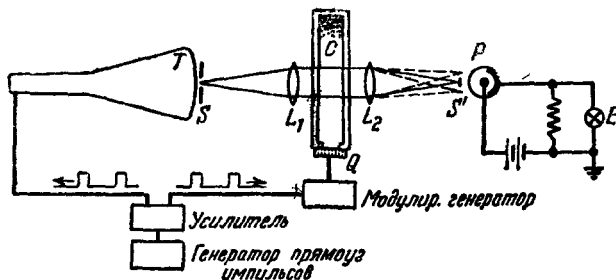


Рис. 2. Схема фосфороскопа Бриггса.

В фосфороскопах другого типа непосредственное изучение течения процесса во времени заменяется изучением распределения яркости в некоторой стабильной пространственной картине — развёртке процесса. Наиболее просто эта идея реализуется в различных по своему конструктивному оформлению фосфороскопах, в которых небольшой возбуждённый участок люминесцирующего вещества тем или иным приспособлением, например, вращающимся диском (рис. 3), выносится в неосвещённую область и там высвечивается, а взамен него в область возбуждения непрерывно вносятся новые порции вещества. При правильном подборе скорости вращения диска на нём возникает постепенно слабеющая полоса, яркость которой в каждой точке соответствует интенсивности фосфоресценции в определённый момент после возбуждения.

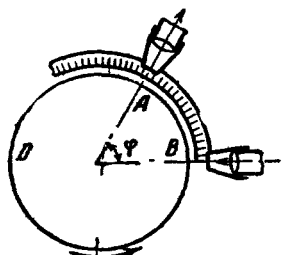


Рис. 3. Схема фосфороскопа с вращающимся диском.

Приборы этого типа с механическим движением люминесцирующего вещества пригодны, конечно, только для изучения процессов сравнительно длительных (практически для процессов с длительностью

*) Бриггс называет свой прибор «ультразвуковым флуорометром». Это название представляется нам очень неудачным, так как, с одной стороны, желательно, во избежание смешения понятий, сохранить название флуорометров за приборами, обладающими определёнными принципиальными особенностями, которые будут указаны ниже, а, с другой стороны, прибор по существу предназначен не для исследования флуоресценции (спонтанного излучения), а для изучения явлений фосфоресценции (рекомбинационного свечения).

порядка $10^{-3} - 10^{-4}$ сек.). Для изучения процессов более кратковременных Вуд⁴ предложил следующее изменение этого метода (рис. 4). Струя дистиллируемого пара, т. е. поток быстро движущихся в определённом направлении частиц, в некотором месте своего пути пересекается узким пучком возбуждающего излучения, перпендикулярным к струе пара. Очевидно, что свечение будет вдоль струи постепенно ослабевать, и изучение яркости свечения в различных местах струи даёт, как и прежде, возможность восстановить временной ход затухания свечения и измерить его длительность. Сам Вуд и позже Рэлей (младший)⁵ применили этот метод к изучению свечения паров ртути, имеющего длительность порядка 10^{-5} сек. (рис. 5). Этим же методом Кениг и Эллет⁶ определили длительность свечения линии кадмия $3261 \text{ \AA}$ и нашли для неё значение $\tau = 2,5 \cdot 10^{-6}$ сек. По-видимому, это значение близко к нижней границе возможностей метода, так как практически в этих экспериментах трудно получать термические скорости больше 10^5 см/сек.

Для того чтобы тем же способом можно было исследовать более кратковременные процессы свечения, нужно, очевидно, получать корпускулярные лучи со значительно большей скоростью частиц. В. Вин изучал с этой целью распределение интенсивности свечения вдоль каналового луча, выпускаемого из разрядного пространства со сравнительно высоким давлением газа

в пространство со значительно большим разрежением, где процессы возбуждения не имеют места и происходит только высвечивание ранее возбуждённых частиц. Теория и техника этого метода были весьма подробно и тщательно исследованы в ряде работ Вина⁷, и метод был с успехом применён им и его сотрудниками для определения длительности свечения линий бальмеровской серии водорода и ряда линий других элементов. Метод Вина даёт возможность измерять значения длительности свечения порядка $10^{-8} - 10^{-9}$ сек., но область его применения, как и область применения метода Вуда, ограничена.

К группе приборов, дающих пространственную развёртку временного хода затухания свечения, относится и фосфороскоп, построенный С. И. Вавиловым и В. Л. Левшиным² для исследования люминесценции ураниловых солей. Здесь люминесцирующее вещество остаётся неподвижным, но свечение его разворачивается вращающимся зеркалом в длинную полоску на матовом стекле. Возбуждение производится искрой, замыкаемой разрядником, который приводится во

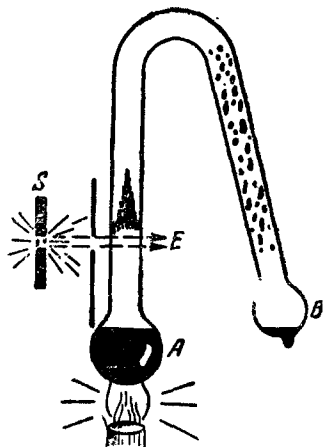


Рис. 4. Получение пространственной развёртки свечения паров ртути по методу Вуда. E — пучок возбуждающего излучения.

вращение тем же мотором, что и зеркало. Этим обеспечивается синхронизация возбуждения и развёртки. При однократном замыкании искры мы увидели бы пробегающий по экрану световой блик, наиболее яркий в момент замыкания искры и постепенно слабеющий по мере вращения зеркала. Так как, однако, весь этот процесс повторяется 25 раз в секунду, то мы видим на экране стабильную, постепенно ослабевающую полосу, распределение яркости вдоль ко-

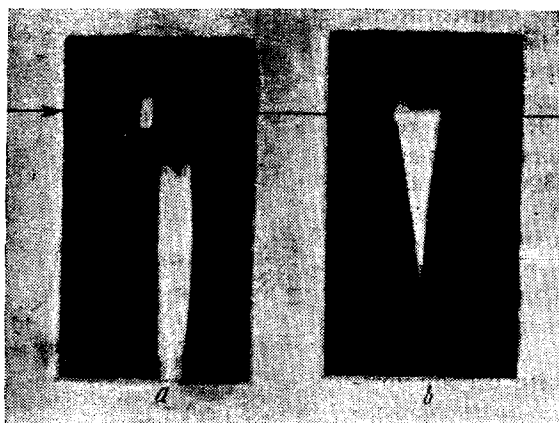


Рис. 5. Фотография свечения струи ртутного пара, полученная Рэлеем по методу Вуда: *a* — снимок в видимом свете, *b* — в длине волны 2537 Å°. Давление пара ртути 10 мм. Струя направлена сверху вниз; стрелкой отмечено положение возбуждающего пучка.

торой, как и в прежних методах, воспроизводит временной ход свечения. По оценке авторов, разрешающая способность этого фосфороскопа может быть доведена до 10^{-6} сек.

Когда мы делаем попытку применить фосфороскоп любого типа к изучению процессов с длительностью порядка 10^{-8} — 10^{-9} сек., то, конечно, с полной силой выступают те принципиальные затруднения в интерпретации наблюдаемой картины, о которых шла речь выше. В силу этого не только конструктивное оформле-

ние, но и самая теория этих методов приобретают совершенно специфический характер и требуют специального рассмотрения.

Легко видеть, что принципиального различия в этом отношении между приборами обоих разобранных выше типов не существует. Конечной длительности промежутка времени, в течение которого производится наблюдение в фосфороскопах типа Беккереля, соответствует конечная ширина того участка светящейся полосы или струи, яркость которого регистрирует фотометр в приборах с пространственной развёрткой; точно так же конечному периоду открытия первого затвора в беккерелевском фосфороскопе соответствует в методе Вуда конечная ширина участка, на протяжении которого изучаемое вещество подвергается действию возбуждающего излучения. Таким образом, все принципиальные затруднения, возникающие при изучении процессов весьма кратковременных, в равной мере относятся к приборам обоих типов. Однако круг объектов, свечение которых поддаётся изучению, значительно шире для фосфороскопов

беккерелевского типа, и именно приборы, представляющие собой развитие этих фосфороскопов, и применялись в последние годы особенно плодотворно для изучения люминесценции растворов. Для прибора такого рода Гавиола предложил название «флуорометр», которое уже довольно прочно укоренилось в литературе. Этим приборам и методам и посвящена в основном настоящая статья.

2. ТЕОРИЯ ФЛУОРОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Принципиальные отличия флуорометрических методов от обычных фосфороскопических обусловлены тем, что при длительности изучаемого процесса порядка 10^{-8} — 10^{-9} сек., мы не в состоянии уже осуществить «вспышки» возбуждения, длительность которой была бы меньше, чем длительность свечения, и не можем стало быть наблюдать свечение в интервале между двумя такими вспышками, т. е. при исключённом воздействии возбуждающего света на люминесцирующее вещество. При этом, очевидно, для того чтобы метод мог давать однозначные результаты, необходимо, чтобы элементарный закон затухания свечения, т. е. закон, определяющий ход высвечивания каждой отдельной группы молекул или атомов, возбуждённых в некоторый определённый момент времени, не зависел ни от наличия в среде других возбуждённых центров, ни от интенсивности света, действующего на вещество во время пребывания этих молекул в возбуждённом состоянии.

Эти условия прежде всего ограничивают область применения рассматриваемой теории процессами спонтанного — или вообще мономолекулярного — свечения. В процессах рекомбинационного свечения вероятность высвечивания каждого отдельного центра люминесценции зависит от общей концентрации всех электронов, оторванных от своих центров и от их локализации. Поэтому закон затухания люминесценции рекомбинационного типа, например, люминесценции кристаллофосфоров, существенно зависит от длительности и интенсивности предшествовавшего возбуждения и от интенсивности света, действующего на вещество в период его высвечивания (см., например, работы Антонова-Романовского⁸). В силу этого излагаемая ниже теория флуорометрических измерений неприменима к случаям рекомбинационного свечения, для которых соответствующая теория была бы значительно сложнее.

С другой стороны, Вейскопф⁹ обратил внимание на необходимость проведения различия между атомными состояниями обычного стабильного типа и состояниями, возбуждаемыми непрерывно падающим светом. Различие между этими типами состояний заключается в том, что для первого типа энергия имеет определённое значение, а для второго типа энергия неопределённа в квантовом смысле. Это обстоятельство заставляет весьма осторожно употреблять классическое понятие «длительности жизни» возбуждённых атомов или моле-

кул, так как это понятие связано с понятием энергетически определённого состояния и не может быть обычным способом использовано в качестве характеристики состояний второго типа. Анализируя теорию флуорометра, Вейскопф указал на необходимость большой осторожности в интерпретации полученных результатов. Его расчёты относятся, однако, к случаю флуоресценции атомов при строго монохроматическом возбуждении. Как указывает сам Вейскопф (loc. cit., стр. 110), флуорометрические измерения дают правильные результаты, если возбуждение производится широкой областью частот вблизи резонансной частоты. Кроме того, повидимому, соображения Вейскопфа не могут быть перенесены на случаи флуоресценции сложных молекул, которая не носит резонансного характера, а, напротив, характеризуется широкими полосами абсорбции и излучения, смещёнными друг относительно друга в соответствии с правилом Стокса (ср. работу Яблонского¹⁰). Поэтому в дальнейшем эта квантовомеханическая точка зрения не учитывается, и мы допускаем возможность вести рассуждения в предположении о наличии только состояний первого типа. С этими оговорками и ограничениями общая теория флуорометрических измерений представляется в следующем виде.

Пусть закон изменения интенсивности модулированного возбуждающего пучка выражается периодической функцией $E(t)$ с периодом T или циклической частотой модуляции $\omega = \frac{2\pi}{T}$. Аналогичную функцию, выражающую временной ход интенсивности возбуждаемой этим светом люминесценции, мы обозначим через $L(t)$, а элементарный закон затухания — через $\Phi(t)$. При этом, чтобы не вводить во все последующие формулы несущественных постоянных множителей, мы нормируем функцию $\Phi(t)$ так, чтобы имело место равенство

$$\int_0^{\infty} \Phi(t) dt = 1. \quad (2.1)$$

Так как при практически реализуемых значениях интенсивности возбуждения число возбуждаемых в каждый момент молекул пропорционально мгновенному значению интенсивности возбуждающего пучка, то наблюдаемая в некоторый момент t интенсивность света люминесценции, испускаемого группой молекул, возбуждённых в некоторый предшествующий момент $(t - \vartheta)$, равна $E(t - \vartheta) \Phi(\vartheta) d\vartheta$. В каждый данный момент, однако, мы наблюдаем люминесценцию, излучаемую различными группами молекул, возбуждёнными во все предшествующие моменты времени. Из этого следует, что функции $E(t)$ и $L(t)$ должны быть связаны друг с другом интегральным уравнением

$$L(t) = \int_0^{\infty} E(t - \vartheta) \Phi(\vartheta) d\vartheta. \quad (2.2)$$

Ядро этого уравнения — функция $E(t)$ — во всех практически применяемых устройствах есть чётная периодическая функция, разложение которой в ряд Фурье имеет вид

$$E(t) = \sum_{m=0}^{\infty} E_m \cos m\omega t. \quad (2.3)$$

Подставляя это разложение в выражение (2.2), мы видим, что разложение в ряд Фурье функции $L(t)$ имеет вид

$$L(t) = \sum_{m=0}^{\infty} A_m E_m \cos(m\omega t - \varphi_m), \quad (2.4)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A_m \cos \varphi_m &= \int_0^{\infty} \Phi(\vartheta) \cos m\omega\vartheta d\vartheta, \\ A_m \sin \varphi_m &= \int_0^{\infty} \Phi(\vartheta) \sin m\omega\vartheta d\vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (2.5)$$

Таким образом, каждая гармоническая составляющая функции $L(t)$ сдвинута по фазе относительно соответствующей гармоники функции $E(t)$ на величину φ_m , определяемую соотношением

$$\operatorname{tg} \varphi_m = \frac{\int_0^{\infty} \Phi(\vartheta) \sin m\omega\vartheta d\vartheta}{\int_0^{\infty} \Phi(\vartheta) \cos m\omega\vartheta d\vartheta}, \quad (2.6)$$

а величины A_m , представляющие собой отношения амплитуд этих составляющих, определяются из соотношений

$$A_m^2 = \left[\int_0^{\infty} \Phi(\vartheta) \cos m\omega\vartheta d\vartheta \right]^2 + \left[\int_0^{\infty} \Phi(\vartheta) \sin m\omega\vartheta d\vartheta \right]^2. \quad (2.7)$$

При принятом нами условии нормировки функции $\Phi(t)$, очевидно, $A_0 = 1$, и так как $\Phi(t)$ — функция убывающая, то, вообще говоря, множители A_m меньше единицы и убывают с номером гармоники. Деформация кривой $L(t)$ по сравнению с кривой $E(t)$ заключается, следовательно, в том, что эта кривая является «уплощённой»: максимумы её опущены, а минимумы приподняты по сравнению с кривой $E(t)$.

На практике всегда период модуляции возбуждающего света T значительно больше длительности затухания, так что при $t \geq T$ можно считать $\Phi(t) = 0$ и, следовательно, в формулах (2.5) верхний предел интегрирования можно считать равным T .

Таким образом, определив на опыте значения величин A_m и φ_m для достаточного числа гармонических составляющих функций $E(t)$ и

$L(t)$, мы могли бы определить соответствующее количество коэффициентов Фурье для функции, которая в интервале $(0, T)$, т. е. практически на протяжении всего процесса свечения, совпадает с функцией $\Phi(t)$. Иными словами, мы могли бы с нужной степенью точности восстановить ход функции $\Phi(t)$. Практически, однако, такой путь определения функции $\Phi(t)$ является сложным и ненадёжным. Все исследователи, применявшие флуорометрический метод исследования процесса затухания свечения, предпочитали идти иным путём. На основе тех или иных общих представлений делались некоторые предположения относительно характера функции $\Phi(t)$ и вычислялись ожидавшиеся в этом случае соотношения между функциями $E(t)$ и $L(t)$. Сопоставление опытных данных с результатами этих вычислений даёт возможность определить численные значения констант, входящих в элементарный закон затухания $\Phi(t)$, и в известной степени проверить правильность исходных предположений о форме этой функции.

Предположим, например, как это чаще всего делается, что затухание происходит по простому экспоненциальному закону

$$\Phi(t) = \frac{1}{\tau} \cdot e^{-t/\tau}, \quad (2.8)$$

который соответствует наиболее естественному предположению, что вероятность спонтанного излучения возбуждённой частицы не меняется за время пребывания её в возбуждённом состоянии. Такой закон затухания непосредственно приводит к соотношениям

$$\operatorname{tg} \varphi_m = m\omega\tau, \quad A_m = \frac{1}{1 + m^2\omega^2\tau^2} = \cos \varphi_m. \quad (2.9)$$

Таким образом, в случае экспоненциального затухания люминесценции для определения величины τ — средней длительности свечения или средней «длительности жизни» возбуждённого состояния — достаточно измерить сдвиг фазы между какими-нибудь двумя соответственными гармоническими составляющими функций $E(t)$ и $L(t)$ или отношение амплитуд этих составляющих.

Во многих случаях можно с практически достаточной точностью пренебречь всеми обертонами основной частоты в разложении функции $E(t)$ в ряд Фурье, т. е. можно считать, что модуляция возбуждающего света происходит по простому синусоидальному закону

$$E(t) = E_0 + E_1 \cos \omega t. \quad (2.10)$$

В этом случае, очевидно,

$$L(t) = E_0 + A \cos(\omega t - \varphi), \quad (2.11)$$

где

$$\operatorname{tg} \varphi = \omega\tau, \quad A = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2\tau^2}} = \cos \varphi. \quad (2.12)$$

Таким образом, при чисто синусоидальной модуляции и экспоненциальном затухании задача определения величины τ сводится просто к измерению сдвига фаз между функциями $E(t)$ и $L(t)$ или к определению отношения амплитуд их переменных составляющих.

Заметим ещё, что сделанное нами допущение о чётности функции $E(t)$ не нарушает общности наших выводов. Мы легко пришли бы к тем же выводам, написав разложение в ряд Фурье для произвольной периодической функции.

Легко видеть далее, каким образом выведенные соотношения позволяют проверить правильность лежащего в их основе предположения о том, что затухание люминесценции происходит по экспоненциальному закону. Для этого достаточно произвести измерения сдвига фазы φ между кривыми $L(t)$ и $E(t)$ при разных частотах модуляции $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$. Если экспоненциальный закон затухания действительно имеет место, то, вычисляя τ по формулам (2.7) или (2.10), мы для любой пары значений $\omega_1, \varphi_1; \omega_2, \varphi_2; \dots$ получим одно и то же значение τ .

Если бы затухание следовало не экспоненциальному, а какому-нибудь другому закону, то соотношения между функциями $L(t)$ и $E(t)$ были бы иными, и следовательно, той же средней длительности процесса затухания свечения соответствовала бы в эксперименте другая связь между ω_i и φ_i . Например, если бы все возбуждённые молекулы излучали через один и тот же промежуток времени t_0 после момента возбуждения, то, очевидно, средняя длительность затухания была бы равна t_0 , но для вычисления этой величины мы должны были бы воспользоваться формулой

$$\omega t_0 = \varphi \quad (2.13)$$

при синусоидальной модуляции или формулой

$$m\omega t_0 = \varphi_m \quad (2.14)$$

в общем случае. Как видим, в этом случае сдвиг фаз между соответствующими гармониками функций $E(t)$ и $L(t)$ должен быть пропорционален частоте модуляции ω или номеру гармоники. Все амплитудные множители A_m при этом были бы равны единице, т. е. «эффект уплощения» кривой $L(t)$ не имел бы места. Нетрудно видеть, что в этом случае кривая $L(t)$ была бы просто подобна $E(t)$, но только смещена относительно неё по оси времени на отрезок $2\pi \frac{t_0}{T}$.

В качестве примера, иллюстрирующего сказанное о возможности проверки правильности исходных предположений о типе функции $\Phi(t)$, можно привести результаты флуорометрических измерений величины τ для раствора флуоресцеина в спирту при комнатной температуре. Эти измерения были произведены Шимановским¹¹ и позже мной¹² при различных значениях частоты модуляции, причём во всех слу-

чаях можно было с достаточной степенью точности считать модуляцию синусоидальной. В табл. 1 приведены значения циклической частоты модуляции ω и соответствующие полученные в эксперименте значения сдвига фаз φ , а также вычисленные из этих значений по формулам (2.10) и (2.11) значения τ . Как видим, предположение об экспоненциальном законе затухания приводит к хорошему согласию всех результатов измерений, тогда как формула (2.11) даёт систематические расхождения в значениях τ , превышающие возможные случайные ошибки измерения. Это даёт основания считать, что затухание растворов красителей при комнатной температуре, действительно, происходит по экспоненциальному закону. Такого же рода анализ данных, полученных при низких температурах ¹², показывает, что в этих условиях в ряде случаев возможны очень серьёзные изменения формы этого закона.

Таблица 1

Результаты флуорометрических измерений, выполненных при различных значениях частоты модуляции возбуждающего света

(раствор флуоресценна в спирте при комнатной температуре)

Циклическая частота ω (сек. ⁻¹)	Наблюдаемые значения φ (град.)	$\tau \cdot 10^9$ сек.	
		По форм. (2.12)	По форм. (2.13)
1,047 *)	29,6	4,9	5,4
1,407 **)	37,6	4,65	5,5
1,984 *)	47,1	4,1	5,4
2,387 **)	52,0	3,8	5,35

Интересно отметить ещё один критерий экспоненциальности затухания. Так как ω и τ — величины существенно положительные, то при экспоненциальном законе затухания величина φ ни при каких условиях не может иметь значений, больших чем $\frac{\pi}{2}$. То же имеет место для любого закона затухания, который можно аппроксимировать в виде суммы некоторого числа экспонент с положительными коэффициентами. Напротив, для случая, когда имеет место постоянная для всех молекул задержка излучения [формула (2.12)], и для других подобных случаев величина φ ничем не ограничена и может иметь произвольные значения. При достаточно больших зна-

*) Измерения Шимановского ¹¹.

**) Измерения автора ¹².

чениях ω должны наблюдаться сдвиги фаз φ , превышающие $\frac{\pi}{2}$. Наконец, некоторые заключения о характере закона затухания можно сделать и из сопоставления величин A_m и φ_m .

Таким образом, хотя по существу дела флуорометрические методы не позволяют непосредственно восстановить из экспериментальных данных закон затухания свечения, однако анализ всей совокупности фактов во многих случаях позволяет установить функциональный характер этого закона, а тогда флуорометрические методы позволяют с довольно высокой точностью определить численные значения входящих в этот закон констант.

Как мы видели, экспериментальная задача сводится всегда к определению сдвига фаз φ или амплитудного множителя A , характеризующего соотношения между соответственными гармониками функций $L(t)$ и $E(t)$ или между самими этими функциями. Однако

в силу малости периода этих функций непосредственное изучение их представляет весьма значительные экспериментальные трудности, которые удалось в известной степени преодолеть лишь в сравнительно недавнее время. В более старых методах функции $L(t)$ и $E(t)$ заменялись другой парой функций, которые сохраняют те же фазовые и амплитудные соотношения, но легче поддаются экспериментальному наблюдению. По существу различие между многочисленными вариантами флуорометрической методики, предложенными различными авторами, сводится к различию в способах этой замены.

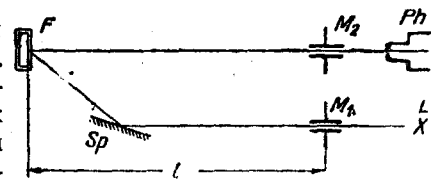


Рис. 6. Общая принципиальная схема флуорометров с двукратной модуляцией светового пучка.

3. ФЛУОРОМЕТРЫ С ДВУКРАТНОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ СВЕТОВЫХ ПУЧКОВ

Общая схема установок этого типа, в которых ещё отчётливо видна историческая связь их с идеей фосфороскопа Беккереля, показана на рис. 6. Возбуждающий свет источника L , пройдя через первое модулирующее устройство M_1 , попадает в F либо на рассеивающую поверхность, либо на исследуемое флуоресцирующее вещество. Вторичный пучок диффузно отражённого света или, соответственно, света флуоресценции направляется на второе модулирующее устройство M_2 , работающее синхронно с первым, и интенсивность его после второй модуляции измеряется тем или иным фотометром Ph .

Если θ есть время, затрачиваемое светом на прохождение пути M_1FM_2 , то, очевидно, измеряемые средние значения интенсив-

ности вторичного пучка в случае рассеянного света и в случае флуоресценции соответственно равны

$$I(\theta) = \frac{1}{T} \int_0^T E(t - \theta) R(t) dt \quad (3.1)$$

и

$$F(\theta) = \frac{1}{T} \int_0^T L(t - \theta) R(t) dt, \quad (3.2)$$

где $R(t)$ есть функция, аналогичная $E(t)$ и выражающая ход «прозрачности» второго модулирующего устройства.

Подставляя в последнюю формулу выражение (2.2) для функций $L(t)$ и меняя порядок интегрирования, получаем следующее интегральное уравнение, связывающее функции $F(\theta)$ и $I(\theta)$:

$$F(\theta) = \int_0^\infty I(t + \theta) \Phi(t) dt. \quad (3.3)$$

За исключением знака при θ , это уравнение совершенно тождественно уравнению (2.2), связывающему функции $E(t)$ и $L(t)$. Поэтому фазовые и амплитудные соотношения между соответственными гармоническими составляющими функций $F(\theta)$ и $I(\theta)$ таковы же, как и между составляющими функций $L(t)$ и $E(t)$, и мы с одинаковым правом можем пользоваться для изучения закона затухания люминесценции как одной, так и другой парой функций. Различие будет только в знаке при сдвиге фазы ϕ ; в то время как кривая $L(t)$ отстает от кривой $E(t)$, кривая $F(\theta)$ опережает кривую $I(\theta)$. В сказанном легко убедиться и непосредственно, подставляя в выражения (3.1) и (3.2) разложения функций $E(t)$ и $R(t)$ в ряд Фурье и выполняя соответствующие интегрирования с учётом ортогональности системы функций $\sin mx$, $\cos mx$.

Если оптическая длина пути луча M_1FM_2 равна $2l$, то очевидно $\theta = \frac{2l}{c}$, и мы можем в функциях $F(\theta)$ и $I(\theta)$ заменить переменную θ переменной l , причём период новых функций $F(l)$ и $I(l)$, равен $\lambda/2$, где $\lambda = cT$ есть длина волны, соответствующая периоду модуляции T . Экспериментально легко получить функции $F(l)$ и $I(l)$, изменяя расстояние l между модулирующими устройствами и поверхностью F и измеряя соответствующие средние значения интенсивности света после прохождения через второе модулирующее устройство. Как видим, экспериментальная схема здесь ещё вполне соответствует схеме фосфороскопа Беккереля, но интерпретация полученных результатов совершенно отлична от того, с чем мы имеем дело при изучении сравнительно длительных процессов.

Впервые высокочастотная модуляция света была использована для измерения малых промежутков времени Абрагамом и Лемуанем¹⁸

в 1899 г. Их установка непосредственно была предназначена для измерения инерционности электрооптического эффекта Керра, т. е. для измерения времени релаксации искусственной анизотропии, создаваемой полем. Однако заложенная в основу её идея оказалась очень плодотворной и нашла себе применение и во многих других случаях, где возникает необходимость измерения очень малых промежутков времени. Сюда относятся, в частности, флуорометрические измерения и современные методы измерения скорости света на коротких базисах.

Схема установки Абрагама и Лемуаня изображена на рис. 7. Яркость искры S , наблюдаемой через ячейку Керра N_1 , K , N_2 , зависит от сдвига фазы между обыкновенной и необыкновенной компонентами проходящего через конденсатор Керра светового луча. Перемещая зеркала M_1 , M_2 , т. е. увеличивая интервал между моментом пробоя искрового промежутка и моментом прохождения света через конденсатор, Абрагам и Лемуань наблюдали постепенное ослабление яркости искры и из этих наблюдений сумели установить, что для сероуглерода время релаксации Керр-эффекта не превышает 10^{-8} сек.

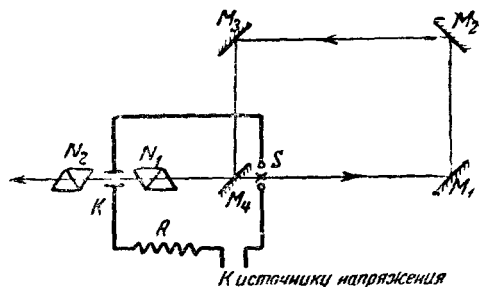


Рис. 7. Схема установки Абрагама и Лемуаня для измерения инерционности Керр-эффекта.

В 1921 г. Вуд¹⁴ впервые применил установку Абрагама и Лемуаня к исследованию затухания фотолюминесценции. Он освещал искрой кристаллы платино-синеродистого бария и наблюдал их через Керр-ячейку. При этом было ещё отчётливо видно их зелёное свечение, что было бы невозможно, если бы между возбуждением и излучением существовала «темная пауза» длительностью в 10^{-7} сек. или больше.

Дальнейшее усовершенствование методики для получения количественных данных о длительности люминесценции было осуществлено Готтлингом¹⁵ в 1923 г. Поместив между конденсатором Керра и николем N_2 двоякопреломляющую призму Волластона, Готтлинг измерял сдвиг фаз между компонентами эллиптически поляризованного в конденсаторе света. Такого рода измерения он производил как для света самой искры, так и для света люминесценции, возбуждённой этой искрой, причём оказалось, что при одной и той же оптической длине пути сдвиг фазы для возбуждающего света всегда был больше, чем для света люминесценции. Это обусловлено, очевидно, дополнительной задержкой света в люминесцирующем веществе. Для того чтобы получить с возбуждающим светом такой же сдвиг фазы, как со светом флуоресценции, нужно было в первом случае увеличить

длину пути на некоторый отрезок Δl , т. е. увеличить время, затрачиваемое светом на прохождение этого пути, на величину $\Delta t = \frac{\Delta l}{c}$.

Предполагая, что все возбуждённые в некоторый момент молекулы излучают через один и тот же интервал времени τ после возбуждения, Готтлинг полагал, что этот промежуток — средняя длительность жизни возбуждённых молекул или длительность «темновой паузы» — равен Δt .

Предположение Готтлинга о ходе затухания свечения, однако, отнюдь не является обязательным или единственно возможным. На-

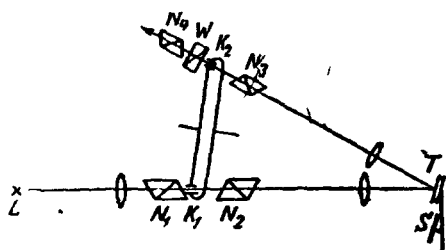


Рис. 8. Схема флуорометра Гавиолы. Первичный (возбуждающий) пучок света модулируется Керр-ячейкой N_1 , K_1 , N_2 , вторичный пучок, исходящий из сосуда с флуоресцирующим веществом T или из рассеивающей поверхности S , модулируется ячейкой N_3 , K_2 , N_4 . На конденсаторы обеих ячеек подаётся напряжение от одного и того же лампового генератора незатухающих колебаний.

против, и произведённые Винном непосредственные наблюдения затухания свечения возбуждённых атомов, и общие представления о механизме излучения делают значительно более вероятным предположение, что свечение начинается с наибольшей интенсивностью в момент возбуждения и затухает по экспоненциальному закону. Методика Готтлинга не позволяла сделать выбор между этими гипотезами, и это послужило непосредственным поводом для той глубокой переработки её, которую произвёл Гавиола¹⁶. Нужно заранее сказать, что решить вопрос

о функциональном характере закона затухания Гавиола не сумел. Причины этого носят не принципиальный, а чисто технический характер, и мы здесь на них подробнее останавливаться не будем. Тем не менее работа Гавиолы имела исключительно важное значение для всего последующего развития флуорометрической методики исследования процессов затухания свечения.

Схема последнего варианта флуорометра Гавиолы изображена на рис. 8. Легко видеть, что с принципиальной стороны она совершенно точно соответствует общей схеме флуорометров с двукратной модуляцией (рис. 6), за исключением того обстоятельства, что измеряемой величиной является не интенсивность света после второй модуляции, а степень эллиптичности его поляризации, измеряемая углом δ , на который нужно повернуть николь N_4 , чтобы уравнять яркость обоих полей зрения, создаваемых призмой Волластона W . Это не имеет, впрочем, принципиального значения, так как от измеренного угла поворота николя δ , при котором уравниваются поля зрения, полученные с помощью призмы Волластона, нетрудно, в слу-

чае надобности, перейти к интенсивности соответствующего пучка. Практически такая надобность не возникает, так как положения максимумов и минимумов кривых $\delta_I(I)$ и $\delta_F(I)$, полученных соответственно для рассеянного света и света флуоресценции, совпадают с положениями максимумов и минимумов кривых $I(I)$ и $F(I)$.

Модуляция как первичного, так и вторичного световых пучков осуществлялась в установке Гавиолы, как и в прежних работах, ячейками Керра, но важным методическим нововведением являлось то обстоятельство, что вместо применявшихся ранее затухающих колебаний искрового разряда Гавиола накладывает на ячейки Керра переменное электрическое напряжение высокой частоты, получаемое от лампового генератора незатухающих колебаний. Таким образом Гавиола впервые осуществляет чисто периодическую модуляцию световых пучков. Для получения более выгодной характеристики Керр-ячеек Гавиола накладывал на их обкладки, помимо переменного напряжения, также и постоянное поляризующее напряжение, приблизительно равное амплитуде переменного.

С помощью этой установки Гавиола измеряет среднюю длительность свечения τ следующим образом. Изменяя расстояние между первым модулирующим устройством и зеркалом S и измеряя каждый раз соответствующие значения величины δ , он строит по точкам кривую $\delta_I(I)$, а затем для кривой $\delta_F(I)$ снимает только одну точку, соответствующую некоторому определённом расстоянию $l = l_0$. Разделив на кривой $\delta_I(I)$ ту точку l' , для которой $\delta_I(l') = \delta_F(l_0)$, и обозначив через Δl разность $l' - l_0$, Гавиола вычисляет τ по формуле $\tau = \frac{2\Delta l}{c}$.

В этом способе вычисления есть, конечно, известная неточность и непоследовательность. Гавиола полагает, что затухание свечения происходит по экспоненциальному закону, между тем как применяемая им формула была бы строго справедлива лишь в том случае, если бы имела место постоянная «пауза» между поглощением и излучением, как это предполагал Готтлинг. При экспоненциальном законе затухания кривая $\delta_F(I)$ не только сдвинута относительно кривой $\delta_I(I)$, но и деформирована («эффект уплощения», см. выше). Поэтому вычисление сдвига фазы по произвольной точке является неточным и неоднозначным. Помимо того, при этом законе затухания вычисление τ должно, как мы видели, производиться по формуле $\omega\tau = \operatorname{tg} \varphi$, а не по формуле $\omega\tau = \varphi$, равносильной формуле Гавиолы.

На эти обстоятельства обратил внимание Душинский¹⁸, подвергший очень глубокому анализу основы теории флуорометрических измерений. В своём экспериментальном исследовании длительности свечения D -линий натрия он воспроизвёл установку Гавиолы, не внося существенных изменений в её конструкцию, но значительно улучшив методику вычисления длительности возбуждённого состояния τ из полученных экспериментальных данных.

Гапфильд¹⁹ также применил установку Гавиолы для исследования свечения некоторых газов, в том числе паров натрия. Полученные им результаты интересны, но в методику измерений он не внёс ничего принципиально нового.

Следующий важный шаг вперёд в развитии методики флуорометрических измерений связан с работами Шимановского¹¹, опубликованными в 1935 г. Из рис. 9, изображающего принципиальную схему флуорометра Шимановского, видно, что эта установка по существу весьма сходна с установкой Гавиолы. Как и там, модуляция света осуществляется двумя керровскими ячейками с конденсаторами K_1 и K_2 ; при разных значениях расстояния l измеряется эллиптичность поля-

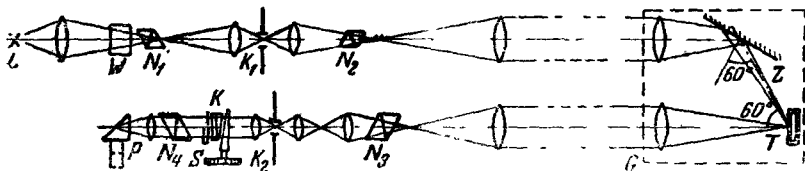


Рис. 9. Схема флуорометра Шимановского.

ризации света после его прохождения через второй конденсатор Керра K_2 . Это измерение производится, однако, не с помощью призмы Волластона и николя, как это делал Гавиола, а с помощью компенсатора Бабинье-Солейля K с полутеневою пластинкой Шивеши, установленного между конденсатором K_2 и николем N_4 . Таким образом фактически измеряется тот дополнительный сдвиг фазы α между компонентами эллиптически поляризованного луча, который необходимо внести для уравнивания полей зрения, наблюдаемых с помощью небольшой зрительной трубы. Этот сдвиг фазы, очевидно, пропорционален смещению компенсатора Δk .

Существенной особенностью методики Шимановского является то, что, учитывая соображения Душинского, он снимает полностью зависимость величины Δk (или α) от расстояния l не только для рассеянного света («главная кривая» на рис. 10), но и для света флуоресценции («флуоресцентная кривая» на том же рис.) и вычисляет сдвиг фаз между кривыми $\alpha_I(l)$ и $\alpha^F(l)$ из смещения минимумов этих кривых x по формуле

$$\varphi = 4\pi \frac{x}{\lambda}. \quad (3.4)$$

По аналогии с известным соотношением: $I \sim \sin^2 \frac{\varphi}{2}$, связывающим интенсивность прошедшего через керр-ячейку света с создающейся в этой ячейке разностью фаз между компонентами эллиптически поляризованного света, Шимановский считает, что кривые $\sin^2 \frac{\alpha_I(l)}{2}$ и $\sin^2 \frac{\alpha^F(l)}{2}$ тождественны с кривыми $I(l)$ и $F(l)$ соответственно. Это

неверно. Легко показать, что в случае, когда на ячейку наложено переменное напряжение, такой простой переход от установки компенсатора к интенсивности, которую ячейка пропускала бы без него, или обратно от интенсивности к смещению компенсатора уже невозможен (см. ¹⁹). Тем не менее применение формулы (3.4) для вычисления интересующего нас сдвига фаз φ вполне законно, так как минимумы и максимумы кривых $\alpha_I(l)$ и $I(l)$, с одной стороны, и $\alpha_F(l)$ и $F(l)$, с другой стороны, совпадают.

Однако, определив таким образом значительно точнее, чем это делалось раньше, сдвиг фаз φ , Шимановский далее вычисляет величину τ (для экспоненциального затухания) не по правильной формуле $\omega\tau = \operatorname{tg} \varphi$, а по приближенной формуле Гавиолы: $\omega\tau = \varphi$ или $\tau = \frac{\varphi}{\omega}$. При сравни-

тельно небольших значениях φ вносимая этим ошибка невелика, но при больших она может уже превысить случайные погрешности измерения (см. табл. I, стр. 230).

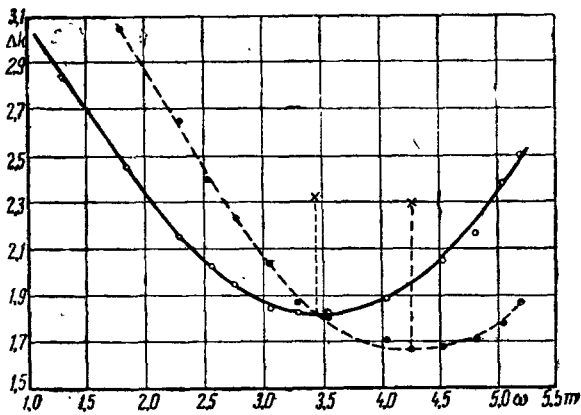


Рис. 10. Сдвиг фазы между компонентами света после прохождения через второй конденсатор Керра (K_2) в флуорометре Шимановского, как функция от расстояния между модулирующими устройствами: пунктир — для рассеянного света («главная кривая»), сплошная кривая — для света флуоресценции («флуоресцентная кривая»).

Последней по времени конструкции флуорометров с двукратной модуляцией световых пучков является установка, построенная автором совместно с Шимановским ²⁰ в 1937 г. Наиболее существенной её особенностью является применение нового модулирующего устройства, заменившего ячейки Керра, применявшиеся во всех прежних флуорометрах. Необходимость отыскания нового, более совершенного устройства для высокочастотной модуляции света обусловлена рядом неудобств и недостатков, возникающих при применении для этой цели Керр-ячеек.

Принципиальным недостатком применения керр-ячейки в качестве модулирующего устройства в флуорометрах является то обстоятельство, что возбуждение люминесценции при этом всегда производится светом линейно поляризованным, а не естественным; точно так же из света люминесценции николю N_3 отбирает лишь одну компоненту, соответствующую его ориентации. Как будет показано ниже (§ 7), при таких

условиях измеренные значения τ могут отличаться от истинных на вполне заметную величину, и результаты измерения зависят от взаимной ориентации плоскостей колебаний, пропускаемых николями N_2 и N_3 .

Из чисто технических неудобств, связанных с применением в этих устройствах керр-ячейки, важнейшим является нагревание нитробензола в поле высокой частоты. Следствием этого является, с одной стороны, изменение керр-константы, а, с другой, — изменение ёмкости контура генератора и, следовательно, изменение частоты модуляции. В опытах Шимановского, например, нагревание нитробензола происходило со скоростью 4° в минуту, тогда как уже нагревание, превышающее $0,5^\circ$, заметно искажало результаты. Таким образом, в распоряжении наблюдателя для производства отсчёта имелось только 7 секунд, после чего необходимо было высокое напряжение с ячейки снимать и выжидать, пока нитробензол охладится до прежней температуры. Затруднительность такой процедуры очевидна.

Для устранения указанных и других недостатков керр-ячейки Душинский¹⁸ пытался устроить световой модулятор, основанный на зависимости вращения плоскости поляризации в кварце от величины наложенного на кварц напряжения. Эта попытка не дала, однако, положительных результатов из-за малой интенсивности получаемого таким образом модулированного света. Идею Душинского удалось позже несколько развить Брюнингаузу²¹, но подробности о его работе отсутствуют. Повидимому, и Брюнингауз не сумел осуществить на этом принципе модулирующее устройство, которое могло бы быть применено в флуорометре.

В основе нашего модулирующего устройства лежит идея использования так называемого эффекта Дебая-Сирса, т. е. явления диффракции света на ультразвуковых волнах. Принципиальная возможность использования этого явления для осуществления высокочастотной модуляции света была отмечена ещё в 1934 г. Мандельштамом, Ландсбергом и Папалекси и одновременно Карлюсом. Одновременно с нами и независимо от нас такое же модулирующее устройство применил в своём флуорометре О. Меркс (см. § 4).

Принципиальная схема нашего модулирующего устройства изображена на рис. 11. Светящееся тело источника L отображается конденсором K на горизонтальной входной щели установки S_1 , помещённой в главном фокусе объектива O_1 . В параллельном пучке лучей, выходящем из этого объектива, помещается пьезокварцевая пластинка Q , на обкладки которой подаётся напряжение высокой частоты от генератора. Надлежащим образом расположенные диафрагмы задерживают весь свет, проходящий мимо кварца; прошедший же через кварц свет фокусируется объективом O_2 на выходной щели установки S_2 .

Если частота наложенного на кварц напряжения совпадает с собственной частотой механических колебаний кварца или с одной из гармоник этой частоты, то в кварце возникает стоячая ультразвуко-

вая волна соответствующей частоты, на которой происходит диффракция проходящего через кварц светового пучка. В плоскости щели S_2 при этом наблюдается хорошо выраженная диффракционная картина, содержащая спектры нескольких порядков. Так как диффракция происходит на стоячей ультразвуковой волне, то световая энергия в этой диффракционной картине непрерывно перераспределяется между спектрами различных порядков. В моменты, когда амплитуда ультразвуковой волны проходит через ноль, диффракции

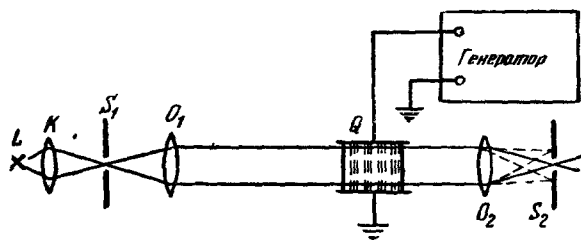


Рис. 11. Принципиальная схема устройства для высокочастотной модуляции света, основанного на эффекте Дебая-Сирса.

нет, и вся энергия светового пучка сосредоточена в центральном изображении щели — спектре нулевого порядка. По мере возрастания амплитуды возрастает интенсивность диффракционной картины, и всё более значительная часть энергии переносится в спектры более высоких порядков за счёт соответствующего уменьшения энергии в центральном изображении. Если частота ультразвуковых колебаний равна ν , то весь этот процесс перераспределения энергии повторяется периодически с частотой 2ν . Щель S_2 юстируется так, что она пропускает только центральное изображение (спектр нулевого порядка) и задерживает весь свет, попадающий в спектры более высоких порядков. Понятно, что при этом интенсивность проходящего через щель света периодически изменяется с частотой 2ν . Можно было бы, конечно, расположить щель S_2 и так, чтобы она пропускала свет не центрального изображения щели S_1 , а одного диффракционных спектров, или заменить щель S_2 экраном, задерживающим центральное изображение и пропускающим весь диффрагированный свет. Хотя при этом глубина модуляции достигает 100%, однако практически выделение центрального изображения оказалось более удобным.

Применявшаяся нами пьезокварцевая пластинка имела размеры 3×4 см при толщине 2 см. Частота электромагнитных колебаний генератора совпадала, конечно, не с основной собственной частотой механических колебаний такой толстой пластинки, а с одним из очень высоких обертонов её.

Для того чтобы при этих условиях можно было получить достаточно интенсивные ультразвуковые колебания, необходимо было подавать на обкладки кварца довольно высокое напряжение порядка нескольких тысяч вольт. При частоте напряжения в 11 — 12 тысяч герц, что соответствует циклической частоте модуляции около $1,5 \cdot 10^8$ гц, модуляция получалась ещё очень глубокой. По приближённой оценке глубина модуляции в этих условиях составляла свыше

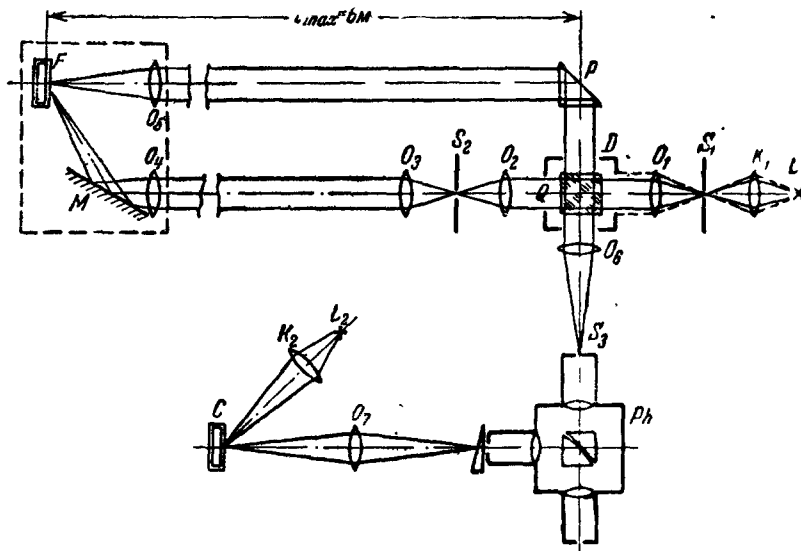


Рис. 12. Принципиальная схема флуорометра Тумермана и Шимановского.

80%. В некоторых опытах нам удавалось добиться достаточной глубины модуляции и при значительно более высокой частоте (около $5 \cdot 10^8$ гц).

Принципиальная схема флуорометрической установки, описанной в работе автора и Шимановского²⁰, изображена на рис. 12. В правой части этого рисунка показано модулирующее устройство, отдельные детали которого обозначены теми же буквами, что на рис. 11. Выходная щель модулятора расположена в главном фокусе объектива O_3 , направляющего параллельный пучок модулированного света на объектив O_4 , который после отражения от зеркала M даёт изображение щели S_2 в плоскости F , где находится рассеивающая пластинка или сосуд с флуоресцирующим веществом. Свет флуоресценции (или соответственно рассеянный свет) направляется обратно объективом O_5 , в главном фокусе которого расположено изображение щели S_4 . Этот параллельный пучок поворачивается затем призмой P на 90° , проходит через кварц Q в направлении, перпендикулярном к прежнему, а затем фокусируется объективом O_6 на щели S_8 фотометра Ph , ко-

торая, как и щель S_2 , юстируется так, чтобы через неё проходил лишь спектр нулевого порядка возникающей в её плоскости дифракционной картины. При этом, конечно, осуществляется вторичная модуляция света и, таким образом, в одной кварцевой пластинке Q совмещаются оба модулирующих устройства M_1 и M_2 принципиальной схемы, изображённой на рис. 6.

Части установки, обведённые на рис. 12, пунктирным прямоугольником, — зеркало M , сосуд F и объективы O_4 и O_5 — помещались на каретке, которую можно было перемещать параллельно оптической оси установки, изменяя расстояние l в пределах примерно от 140 до 600 см. Подобным образом снимались кривые $I(l)$ и $F(t)$; из смещения их минимумов вычислялся сдвиг фазы между кривыми $E(t)$ и $L(t)$, и отсюда определялось значение τ .

В последнее время мы внесли в эту установку ряд изменений, которые не имеют принципиального значения, но значительно облегчают работу и увеличивают точность измерений. Важнейшим из этих изменений является замена визуального фотометра типа Гельгофа-Фабри, которым мы пользовались раньше, вторично-электронным умножителем. Мы с большим успехом применили в этих измерениях вторично-электронный умножитель с магнитной фокусировкой системы Л. А. Кубецкого с сурьмяно-цезиевым катодом. Разработка таких умножителей была произведена в лаборатории Кубецкого С. М. Файнштейном. В качестве источника света мы применяем в настоящее время ртутные лампы сверхвысокого давления (тип СВДШ), выпуск которых недавно налажен Московским электроламповым заводом. Наконец, сейчас мы помещаем на подвижной каретке, которая перемещается по оптической скамье, только два взаимно перпендикулярных вертикальных зеркала, которые поворачивают падающий на них параллельный пучок модулированного света на 180° и несколько смещают его параллельно самому себе. Этот пучок попадает затем на неподвижный объектив O_4 и фокусируется на кювете с флуоресцирующим сосудом (или рассеивающей поверхности), которые также укреплены неподвижно. Изображение щели S_2 на кювете находится в фокусе объектива O_5 , направляющего параллельный пучок вторичного излучения на кварц. Пройдя кварц в направлении, перпендикулярном к прежнему, свет попадает в объектив O_6 , дающий дифракционную картину в плоскости выходной щели всей установки, а затем направляется на умножитель, ток которого измеряется зеркальным гальванометром с чувствительностью около 10^{-9} А на деление и очень малым периодом.

4. СТРОБОСКОПИЧЕСКИЕ ФЛУОРОМЕТРЫ

В 1938 г. О. Меркс²² предложил новую и очень оригинальную конструкцию флуорометра, основанную на следующей простой и изящной идее. Когда мы производим стробоскопическое наблюдение какого-нибудь периодического процесса, т. е. наблюдаем его при

освещении, модулированном с частотой, равной частоте наблюдаемого процесса, то мы, как известно, видим этот процесс остановившимся в некотором положении, которое зависит от фазы модуляции света. Поэтому, производя такое стробоскопическое наблюдение дважды при помощи модулированных световых пучков, смещённых друг относительно друга по фазе модуляции, мы из сопоставления тех положений, в которых мы увидим при этом наблюдаемый процесс, можем определить сдвиг фазы между применявшимися модулированными световыми пучками.

В конструкции Меркса модуляция света осуществлялась устройством, которое принципиально совершенно тождественно с нашим, за исключением того обстоятельства, что у Меркса система стоячих ультразвуковых волн, на которых происходит диффракция, создавалась в жидкости; мы же использовали систему волн, возникающих в самом кварце.

В качестве периодического процесса, который удобно наблюдать при стробоскопическом освещении, Меркс использует бегущую ультразвуковую волну, распространяющуюся в жидкости от колеблющегося кварца, на который наложено напряжение той же частоты, что и на кварц, применяемый для модуляции света. Как известно, при достаточной амплитуде и глубине ультразвукового поля по направлению светового луча стоячую ультразвуковую волну можно непосредственно наблюдать при постоянном освещении в виде системы тёмных и светлых полос, так называемых «линий схождения», параллельных фронту ультразвуковой волны и перпендикулярных к просвечивающему световому пучку. В случае бегущей волны эта картина непрерывно смазывается движением волны и наблюдать её можно только при стробоскопическом освещении. При этом, конечно, положение этой системы полос определяется фазой модулированного светового пучка, применённого для её освещения. Поэтому, если сфотографировать такую систему полос один раз при освещении непосредственно модулированным световым пучком, а другой раз при освещении светом флуоресценции, возбуждённой этим пучком, то мы получим две системы полос, смещённых друг относительно друга. Из этого смещения легко вычисляется сдвиг фаз между световыми пучками и — при экспоненциальном законе затухания флуоресценции — средняя длительность свечения τ .

В установке Меркса съёмка бегущей волны в рассеянном свете и в свете флуоресценции производится отдельно, что связано с рядом неудобств. Этот недостаток устранён в стробоскопическом флуорометре, построенном в нашей лаборатории М. Д. Галаниным. Схема этого флуорометра, принципиально тождественного с флуорометром Меркса, изображена на рис. 13. Модулирующая возбуждающий свет часть устройства, заключённая между щелями S_1 и S_2 , тождественна с модулятором, описанным выше на стр. 238; отличие заключается лишь в том, что здесь щели S_1 и S_2 , как и обкладки кварца Q_1 ,

расположены вертикально. Модулированный первичный пучок света концентрируется в F на кювете с флуоресцирующим раствором, на внутренней стороне стенки которой было нанесено пятно из зеленоватой масляной краски

с вырезом в форме острого угла. Кювета располагалась так, что средняя часть щели S_2 отображалась линзой O_3 на поверхность флуоресцирующего раствора, а верхняя и нижняя части — на поверхность краски. Благодаря этому на снимках бегущей волны, распространяющейся в сосуде T , можно получить сразу три системы полос, причём верхняя и нижняя пред-

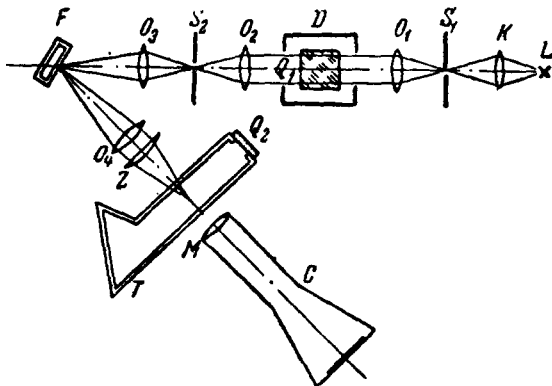


Рис. 13. Стробоскопический флуорометр по Мерксу в конструктивном оформлении М. Д. Галаннина.

ставляют собой фотографии волны в рассеянном свете, средняя — такую же фотографию в свете флуоресценции. Своеобразная форма сосуда T была рассчитана так, чтобы воспрепятствовать образованию в сосуде

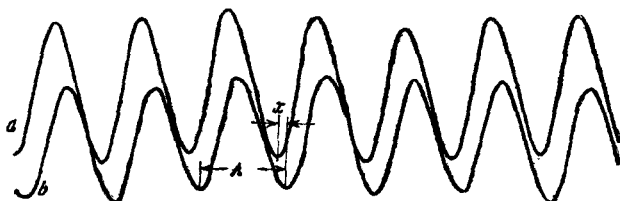


Рис. 14. Микрофотограмма снимков бегущей волны в жидкости, снятых при стробоскопическом освещении рассеянным светом (кривая a) и светом флуоресценции (кривая b).

стоячих ультразвуковых волн. Съёмка производилась камерой с микроскопической оптикой, причём, как и у Меркса, цилиндрическая линза Z сжимала изображение в вертикальном направлении, что позволяло существенно сократить экспозицию.

На рис. 14 воспроизведена микрофотограмма фотографии бегущей волны, снятой в рассеянном свете и в свете флуоресценции. Легко видеть, что распределение интенсивности света в картине, фиксируемой на этих снимках, соответствует кривым $I(I)$ и $F(I)$. Действительно, если мы обозначим через $T(I, t)$ «прозрачность»

ультразвукового поля в момент времени t в точке, отстоящей на расстоянии l от кварца, то мгновенное значение интенсивности проходящего через данную точку поля света равно $E(t) \cdot T(l, t)$, где $E(t)$ — интенсивность падающего света. Наблюдаемое нами среднее значение этой интенсивности равно

$$S_I(l) = \overline{E(t) T(l, t)} \quad (4.1)$$

для картины, наблюдаемой в рассеянном свете, и

$$S_F(l) = \overline{L(t) T(l, t)} \quad (4.2)$$

при съёмке в свете флуоресценции.

Так как функция $T(l, t)$ является периодической относительно l и относительно t , причём во времени она изменяется с тем же периодом T , что и модулированный свет, а в пространстве — с периодом Λ , где Λ — половина длины ультразвуковой волны в жидкости, то совершенно очевидно, что соотношение между кривыми $S_I(l)$ и $S_F(l)$ совершенно такое же, как и соотношение между кривыми $I(l)$ и $F(l)$ в флуорометрах с двукратной модуляцией света. Функция $T(l, t)$ заменяет функцию $R(t)$, определяющую «прозрачность» второго модулирующего устройства. Вследствие нелинейных искажений, вносимых законом почернения фотографической эмульсии, мы не можем утверждать того же относительно кривых, полученных при микрофотометрировании полученных снимков. Но во всяком случае максимумы и минимумы кривых, представленных на рис. 14, совпадают с максимумами и минимумами кривых $S_I(l)$ и $S_F(l)$ соответственно.

Поэтому сдвиг фаз между кривыми $S_I(l)$ и $S_F(l)$ или, что то же, между кривыми $E(t)$ и $L(t)$ можно вычислять по формуле $\varphi = 2\pi \frac{x}{\Lambda}$.

Как и все предшествующие авторы, Меркс вычисляет τ не по этой формуле, а из соотношения $\frac{\tau}{T} = \frac{x}{\Lambda}$, которое равносильно соотношению $\varphi = \omega\tau$. Как мы видели, в случае экспоненциального затухания флуоресценции эта формула справедлива лишь в том приближении, в каком можно считать $\varphi = \operatorname{tg} \varphi$.

Возможность получения кривых $S_I(l)$ и $S_F(l)$ одновременно и возможность промера величин x и Λ для нескольких последовательных максимумов и минимумов с последующим усреднением результатов несомненно являются большими преимуществами флуорометра Меркса. Нужно, однако, сказать, что при практическом проведении этих измерений приходится сталкиваться с большим числом трудностей, преодоление которых делает этот метод вряд ли существенно менее трудоёмким, чем обычные флуорометрические методы. Это обстоятельство отмечает и Кирхгоф²³, который воспроизвёл установку

Меркса, внося в неё ряд технических улучшений. Одной из основных помех является нагревание жидкости в результате поглощения ультразвуковых волн. Для борьбы с этим явлением Кирхгоф, например, был вынужден соединить сосуд T с баком ёмкостью в несколько десятков литров и прибегнуть к непрерывной принудительной циркуляции воды между этим баком и сосудом. Необходимы также ряд специальных мероприятий и большая осторожность для получения неискажённых результатов при микрофотометрировании полученных снимков.

5. ФЛУОРОМЕТРЫ С МОДУЛЯЦИЕЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПРИЁМНИКА

Из общих соображений о флуорометрах с двукратной модуляцией светового пучка, изложенных в разделе 3, ясно, что принципиально те же кривые $I(I)$ и $F(I)$ можно получить, если вместо вторичной

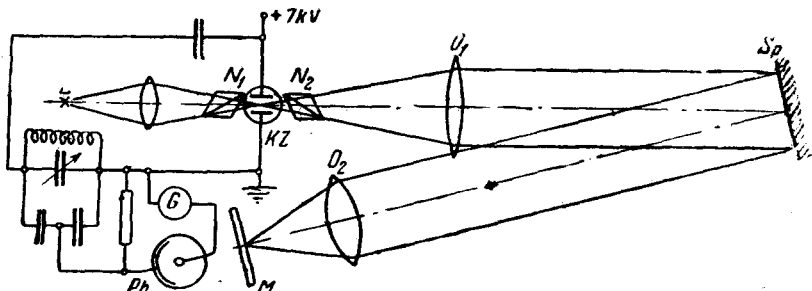


Рис. 15. Схема установки Гюттеля для измерения скорости света или величины τ .

модуляции светового пучка заставить его действовать на какой-нибудь приёмник, чувствительность которого периодически изменяется с циклической частотой ω , равной частоте модуляции первичного пучка. Таким приёмником может, например, служить фотоэлемент, на который наложено переменное напряжение частоты ω . Под $R(t)$ нужно при этом, конечно, разумеать функцию, определяющую временной ход чувствительности приёмника, а под $I(I)$ и $F(I)$ — «ответ» этого приёмника соответственно на рассеянный модулированный свет или на свет флуоресценции.

На рис. 15 изображена схема построенной на этом принципе установки А. Гюттеля²⁴, которая отличается от описанных выше флуорометров только тем, что вторая ячейка Керра заменена здесь фотоэлементом Ph . На этот фотоэлемент и на первую ячейку Керра подаётся переменное напряжение высокой частоты от одного и того же генератора. Фототок измеряется гальванометром G . Зависимость его от длины оптического пути луча изображена на рис. 16.

Установка Гюттеля была предназначена для измерения скорости света. Поэтому он снимал на ней только кривую $I(I)$. Легко ви-

деть, однако, что, заменив зеркало S флуоресцирующим веществом, мы могли бы таким же точно способом получить кривую $F(l)$, которая была бы смещена относительно кривой $I(l)$ по оси абсцисс на некоторый отрезок x , из которого легко вычисляется сдвиг фаз φ между функциями $I(l)$ и $F(l)$.

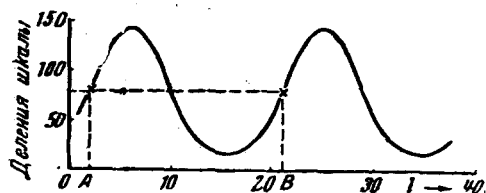


Рис. 16. Зависимость силы тока в установке Гюттеля от длины пути светового луча.

ков (Слэк²⁶, Рендэлл²⁷, Гарретт²⁸) измерили константу затухания τ для ряда линий ртути и кадмия. На рис. 17 изображена схема этой установки в конструкции Рендэлла, отличающейся от первоначальной конструкции Вебба только тем, что здесь источник модулированного излучения и приёмник с модулированной чувствительностью помещены в отдельных сосудах A и B , тогда как у Вебба они были заключены в один общий сосуд и отделены друг от друга кварцевой пластинкой.

Возбуждение атомов ртути производится в сосуде A ударами электронов, скорость которых периодически изменяется, причём в течение известной части периода кинетическая энергия их превосходит потенциал возбуждения изучаемых линий. Для осуществления такого рода модуляции возбуждения в сосуде укреплены эквипотенциальный накалённый катод C , сетки g, g' и анод O с окошком, пропускающим излучение. Все электроды имеют форму цилиндров. Сетки g, g' имеют постоянный положительный потенциал относительно катода C , близкий к потенциалу возбуждения изучаемых линий; относительно электрода O они также находятся под некоторым положительным потенциалом. Кроме того, на сетки g, g' и катод C накладывается переменное напряжение, частоту которого можно в широких пределах менять, поддерживая постоянную его амплитуду. Значение этой амплитуды подбирается так, чтобы она в несколько раз превосходила

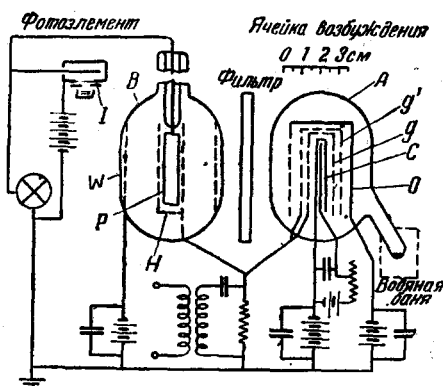


Рис. 17. Схема флуорометра Вебба с модулирующей чувствительности приёмника. (По Рендэллу²⁷.)

разность между потенциалом возбуждения и постоянным потенциалом сетки. В опытах Рендэлла, например, постоянные потенциалы имели значения $U_{g,g'} = 0,0$ в, $U_C = -7,5$ в, $U_0 = -3,0$ в, а амплитуда переменного напряжения $U_{C-g,g'}$ была равна 2,5 в, так что результирующее напряжение катод — сетка колебалось между значениями 5 и 10 в, т. е. в течение значительной части положительного полупериода превосходило потенциал возбуждения, изучавшегося Рендэллом триплета $6^3P_{0,1,2} - 7^3S_1$ (5461 Å, 4358 Å и 4047 Å), равный 7,7 в. Как показали снятые различными авторами статические характеристики, в течение этой части периода возбуждение приблизительно пропорционально разности между потенциалом сетки и потенциалом возбуждения (функция электронного возбуждения в исследованном интервале имеет линейный ход), а в течение остальной части периода возбуждение отсутствует.

Давление паров ртути в сосуде A можно было регулировать и контролировать, изменяя температуру жидкой ртути в отростке T , помещённом в водяную баню и перегревая самый сосуд относительно этой бани градусов на 80.

Приёмная часть B представляет собой фотоэлемент с цилиндрическим катодом P , анодом W и сеткой H , на которую подаётся то же переменное напряжение, что и на сетки g, g' . У Рендэлла катод был натриевый, и анод W находился под потенциалом 6 в относительно катода. Вольтамперные характеристики этого фотоэлемента показывают, что ток достигает насыщения при потенциале сетки, равном приблизительно 0,5 в, и падает до нуля при потенциале, равном $-0,7$ в. Вебб, исследовавший вместе с Мессенджером затухание резонансной линии ртути 2534 Å, применял никелевый катод. В его фотоэлементе ток стремился к определённому значению насыщения и в отрицательный полупериод потенциала на аноде.

Измерение фототока все указанные авторы осуществляли с помощью квадрантного электрометра. Темновой ток и ток, вызываемый свечением накаливаемого катода, Рендэлл компенсировал током ионизационной камеры I , который можно было регулировать, изменяя толщину свинцового фильтра, закрывающего отверстие металлического ящика с радиоактивным препаратом.

Из изложенного ясно, что измеряемая величина фототока зависит от времени θ , затрачиваемого светом на прохождение пути от источника до приёмника, частоты модуляции ω и констант затухания свечения, входящих в эту функцию через величины A_m и φ_m . В отличие от всех ранее описанных методов в методике Вебба варьировалась не величина θ , которую вследствие малости расстояния между сосудами A и B можно считать равной нулю, а частота модуляции ω . Таким образом, вместо функции $F(\theta)$ здесь рассматривается функция

$$F(\omega) = E_0 R_0 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{E_m R_m A_m}{2} \cos(\Delta_m + \varphi_m), \quad (5.1)$$

имеющая при экспоненциальном законе затухания вид

$$F(\omega) = E_0 R_0 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{E_m R_m}{2\sqrt{1+m^2\omega^2\tau^2}} \cos(\Delta_m + \operatorname{arctg} m\omega\tau) \quad (5.2)$$

[\$\Delta_m\$ — сдвиг фаз между соответствующими гармоническими составляющими функций \$E(t)\$ и \$R(t)\$].

На рис. 18 показан общий ход этой функции по измерениям Рендэлла для линии ртути 5461 Å. По оси ординат отложены значения

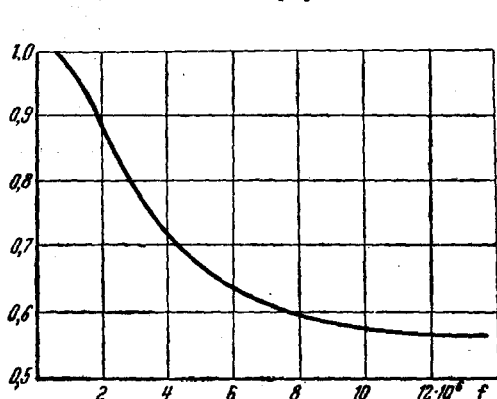


Рис. 18. Зависимость отношения $R = \frac{F_\omega}{F_0}$ от частоты модуляции f по Рендэлли.

величины $\frac{F_\omega}{F_0}$, т. е. отношения значений фототока при данной частоте ω к значению его при частоте, близкой к нулю (60 циклов). Такой же вид имеют кривые для $\frac{F_\omega}{F_0}$ по измерениям Вебба и других авторов.

Принимая экспоненциальный закон затухания свечения, Вебб прибегает к следующему приёму для вычисления τ из кривой $F(\omega)$. Аппроксимируя известным образом функции $E(t)$ и $R(t)$ своей установкой, он полу-

чает для отношения $\frac{F(\omega)}{F_0}$ аналитическое выражение

$$R(\omega) = \frac{F_\omega}{F_0} = \frac{1 + \frac{\omega^2\tau^2}{2}(1-s)}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (5.3)$$

где s есть отношение токов насыщения в положительный и отрицательный полупериоды напряжения.

Очевидно, что при значениях $\omega=0$ и $\omega=\infty$ функция $R(\omega)$ имеет соответственно значения: $(R)_0$ и $(R)_\infty = \frac{1-s}{2}$. Если теперь обо-

значить через $(R)_{1/2}$ величину $(R)_{1/2} = \frac{(R)_0 + (R)_\infty}{2} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1-s}{2}\right)$

определить по кривой $R(\omega)$ то значение частоты ω_c , при котором $R(\omega_c) = (R)_{1/2}$, то легко видеть, что

$$\omega_c\tau = 1 \text{ или } \tau = \frac{1}{\omega_c}. \quad (5.4)$$

Нетрудно показать, в каких пределах и при каких общих предположениях о характере функций $E(t)$ и $R(t)$ справедлива методика Вебба. Из формулы (5.2) следует, что

$$\left. \begin{aligned} (F)_0 &= E_0 R_0 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{E_m R_m}{2} \cos \Delta_m, \\ (F)_{\infty} &= E_0 R_0, \\ (F)_{1/2} &= E_0 R_0 + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{E_m R_m}{2} \cos \Delta_m. \end{aligned} \right\} \quad (5.5)$$

Таким образом, если ω_c есть та циклическая частота модуляции, при которой $F(\omega_c) = (F)_{1/2}$, то в общем случае связь между ω_c и τ дается уравнением

$$\frac{1}{2} \sum E_m R_m \cos \Delta_m = \sum E_m R_m \left[\frac{\cos \Delta_m + m \omega_c \sin \Delta_m}{1 + m^2 \omega_c^2 \tau^2} \right]. \quad (5.6)$$

Ограничиваясь здесь первыми n членами разложения функции $F(\omega)$, мы получаем алгебраическое уравнение степени $2n$ относительно $\omega_c \tau$, дающее $2n$ значений этой величины. Методика не является, следовательно, однозначной. Лишь в том случае, когда мы полагаем $n=1$, т. е. ограничиваемся первой гармонической составляющей функций $E(t)$ и $R(t)$, и можем считать $\Delta_1=0$, из формулы (5.6) вытекает условие Вебба: $\omega_c \tau = 1$.

Рендэлл получил для функции $R(\omega)$ приближенное выражение

$$R(\omega) = \frac{K^2 + \frac{\omega^2}{2}}{K^2 + \omega^2}, \quad (5.7)$$

где $K = 1/\tau$. Величину членов, отбрасываемых при этом в правой части формулы, Рендэлл оценивает в 10%. Величину τ он определяет, подбирая значение K в формуле (5.7) так, чтобы вычисленная по ней кривая наилучшим образом совпадала с экспериментальной. Легко видеть, что и здесь точность метода зависит от того, в какой мере играют роль высшие гармоники функций $E(t)$ и $R(t)$.

В связи с этим интересно отметить, что можно было бы совершенно избавиться от необходимости исследовать функции $E(t)$ и $R(t)$ и сделать эту методику принципиально совершенно точной, если бы при помощи настроенного контура мы отобрали первую гармонику функции $F(\omega)$, т. е. если бы измерение производилось не электрометром, а резонансным усилителем.

6. «ФАЗОВЫЕ» ФЛУОРОМЕТРЫ

Сущность всякого флуориметрического метода, как мы видели, заключается в измерении фазовых или амплитудных соотношений между соответственными гармоническими составляющими «функции возбуждения» $E(t)$ и «функции излучения» $L(t)$. При экспоненциальном законе затухания задача сводится только к измерению сдвига фаз или отношения амплитуд этих составляющих, так как величины A_m и φ_m весьма просто связаны друг с другом ($A_m = \cos \varphi_m$). Все остальные приёмы — вторичная модуляция светового пучка, применение переменной длины оптического пути луча, стробоскопическое наблюдение тех или иных периодических процессов или применение приёмников с модулированной чувствительностью — имеют целью только

облегчить измерение величин A_m и φ_m , но не являются принципиально необходимыми.

Развитие современных методов радиотехнических измерений в области высоких частот позволило в последние годы подойти к осуществлению конструкций флуорометров, в которых непосредственно измеряется сдвиг фазы φ_m между модулированными световыми пучками $E(t)$ и $L(t)$ или, точнее, между соответствующими фотоэлектрическими токами.

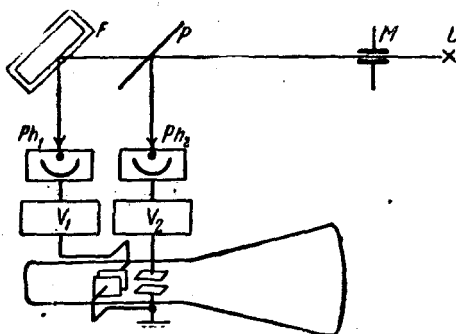


Рис. 19. Принципиальная схема «фазового» флуорометра.

Мы будем называть такие флуорометры «фазовыми».

Принципиальная схема предложенного мной ^{12, 19} флуорометра такого типа показана на рис. 19. Свет, выходящий из модулирующего устройства M , делится полупрозрачной пластинкой P на два пучка: один направляется непосредственно на фотоэлемент Ph_2 , другой возбуждает люминесценцию исследуемого вещества F , свечение которого действует на фотоэлемент Ph_1 . Токи обоих фотоэлементов, усиленные резонансными усилителями V_1 и V_2 , отбирающими первые гармоники этих токов, подаются на пластины осциллографа, и сдвиг фаз между ними определяется из получающейся на экране осциллографа фигуры Лиссажу. Вместо этого можно так же, как показано на рис. 20, ввести в один из путей калиброванное фазовращающее приспособление и компенсировать сдвиг фаз до нуля или производить измерение этого сдвига фаз иными, чисто электротехническими способами.

Главная экспериментальная трудность, которую надлежит преодолеть при реализации этого замысла, заключается в необходимости осуществления довольно значительного усиления слабых фототоков высокой частоты. Задача осложняется тем, что чувствительное усилительное устройство должно работать в непосредственной близости к

мощному генератору, частота которого ровно в два раза меньше частоты, на которую настроены усилители. В конструкции фазового флуорометра такого типа, осуществлённой А. А. Брандтом и мной, в качестве приёмника были использованы сурьмяно-цезиевые вторично-электронные умножители, любезно изготовленные для нас инженером М. И. Беляевым в лаборатории Московского электролампового завода. После первого каскада высокой частоты оба сравниваемых фототока гетеродинировались одним и тем же гетеродином, и дальнейшее усиление велось на промежуточной частоте. Скелетная схема всего устройства показана на рис. 20. Для уменьшения помех со стороны генератора последний строился по пуш-пулльной схеме, которая тщательно симметризовалась для возможного подавления второй гармонической составляющей в её излучении. Описываемое устройство было доведено до предварительных испытаний, при которых получались вполне отчётливые фигуры Лиссажу на экране осциллографа, но испытать его непосредственно на измерениях τ для конкретных объектов мы не имели возможности, так как в связи с началом войны работу пришлось прекратить, а установка была разобрана.

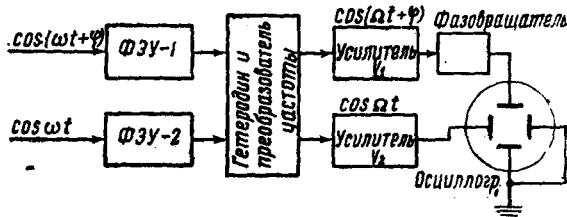


Рис. 20. Скелетная схема «фазового» флуорометра А. А. Брандта и автора.

Нам кажется всё же, что, доведённый до должного технического оформления, этот флуорометр имел бы существенные преимущества по сравнению со всеми ранее описанными конструкциями. Принципиальным преимуществом его является то, что здесь отбираются первые гармонические составляющие функций $E(t)$ и $L(t)$, так что сами собой отпадают все вопросы, связанные с законом модуляции света, осуществляемой с помощью того или иного устройства. Практически же существенно то, что отпадает необходимость весьма кропотливой и трудоёмкой съёмки по точкам кривых $I(I)$ и $F(I)$ или аналогичных им. Вся установка становится вместе с тем значительно менее громоздкой и сложной, так как нет надобности создавать и точно юстировать оптический путь длиной в несколько метров. В связи с этим мы ведём сейчас работу по восстановлению этой установки.

7. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ФЛУОРОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

1) Исследование процессов тушения флуоресценции растворов сложных органических веществ (красителей).

Исследование фотолюминесценции сложных органических молекул в растворах было той задачей, для решения которой в первую оче-

редь и разрабатывались флуорометрические методы, и именно к этим объектам относится наибольшее количество полученных до сих пор результатов. Внимание исследователей здесь прежде всего привлекала возможность сопоставления данных о длительности жизни возбуждённого состояния с данными об изменении выхода и поляризации люминесценции при изменении таких факторов, как концентрация самого флуоресцирующего вещества или добавляемого в раствор «тушителя», температура раствора, природа и вязкость растворителя и т. д. Все процессы такого рода можно в широком смысле слова называть процессами «тушения» флуоресценции. Выяснение их механизма имеет чрезвычайно важное значение для построения теории самого явления флуоресценции этих веществ.

Как указал С. И. Вавилов²⁹, все процессы тушения целесообразно разделить на две группы: процессы «первого рода», в которых дезактивация возбуждённой молекулы без излучения происходит «мгновенно», т. е. за время значительно более короткое, чем нормальная длительность возбуждённого состояния, и процессы «второго рода», разыгрывающиеся в течение времени, сравнимого со временем пребывания молекулы в возбуждённом состоянии. Процессы первого рода, очевидно, не изменяют наблюдаемой нами средней длительности свечения. Процессы же второго рода должны эту длительность сокращать, так как в этом случае вероятность того, что молекула будет потушена, тем больше, чем дольше эта молекула пребывает в возбуждённом состоянии. Ф. Перрен³⁰ и позже в более общем виде С. И. Вавилов³¹ показали, что при процессах второго рода отношение выхода флуоресценции L к её длительности τ должно сохранять постоянное значение, т. е. должно соблюдаться условие

$$\frac{L}{\tau} = \text{const} \cdot K, \quad (7.1)$$

где K есть вероятность того, что молекула после возбуждения не испытала тушения первого рода. Таким образом, сопоставление данных о ходе величин L и τ даёт возможность сделать первый важный шаг в выяснении механизма тушащего процесса — провести дискриминацию между процессами, зависящими и не зависящими от времени.

Наиболее хорошо изученным случаем тушения является тушение вводимыми в раствор посторонними веществами — такими, как иодистый калий или анилин. По Вавилову³², это явление объясняется соударениями второго рода между возбуждёнными молекулами и молекулами тушителя. Однако в такой простой форме, где весь процесс целиком трактуется как процесс второго рода, теория плохо согласуется с экспериментальными данными. Она приводит к соотношению

$$\frac{L_0}{L} = 1 + \text{const} \cdot C_{\text{туш}} \quad (7.2)$$

(L_0 — выход флуоресценции в отсутствие тушителя и $C_{\text{туш}}$ — концентрация тушителя), которое подтверждается на опыте только для очень малых концентраций тушителя. Поэтому в уточнённой теории, предложенной Вавиловым и Франком³³, вводится представление о том, что молекула может испытать тушение первого рода («статическое»), если в пределах некоторой сферы действия имеется молекула тушащего вещества. Вероятность того, что в сфере действия молекулы не окажется молекулы тушителя, т. е. что тушение первого рода не будет иметь места, равна $e^{-\omega Nc}$, где c — концентрация флуоресцирующего вещества, N — число тушащих молекул в 1 см³ среды, ω — разность между радиусом «сферы действия» и газокинетическим радиусом флуоресцирующей молекулы. В этих предположениях зависимость величин L и τ от концентрации тушителя должна описываться формулами

$$\frac{L_0}{L} = e^{\omega Nc} (1 + \text{const.} \cdot C_{\text{туш}}), \quad (7.3)$$

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + \text{const.} \cdot C_{\text{туш}}, \quad (7.4)$$

а связь между L и τ принимает вид

$$\frac{L_0}{L} = \frac{\tau_0}{\tau} \cdot e^{\omega Nc}. \quad (7.5)$$

Впоследствии Свешников показал, что имеющиеся экспериментальные данные о тушении вполне удовлетворительно могут быть объяснены и без предположения о «сфере действия» и статическом процессе тушения, если учесть второй член диффузионной формулы Смолуховского, которым Вавилов и Франк пренебрегали. Учёт этого члена приводит к тому, что множитель $e^{\omega Nc}$ в формуле (7.3) заменяется некоторым другим множителем, довольно сложно зависящим от концентрации тушителя и флуоресцирующего вещества, коэффициента диффузии и вероятности тушащих ударов. Как формула Вавилова и Франка, так и формула Свешникова одинаково хорошо описывают данные по тушению флуоресценции, и, очевидно, вопрос о том, существуют ли в действительности «сфера действия» и процесс статического тушения, может быть решён только исследованием изменения величины τ в процессе тушения.

Такого рода исследование для раствора уранина в воде произвёл Шимановский³⁴. Его результаты представлены на рис. 21 и в таблице II. Теоретическая кривая для выхода $\left(\frac{L_0}{L}\right)_{\text{теор}}$ получена из кривой для τ_0/τ умножением на множитель $e^{\omega Nc}$, причём для ω было принято значение $2,5 \cdot 10^{-21}$, даваемое Вавиловым и Франком. Экспериментальные значения для отношения $\frac{L_0}{L}$ также взяты из работы этих авторов. Линейный ход отношения $\frac{\tau_0}{\tau}$ и хорошее совпадение

экспериментальной и теоретической кривой для $\frac{L_0}{L}$ подтверждают формулы Вавилова и Франка (7.3) и (7.4) и свидетельствуют о том, что, по крайней мере в данном случае, процесс тушения полностью

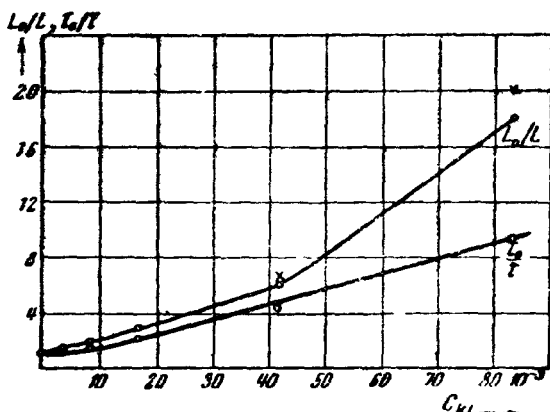


Рис. 21. Зависимость выхода (L_0/L) и длительности возбуждённого состояния (τ_0/τ) от концентрации тушителя C_{KI} для раствора уранина в воде. (По Шимановскому⁸⁴.)

Более сложным и, пожалуй, более интересным является вопрос о природе так называемого концентрационного тушения, т. е. падения

объясняется теорией Вавилова и Франка, и учёт второго диффузионного члена, произведённый Свешниковым, не имеет существенного значения. К сожалению, однако, мы располагаем такого рода данными лишь для одного раствора, и потому нельзя считать вопрос о роли различных указанных факторов выясненным в общем виде. Весь вопрос нуждается ещё в дополнительном экспериментальном исследовании.

Таблица II

Изменение длительности возбуждённого состояния τ и выхода люминесценции L в функции от концентрации тушащего вещества (C_{KI}) для раствора уранина в воде (по Шимановскому⁸⁴)

Концентрация $C_{KI} \cdot 10^3 \text{ г/см}^3$	$\tau \cdot 10^9 \text{ сек.}$	$\frac{\tau_0}{\tau}$	$\left(\frac{L_0}{L}\right)_{\text{эксп}}$	$\left(\frac{L_0}{L}\right)_{\text{теор}}$
0	4,47	1,0	1,0	1,0
4,15	3,8	1,18	1,41	1,22
8,3	3,07	1,46	1,79	1,58
16,6	2,07	2,16	2,85	2,52
41,5	1,0	4,47	5,9	6,55
83,0	0,47	9,5	18,2	20,3

выхода люминесценции по мере увеличения концентрации флуоресцирующего вещества. Вопрос о том, сопутствует ли концентрацион-

ному тушению параллельное уменьшение длительности возбуждённого состояния, был поставлен уже в первой сколько-нибудь надёжной флуорометрической работе Гавиолы¹⁸. Сопоставляя результаты своих измерений величины τ для растворов флуоресцеина в метиловом спирте и родамина в глицерине при различных значениях концентрации красителя с соответствующими данными Вавилова об изменении выхода люминесценции этих растворов, Гавиола показал, что уменьшение выхода и τ начинается при одних и тех же значениях концентрации и что ход соответствующих кривых в общем сходен, хотя точное совпадение этих кривых не имеет места. Эти измерения, однако, не были достаточно точны для того, чтобы реальность этих расхождений могла считаться несомненной, т. е. чтобы мы могли с уверенностью сделать вывод, что в случае концентрационного тушения мы имеем сочетание процессов «статических» (не зависящих от времени) с процессами, разыгрывающимися за время пребывания молекулы в возбуждённом состоянии.

Более полные и более точные данные по этому вопросу приводятся в третьей из цитированных выше¹¹ работ Шимановского, который исследовал зависимость τ от концентрации флуоресцирующего вещества для флуоресцеина и родамина, растворённых в различных по своей химической природе и вязкости средах: воде, спиртах, глицерине. Параллельных измерений выхода на тех же растворах Шимановский, к сожалению, не произвёл, ограничившись сопоставлением своих данных с данными Вавилова о выходе. Хотя и нельзя иметь уверенность в полной тождественности веществ, с которыми производили свои измерения различные исследователи, тем не менее результаты Шимановского, воспроизведённые на рис. 22 и 23, позволяют сделать ряд весьма важных заключений.

Сопутствующее концентрационному тушению уменьшение τ и, вместе с тем, совершенно несомненное отсутствие строгой пропорциональности между выходом и τ показывают прежде всего, что процесс концентрационного тушения не является ни чистым процессом первого рода, ни чистым процессом второго рода, но что в нём сочетаются факторы статические и факторы, зависящие от времени. Далее обращает на себя внимание тот факт, что линейная зависимость отношения $\frac{\tau_0}{\tau}$ от концентрации, которая, как мы видели, имеет место в случае тушения посторонними веществами, здесь является скорее исключением, чем общим правилом. Она имеет место для растворов исследованных веществ в глицерине и резко нарушается во всех остальных случаях. Наконец, особого внимания заслуживает тот факт, что для растворителей столь различных по вязкости, как спирты и глицерин, ход тушения и изменения вязкости, по крайней мере в начальном участке соответствующих кривых, довольно близок, тогда как для водных растворов эти кривые идут значительно круче. Оба

эти обстоятельства — особенно последнее — ясно указывают на то, что процесс концентрационного тушения нельзя рассматривать как процесс диффузионный, аналогичный, в известном смысле слова, ту-

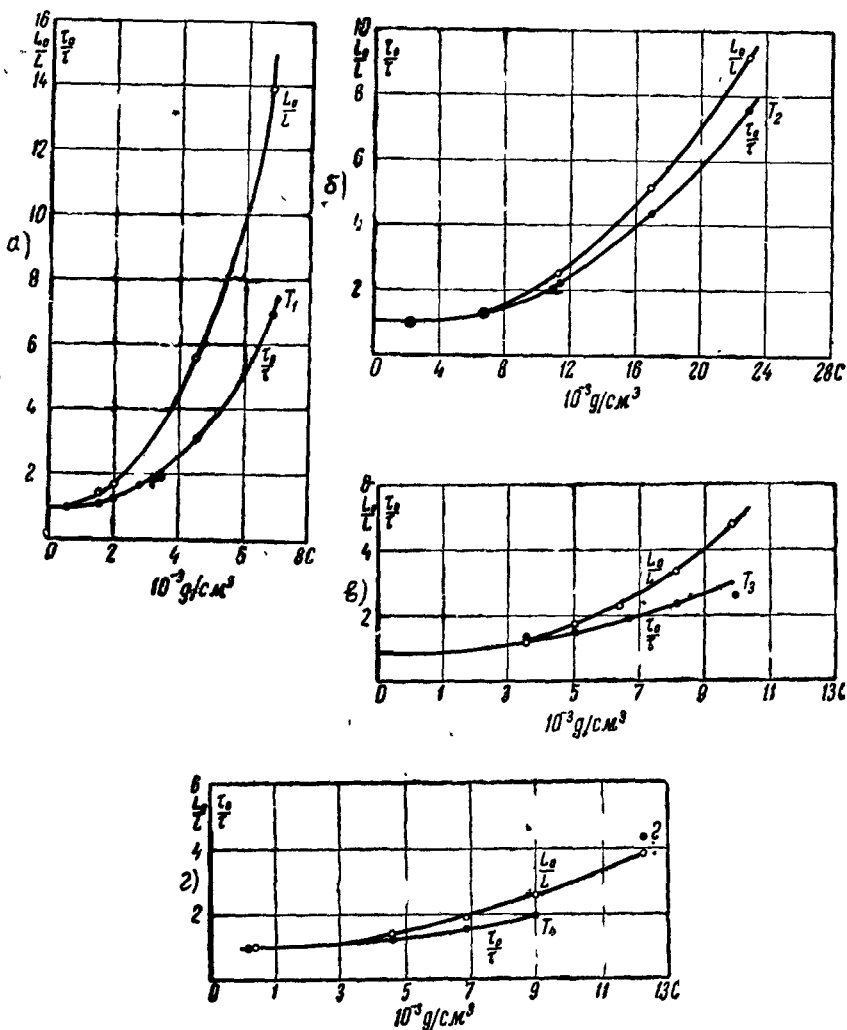


Рис. 22. Зависимость выхода (L_0/L) и длительности возбуждённого состояния (τ_0/τ) от концентрации флуоресцирующего вещества для растворов флуоресцеина: а) в воде, б) в этиловом спирте, в) в изобутиловом спирте, г) в глицерине. (По Шимаповскому ¹¹.)

шению посторонними веществами. Мы не можем считать, что тушение происходит в результате соударений второго рода между воз-

бужденными и невозбужденными молекулами, и вынуждены искать иной механизм их взаимодействия для объяснения установленных фактов.

Полная теория влияния концентрации на флуоресценцию растворов, повидимому, вполне адекватная всей совокупности имеющихся экспериментальных данных, была построена С. И. Вавиловым³⁵. Основным для этой теории является предположение о квантовомеханической миграции энергии, т. е. о том, что если в растворе имеется возбужденная молекула *A* и невозбужденная молекула *B*, то даже при довольно значительных расстояниях между этими молекулами существует заметная вероятность передачи энергии возбуждения от молекулы *A* молекуле *B*, т. е. процесса дезактивации первой молекулы и возбуждения второй. При более значительных расстояниях между молекулами этот процесс переноса не приводит к тушению и вызывает лишь деполаризацию флуоресценции. Однако по мере увеличения концентрации возрастает число переносов, результатом которых является тушение, т. е. переход энергии возбуждения в тепловые степени свободы возбужденной молекулы.

Этим объясняется тот факт, что концентрационное тушение, как правило, начинается при более высоких значениях концентрации, чем концентрационная деполаризация. Процесс квантовомеханической миграции энергии разыгрывается во всё время пребывания молекулы в возбужденном состоянии, т. е. является процессом, зависящим от времени. Однако наряду с этим, для объяснения отсутствия строгой пропорциональности между *L* и τ необходимо сделать предположение и о возможности статического процесса передачи энергии, происходящего за время, чрезвычайно малое по сравнению с τ , и имеющего место тогда, когда невозбужденная молекула находится внутри некоторой «сферы действия» возбужденной молекулы.

Развитая Вавиловым на этих предположениях теория даёт выражения для функциональной зависимости выхода *L*, поляризации *p* и длительности свечения τ от концентрации флуоресцирующего вещества. Входящие в функции *L*(*c*), *p*(*c*) и τ (*c*) константы могут быть однозначно определены лишь в том случае, когда мы имеем опытные данные об изменении всех трёх величин *L*, *p* и τ с концентрацией.

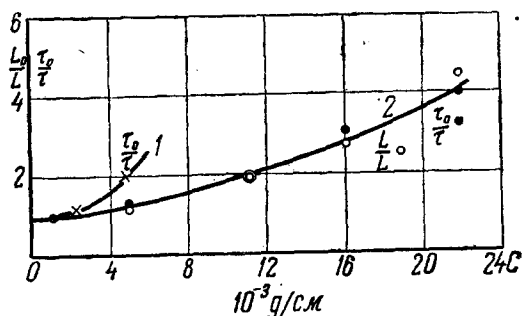


Рис. 13. Зависимость выхода (L_0/L) и длительности свечения (τ_0/τ) для растворов родина *B* экстра в глицерине и метиловом спирте. (По Шимановскому¹¹.)

Такую полную совокупность экспериментальных данных мы имеем в настоящее время лишь для растворов флуоресцеина и родамина В в глицерине, да и то приходится сопоставлять данные разных исследователей. Тем не менее, в этих случаях теория приводит к вполне удовлетворительному совпадению вычисленных и экспериментальных величин. Данные, приведенные в таблице III, показывают, например, как хорошо в целом совпадают результаты флуорометрических измерений Шимановского с результатами теории Вавилова.

Таблица III

Теоретические и экспериментальные данные об изменении τ с ростом концентрации флуоресцирующего вещества

Флуоресцеин в глицерине			Родамин В в глицерине		
$c \cdot 10^{-18}$	$\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)_{\text{набл.}}$	$\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)_{\text{вычисл.}}$	$c \cdot 10^{-18}$	$\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)_{\text{набл.}}$	$\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)_{\text{вычисл.}}$
0,18	1,00	0,99	0,05	1,00	1,00
0,58	1,00	0,97	0,24	1,00	0,98
7,3	0,71	0,71	2,4	0,97	0,80
11,0	0,62	0,62	3,0	0,76	0,76
14,3	0,52	0,55	6,0	0,49	0,62
20,0	0,24	0,48	—	—	—

2) Изменение состояния поляризации излучения в процессе его затухания.

Частичная поляризация флуоресценции растворов, обнаруженная впервые Вейгертом³⁶, может быть понята и объяснена лишь на основе представления о том, что свойства молекулы, характеризующие её как поглощающую и излучающую системы, определяются структурой этой молекулы и не находятся в связи с возбуждающим светом. Так как молекулы, различным образом ориентированные по отношению к электрическому вектору возбуждающего света, имеют различную вероятность возбуждения, то исходное распределение возбуждённых молекул является анизотропным, причём характер этой анизотропии определяется характером электрической симметрии той системы зарядов, которая играет роль элементарной поглощающей структуры. Если бы эта исходная анизотропия возбуждённых молекул оставалась неизменной, то поляризационные характеристики излучения определялись бы только ею и характером электрической симметрии

элементарного излучателя. В тех случаях, когда предположение о неизменности исходного распределения ориентаций возбуждённых молекул оправдывается, т. е. в тех случаях, когда мы имеем дело с так называемой предельной поляризацией, изучение этих характеристик, как показал С. И. Вавилов³⁷, позволяет сделать ряд весьма ценных заключений о природе элементарных поглотителей и излучателей. Оно даёт возможность решить вопрос о том, должны ли мы трактовать данную молекулу в процессе поглощения и излучения как диполь, квадруполь или иную систему с более высокой степенью симметрии.

Однако в ряде случаев наблюдаемая степень поляризации оказывается значительно меньше предельной. Флуоресценция растворов очень малой вязкости или очень большой концентрации может быть, например, почти полностью деполяризована. В этих случаях, очевидно, за время пребывания молекулы в возбуждённом состоянии в среде разыгрываются те или иные процессы, уменьшающие исходную анизотропию ориентаций возбуждённых молекул. Изучение таких процессов, приводящих к деполяризации излучения, представляет большой интерес как для выяснения самого механизма люминесценции, так и для исследования кинетики процессов, происходящих с участием возбуждённых молекул.

В настоящее время хорошо изучены два процесса, приводящие к разрушению исходной анизотропии распределения ориентаций возбуждённых молекул в растворе и к деполяризации излучения. Это, с одной стороны, вращение возбуждённых молекул в результате броуновского движения, и, с другой стороны, взаимодействие между молекулами растворённого флуоресцирующего вещества, проявляющееся в уменьшении наблюдаемой степени поляризации по мере повышения концентрации раствора. Первый процесс принято называть ротационной, второй — концентрационной деполяризацией.

В обоих случаях наличие деполяризации должно приводить к тому, что степень поляризации излучения непрерывно меняется на протяжении периода его затухания³⁸. Отсюда следует, что при возбуждении флуоресценции поляризованным светом ход затухания компоненты излучения, поляризованной параллельно электрическому вектору возбуждающего света ($J_{\parallel}$), и ход затухания компоненты, поляризованной в перпендикулярном направлении ($J_{\perp}$), должны отличаться друг от друга и от истинного закона затухания флуоресценции, т. е. от закона, определяющего ход уменьшения числа возбуждённых молекул. Соответственно, и средние значения длительности свечения обеих компонент ($\tau_{\parallel}$ и $\tau_{\perp}$) должны быть различны и должны отличаться от истинного значения τ .

Для случая ротационной деполяризации соответствующие расчёты были выполнены Яблонским³⁹, который показал, что если флуоресценция затухает по простому экспоненциальному закону

$J = J_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$, то законы затухания для «параллельной» и «перпендикулярной» компонент имеют вид

$$\left. \begin{aligned} J_{\parallel} &= \frac{A}{3} [1 + 2\rho_0 + 2(1 - \rho_0) e^{-\varphi t}] e^{-\frac{t}{\tau}}, \\ J_{\perp} &= \frac{A}{3} [1 + 2\rho_0 - (1 - \rho_0) e^{-\varphi t}] e^{-\frac{t}{\tau}}, \end{aligned} \right\} \quad (7.6)$$

где

$$\varphi = \frac{3(\rho - \rho_0)}{\tau(1 - \rho)(1 + 2\rho_0)}, \quad (7.7)$$

а

$$\rho = \frac{\int_0^{\infty} J_{\perp} dt}{\int_0^{\infty} J_{\parallel} dt}$$

есть коэффициент деполяризации излучения; $\rho_0 = \frac{J_{\perp}}{J_{\parallel}}$ для $t = 0$.

При наличии ротационной деполяризации связь между предельной поляризацией (ρ_0) и поляризацией ρ , наблюдающейся в тех или иных условиях, для произвольного закона затухания $\Phi(t)$ выражается соотношением ⁴⁰

$$\frac{1}{\rho} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{3} \right) \cdot \frac{1}{\int_0^{\infty} \Phi(t) \cdot e^{-\frac{RT}{V\eta} t} dt}, \quad (7.8)$$

которое для экспоненциального закона затухания переходит в известную формулу Перрена-Вавилова

$$\frac{1}{\rho} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{3} \right) \left(1 + \frac{RT}{V\eta} \cdot \tau \right) \quad (7.9)$$

(здесь R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, V — молекулярный объём растворённого вещества, η — вязкость растворителя). Отсюда легко видеть, что константа φ , входящая в формулы Яблонского (7.6), (7.7), имеет значение

$$\varphi = \frac{RT}{V\eta}. \quad (7.10)$$

Если, пользуясь формулами (7.6), мы вычислим средние значения длительности свечения для компонент $J_{\parallel}$ и $J_{\perp}$, то легко придём к соотношениям

$$\left. \begin{aligned} \frac{\tau_{\parallel}}{\tau} &= \frac{(1 + 2\rho_0)y^2 + 2(1 - \rho_0)y}{(1 + 2\rho_0)y^2 + 2(1 - \rho_0)y}, \\ \frac{\tau_{\perp}}{\tau} &= \frac{(1 + 2\rho_0)y^2 - (1 - \rho_0)y}{(1 + 2\rho_0)y^2 - (1 - \rho_0)y}, \end{aligned} \right\} \quad (7.11)$$

где

$$y = 1 + \varphi \cdot \tau.$$

В флуорометрах типа Гавиолы-Шимановского, в которых модуляция света осуществляется с помощью керр-ячейки, возбуждение производится всегда поляризованным светом, направление колебаний которого определяется ориентацией николя N_2 (рис. 9). Равным образом в свете флуоресценции всегда выделяется компонента, поляризованная в плоскости колебаний николя N_3 . Отсюда вытекает, что, вообще говоря, результаты измерений на этих флуорометрах зависят от взаимной ориентации николей N_2 и N_3 . Скрестив эти николи, мы измеряем значение $\tau_{\perp}$; установив их параллельно друг другу, мы находим значение $\tau_{\parallel}$. Как показал Яблонский, истинное значение τ может быть получено, когда угол между николями N_2 и N_3 составляет $54,74^\circ$. (При этом, однако, не учтена необходимость внесения в результаты вычислений поправки, обусловленной тем, что закон затухания компонент $J_{\parallel}$ и $J_{\perp}$ не является экспоненциальным.)

Различие между $\tau_{\parallel}$ и $\tau_{\perp}$ исчезает, и обе эти величины совпадают с τ лишь в двух крайних случаях: либо тогда, когда величина φ настолько мала, что деполяризация практически не имеет места ($\rho = \rho_0$, $r = r_0$), либо тогда, когда эта величина настолько велика, что излучение полностью деполяризовано ($\rho = 0$, $r = 1$). Первый из этих случаев может быть реализован в растворах весьма вязких, например, в тщательно обезвоженном глицерине, второй — в растворах весьма малой вязкости, например в водных. Первые экспериментальные наблюдения описанных эффектов принадлежат Шимановскому⁴², который обнаружил различие между $\tau_{\parallel}$ и $\tau_{\perp}$ для растворов флуоресцина в смесях глицерина с водой. В водном растворе значения $\tau_{\parallel}$ и $\tau_{\perp}$, по данным Шимановского, совпадают; по мере увеличения содержания глицерина значения $\tau_{\parallel}$ систематически падают, уменьшаясь при $\rho = 0,8$ ($\rho \approx 10\%$) примерно на 20%. Значения $\tau_{\perp}$ остаются при этом постоянными. Шимановский объясняет это тем, что эффект деполяризации компенсируется здесь различием между истинными значениями τ для растворов водных и глицериновых.

Результаты Шимановского были проверены и подтверждены Кеселем⁴³, основные экспериментальные результаты которого приведены на рис. 24, где сопоставлены экспериментальные и теоретические кривые, изображающие ход отношения $\frac{\tau_{\parallel}}{\tau}$ и $\frac{\tau_{\perp}}{\tau}$ в функции от ρ . Теоретические кривые (C и D) вычислены по формулам Яблонского (7.11).

Как видим, в целом эти измерения находятся в удовлетворительном согласии с теорией Яблонского. Небольшие, но систематические расхождения между опытом и теорией могут быть, вероятно, объяснены тем, что при обработке измерений не был учтен ряд факторов. Такого рода фактором, смещающим экспериментальную кривую в нуж-

ную сторону, является, например, вторичная флуоресценция, т. е. флуоресценция, вызываемая поглощением коротковолновой части первичного излучения. Кроме того, следует иметь в виду, что в этих измерениях значения τ вычислялись по упрощённой формуле $\tau = \frac{2x}{c}$

[x — смещение минимумов кривых $I(I)$ и $F(I)$], которая, как было показано, не точна даже в случае чисто экспоненциального закона затухания и тем более в случае сложного закона, выражаемого формулой (7.10).

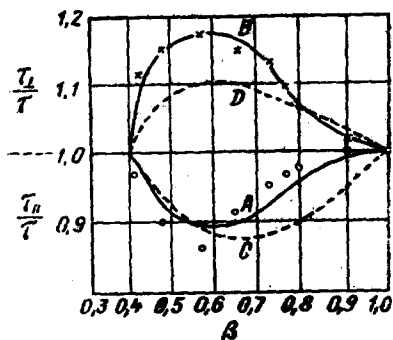


Рис. 24. Отношения $\frac{\tau_{\parallel}}{\tau}$ и $\frac{\tau_{\perp}}{\tau}$ в функции от коэффициента депolarизации излучения ρ (по Кесселю). Кривые A и B — экспериментальные, кривые C и D — теоретические. Раствор флуоресцина в смесях вода + глицерин.

Для концентрационной депolarизации аналогичные расчёты и измерения произвёл недавно в нашей лаборатории М. Д. Галанин⁴⁴. В основу этих расчётов была положена общая теория влияния концентрации на явления флуоресценции растворов, развитая С. И. Вавиловым⁴⁵ и исходящая из представления о возможности миграции энергии возбуждения в растворе, т. е. передачи её от одной молекулы к другой путём квантовомеханического резонанса. Отнесённую к единице времени и единице концентрации вероятность та-

кого переноса, не сопровождающегося тушением, Вавилов обозначает через $\frac{1}{k_2}$. Расчёты, выполненные Галаниным, показали, что в этих предположениях компоненты $J_{\parallel}$ и $J_{\perp}$ затухают по законам

$$\left. \begin{aligned} J_{\parallel} &= \frac{J_0}{s} \left(e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{4p_0}{3-p_0} e^{-\frac{t}{\tau'}} + \frac{4p_1}{3-p_1} \cdot \frac{c}{k_2} \cdot t e^{-\frac{t}{\tau'}} \right), \\ J_{\perp} &= \frac{J_0}{s} \left(e^{-\frac{t}{\tau}} - \frac{2p_0}{3-p_0} \cdot e^{-\frac{t}{\tau'}} - \frac{2p_1}{3-p_1} \cdot \frac{c}{k_2} \cdot t e^{-\frac{t}{\tau'}} \right), \end{aligned} \right\} \quad (7.12)$$

а зависимость отношений $\frac{\tau_{\parallel}}{\tau}$ и $\frac{\tau_{\perp}}{\tau}$ от концентрации раствора должна иметь вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{\tau_{\parallel}}{\tau} &= \frac{1 + \frac{4p_0}{3-p_0} \left(\frac{\tau'}{\tau} \right)^2 + \frac{8p_1}{3-p_1} \cdot \frac{c}{k_2} \cdot \tau' \left(\frac{\tau'}{\tau} \right)^2}{1 + \frac{4p_0}{3-p_0} \cdot \frac{\tau'}{\tau} + \frac{4p_1}{3-p_1} \cdot \frac{c}{k_2} \cdot \frac{\tau'^2}{\tau}}, \\ \frac{\tau_{\perp}}{\tau} &= \frac{1 - \frac{2p_0}{3-p_0} \left(\frac{\tau'}{\tau} \right)^2 - \frac{4p_1}{3-p_1} \cdot \frac{c}{k_2} \cdot \tau' \left(\frac{\tau'}{\tau} \right)^2}{1 - \frac{2p_0}{3-p_0} \cdot \frac{\tau'}{\tau} - \frac{2p_1}{3-p_1} \cdot \frac{c}{k_2} \cdot \frac{\tau'^2}{\tau}}. \end{aligned} \right\} \quad (7.13)$$

Здесь p_0 — предельная поляризация, p_1 — поляризация излучения, исходящего из молекул, возбуждённых путём однократной передачи энергии от первично возбуждённой молекулы, и

$$\frac{1}{\tau_{\parallel}} = \frac{1}{\tau_{\perp}} + \frac{c}{k_2}.$$

Эти формулы были подвергнуты экспериментальной проверке. Измерения производились в растворах очень большой вязкости (чистый глицерин, сахарные леденцы), в которых влияние ротационной

деполяризации можно было считать практически исключённым. Так как наш флуорометр с модулирующим устройством, основанным на эффекте Дебая-Сирса, даёт возможность производить возбуждение неполяризованным светом, то истинные значения τ могли быть определены непосредственно, а вводя соответствующим образом ориентированные поляризаторы в возбуждающий пучок и в пучок света флуоресценции, можно было измерить и значения $\tau_{\parallel}$ и $\tau_{\perp}$. Для этих же растворов из измерений кон-

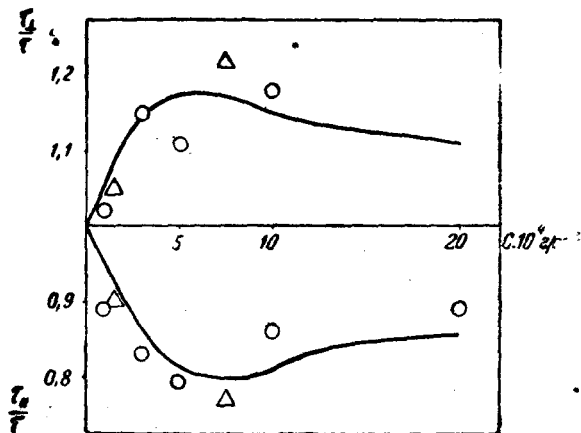


Рис. 25. Отношения $\frac{\tau_{\parallel}}{\tau}$ и $\frac{\tau_{\perp}}{\tau}$ в функции от концентрации флуоресценна. (По Галанину.) Сплошные кривые рассчитаны по формулам (7.13). Кругами показаны экспериментальные значения для растворов в глицерине, треугольниками — для растворов в сахаре.

центрационной деполяризации была определена константа $\frac{1}{k_2}$, с помощью которой по формулам (7.13) можно рассчитать теоретический ход отношений $\frac{\tau_{\parallel}}{\tau}$ и $\frac{\tau_{\perp}}{\tau}$ в функции от концентрации раствора. Экспериментальные точки, как видно из рис. 25, укладываются на эти кривые вполне удовлетворительно.

Исходя из законов затухания компонент $J_{\parallel}$ и $J_{\perp}$, выражаемых формулами (7.12), можно рассчитать далее значения степени поляризации излучения в разные моменты затухания. Применяя общую теорию флуорометрических измерений к затуханию компонент $J_{\parallel}$ и $J_{\perp}$, Галанин показал, что зависимость наблюдаемой на флуорометре степени поляризации p от длины оптического пути l между первой и второй модуляциями должна иметь вид, изображённый на рис. 26 сплошной

кривой. Для проверки этих соотношений фотометр в флуорометрической установке был заменён полярископом Савара, а перед щелью S_3 была установлена компенсирующая стопа. Таким образом оказалось возможным непосредственно измерить степень поляризации флуоресценции при разных значениях l . Полученные значения, как видно из рис. 26, хорошо ложатся на теоретическую кривую. Необходимое для построения этой кривой значение константы Вавилова $\frac{1}{k_2}$ было для данного раствора определено из независимых измерений концентрационной деполяризации.

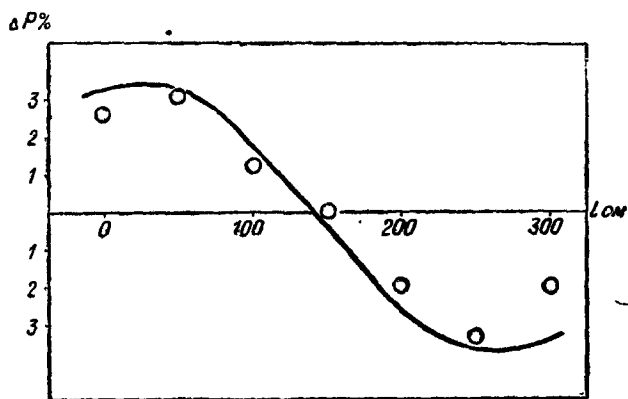


Рис. 26. Измеренные на флуорометре значения степени поляризации излучения для раствора флуоресцеина в глицерине в функции от длины оптического пути между первой и второй модуляциями. Сплошная кривая—расчётная, кружки—экспериментальные точки.

Таким образом измерения Галанина дают возможность почти ощутимо проследить за изменениями состояния поляризации излучения в процессе его затухания и вместе с тем дают совершенно неопровержимое доказательство правильности исходных представлений теории Вавилова.

3) Влияние температуры на длительность и закон затухания люминесценции растворов.

Измеряя флуорометрически значения τ для растворов родамина В, родулин-оранжа и флуоресцеина в глицерине при вариациях температуры от комнатной до $+170^\circ$, Гавиола обнаружил существенное различие в поведении этих растворов. В то время как для первых двух названных веществ длительность возбуждённого состояния при повышении температуры сокращалась весьма значительно (в 3—4 раза), значения τ для растворов флуоресцеина оставались в пределах точности измерений неизменными. В случае родамина было также обнаружено, что изменение концентрации в 100 раз (от $c=2 \cdot 10^{-5}$

до $c = 2 \cdot 10^{-3}$ г/см³) никак не отражалось на этом температурном эффекте.

Это различие между поведением различных красителей стало до известной степени понятным после работы Левшина⁴⁸, который показал, что в растворах родамина имеет место температурное тушение, т. е. падение выхода флуоресценции с повышением температуры, тогда как в растворах флуоресцеина такое тушение не наблюдается.

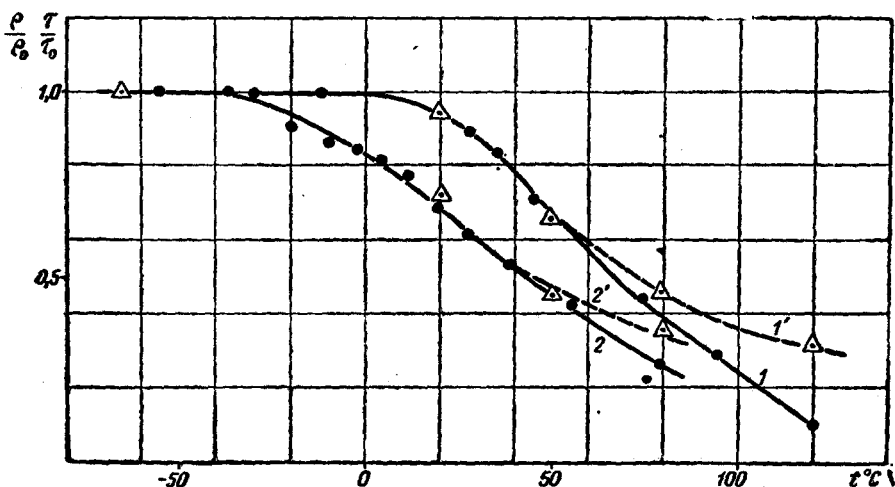


Рис. 27. Относительные значения выхода (сплошные кривые) и длительности свечения (пунктирные кривые) в функции от температуры растворов родамина В. Кривые 1 и 1' относятся к раствору в глицерине, кривые 2 и 2' — к раствору в изоамиловом спирте.

В полном соответствии с результатами Гавиолы Левшин обнаружил, что ход температурного тушения не зависит от концентрации флуоресцирующего вещества и от природы растворителя, и высказал предположение, что температурное тушение обусловлено изменениями состояния индивидуальных молекул, а не взаимодействием между молекулами, т. е. что оно представляет собой процесс интрамолекулярный, а не интермолекулярный.

Естественно предположить, что наблюдаемое Гавиолой уменьшение τ обусловлено тем, что процесс температурного тушения есть процесс второго рода, необходимо ведущий к пропорциональному сокращению длительности свечения. Повидимому, в основном такое объяснение правильно, хотя произведенные мной и М. Д. Галаниным одновременные измерения изменений выхода (ρ) и длительности свечения (τ) при повышении температуры не вполне подтверждают его со строго количественной точки зрения. Из результатов наших из-

мерений, приведённых на рис. 27, видно, что в начальной стадии тушения изменения выхода и длительности свечения идут параллельно, так что отношение $\frac{\rho}{\tau}$ остаётся постоянным; однако в более далёких стадиях выход падает заметно круче, чем τ . Создаётся впечатление, что при более высоких температурах в тушении проявляется процесс первого рода, не сопровождающийся изменением τ . Впрочем, весь вопрос о механизме и природе температурного тушения представляется ещё далеко не выясненным и требует дальнейшего исследования.

В 1936 г. Крэм⁴⁷, работавший в то время в Варшаве на флуорометре Шимановского, опубликовал исследование длительности свечения растворов уранина в температурном интервале от 0 до $+70^\circ$. Он обнаружил, что в растворах малой вязкости (вода, этиловый спирт) и при малых концентрациях флуоресцирующего вещества длительность свечения, остающаяся постоянной в пределах от $+70^\circ$ до $+30^\circ$, начинает довольно заметно возрастать при дальнейшем понижении температуры, так что при 0° значения τ примерно на 20% больше, чем при комнатной температуре. По мере повышения концентрации растворённого вещества и по мере увеличения вязкости растворителя этот температурный эффект постепенно ослабляется и исчезает.

Попытка объяснить наблюдаемый Крэмом эффект на основе предположения о том, что в среде имеет место какой-то диффузионный процесс тушения посторонними веществами, эффективность которого уменьшается при понижении температуры, что приводит к возрастанию выхода и τ , оказалась безуспешной. Если бы это объяснение было правильно, то, исходя из теории тушения Вавилова-Франка, мы должны были бы ожидать, что зависимость отношения $\frac{\tau_0}{\tau}$ от величины $\frac{T}{T_0}$ будет линейной. Произведённое Крэмом сопоставление этих величин дало, однако, кривую, резко отличающуюся от прямой линии и стремящуюся к насыщению. Таким образом, это объяснение Крэм должен был отвергнуть, и вопрос о причине наблюдаемого им явления остался открытым.

Вопрос о влиянии температуры на длительность и закон затухания люминесценции был подвергнут более детальному исследованию в моей работе, где были измерены значения τ для спиртовых растворов флуоресцеина, уранина, эозина, родулин-оранжа и родамина в интервале температуры от комнатной до -107° .

На рис. 28 в качестве примера приведены полученные для раствора флуоресцеина кривые $F(I)$ при комнатной температуре (кривая 1), -65° (кривая 2) и -95° (кривая 3), а также кривая $I(I)$. Как видим, величина x — смещение минимума кривой $F(I)$ относительно кривой $I(I)$ — с понижением температуры быстро и весьма значительно возрастает.

Такое же возрастание имеет место и для всех остальных растворов кроме родамина (табл. IV).

Таблица IV.

Значения величины x для разных значений температуры флуоресцирующих растворов

Вещество	Значения смещения x (в см) при температуре:					
	комн.	-22°	-53°	-65°	-95°	-107°
Флуоресцеин .	70	82	—	135	170	—
Уранин	75	—	130	—	—	—
Эозин	73	—	—	102	—	123
Родулин-оранж	45	73	—	—	152	—
Родамин-экстра	64	—	—	—	65	—

Как видно из приведённых данных, длительность свечения родамина не зависит от температуры, тогда как для всех остальных веществ она при понижении температуры значительно возрастает. Однако более внимательный анализ показывает, что мы имеем здесь дело не с простым изменением численного значения константы τ в экспоненциальном законе затухания, а с существенным изменением самого этого закона, который при низких температурах нельзя уже считать не только чисто экспоненциальным, но и вообще монотонным.

На это указывает прежде всего тот факт, что в ряде случаев мы получаем для x значения, весьма близкие к $\frac{\lambda}{8}$ или даже превосходящие это значение. Применяя формулу (2.10), которая, как мы видели, безусловно должна применяться в случае экспоненциального закона затухания, мы получили бы огромные значения τ , а при $x > \frac{\lambda}{8}$ получили бы значения отрицательные. Если даже последний, явно абсурдный результат мы объясним неучтённым влиянием высших гар-

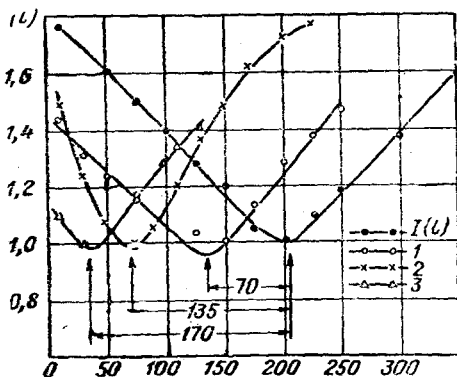


Рис. 28. Кривые $F(\lambda)$ для растворов флуоресцеина в спирте при температуре +20° (кривая 1), -65° (кривая 2) и -95° (кривая 3). Циклическая частота модуляции $\omega = 1,41 \cdot 10^8$.

моник функции модуляции, то всё же полученные значения x были бы настолько велики, что эффект «уплощения» кривых $F(t)$ должен был бы при экспоненциальном законе затухания заставить их вырождаться в прямые линии. Между тем, как видно из рис. 28, заметное уплощение кривых $F(t)$ вообще не имеет места, несмотря на огромный сдвиг их по оси абсцисс.

Единственным на наш взгляд возможным объяснением этих фактов является предположение, что весь период пребывания молекулы в возбуждённом состоянии распадается на две части: промежуток «темновой паузы», в течение которого вероятность излучения чрезвычайно мала или равна нулю, и следующий за ним период нормального высвечивания, в течение которого вероятность излучения имеет нормальное значение $p = \frac{1}{\tau}$. Иными словами, мы должны принять наличие двух существенно различных типов возбуждённого состояния молекул, отличающихся прежде всего по значению вероятности спонтанного излучения, а возможно и в ряде других отношений.

Несколько идеализируя тот закон затухания, к которому приводит такое предположение, мы можем, следовательно, написать его в виде

$$\left. \begin{aligned} \Phi(t) &= 0 && \text{при } t \leq \theta, \\ \Phi(t) &= \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t-\theta}{\tau}} && \text{при } t > \theta, \end{aligned} \right\} \quad (7.14)$$

где θ есть длительность темновой паузы. С этой точки зрения мы должны считать, что при сравнительно высокой (комнатной) температуре $\theta = 0$ и закон затухания практически является экспоненциальным. Качественно элементарный закон затухания должен иметь вид, изображённый на рис. 29.

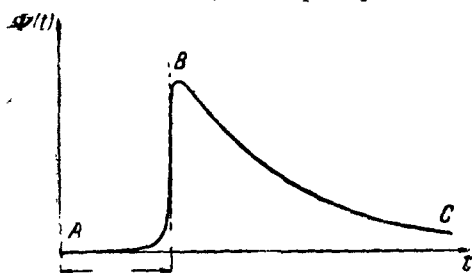


Рис. 29. Примерная форма элементарного закона затухания при низких температурах.

По мере понижения температуры величина θ возрастает, а τ остаётся постоянным. Нетрудно видеть, что увеличение θ в формулах (7.14) не должно приводить к «уплощению» кривой $F(t)$, а должно вызывать лишь параллельный перенос её

на отрезок x' , связанный с θ отношением

$$\theta = \frac{2x'}{c}.$$

Наиболее убедительное доказательство правильности предложенного объяснения дают, как мне кажется, опыты с изменением частоты

модуляции. При этом, если закон затухания действительно имеет вид (7.14), то величина смещения x при комнатной температуре должна измениться в соответствии с формулой $\operatorname{tg} \varphi = \omega \tau$; изменение же величины x при понижении температуры не должно зависеть от частоты модуляции. Глубина кривых $F(I)$ также должна измениться незначительно, так как «уплощение» этой кривой определяется лишь множителем

$$\cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}.$$

Эксперимент подтвердил все эти ожидания. На рис. 30 изображены кривые $F(I)$ для раствора флуоресцеина при разных температурах, снятые при частоте модуляции $\omega = 2,38 \cdot 10^8 \text{ сек.}^{-1}$, и соответствующая кривая $I(I)$. Как

видим, при комнатной температуре мы вместо прежнего значения $x = 70 \text{ см.}$, получаем значение $x = 57 \text{ см.}$, но подстановка каждого из этих значений в формулу (2.10) даёт одно и то же значение τ . Изменения же этой величины при понижении температуры в пределах точности измерений не отличаются от тех, какие мы наблюдали при прежней, почти вдвое меньшей частоте модуляции. Так, например, если при температуре -70° раньше мы имели $\Delta x = 75 \text{ см.}$, то из этих кривых находим $\Delta x = 83 \text{ см.}$ Можно также

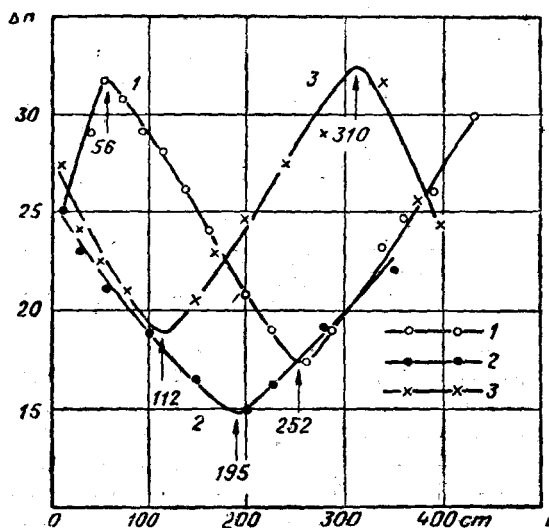


Рис. 30. Кривые $F(I)$ для раствора флуоресцеина в спирту при циклической частоте модуляции $\omega = 2,38 \cdot 10^8$. 1 — кривая $I(I)$; 2 — при температуре $+20^\circ$; 3 — при температуре -70° .

заметить, что и при этих измерениях глубина кривых $F(I)$ остаётся довольно значительной и не меняется при возрастании x . Заметим ещё, что во всяком случае из этих опытов с несомненностью вытекает, что при низких температурах закон затухания не является экспоненциальным и не сводится к сумме экспонент с положительными коэффициентами. Этот следует из того, что здесь $\frac{\lambda}{8} = 99 \text{ см.}$, а между тем для температуры -70° имеем $x = 140 \text{ см.}$ Никакая разумная поправка не

может здесь дать значений x , меньших $\frac{\lambda}{8}$, а при экспоненциальном законе затухания значения $x > \frac{\lambda}{8}$ дают абсурдные отрицательные значения τ .

Принимая закон затухания (7.14), мы можем получить для всех исследованных растворов зависимость длительности «темновой паузы» от температуры. Как видно из рис. 31, эта зависимость в довольно широком интервале температур является приближённо линейной.

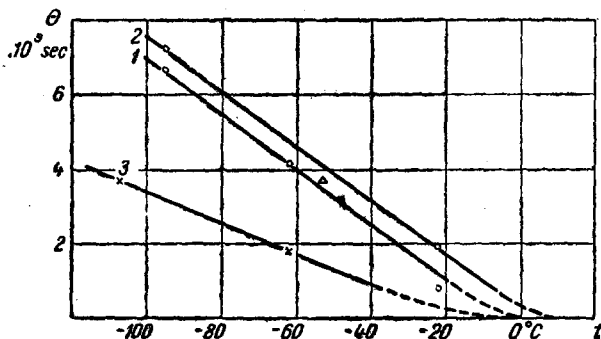


Рис. 31. Зависимость длительности «темновой паузы» θ от температуры: 1 — раствор флуоресценна (кружки) и уранина (треугольники); 2 — раствор родулин-оранжа; 3 — раствор возина. Все растворы спиртовые.

Дальнейшее исследование обнаружило, что прибавление к раствору веществ, обладающих способностью тушить флуоресценцию, но в концентрациях значительно меньших, чем те, которые необходимы для заметного тушения, приводит к резкому сокращению длительности темновой паузы (рис. 32). Мы не останавливаемся на этом подробнее, так как, с одной стороны, это выходит за рамки настоящего обзора, а, с другой стороны, и самый механизм темновой паузы, т. е. физическая сущность различия между двумя типами возбуждённых состояний, и причины влияния на неё совершенно не ясны, и от высказывания каких бы то ни было гипотез мы вынуждены пока воздержаться.

8. ИССЛЕДОВАНИЕ ИНЕРЦИОННОСТИ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ КЕРРА И ФАРАДЕЯ

Во всём предыдущем изложении мы рассматривали в основном методы и результаты исследования процессов затухания свечения. Нетрудно видеть, однако, что принципиально развитая выше теория флуорометрических измерений, — а во многом и конструкции флуорометров, — могут быть перенесены на случай исследования и других быстро протекающих релаксационных процессов.

Из числа таких процессов наиболее детально исследовался Керр-эффект в жидкостях. Напомним, что установка Абрагама-Лемуаня, из которой развились современные флуорометры, как раз и была предназначена для исследования инерционности Керр-эффекта. Последующее развитие и усовершенствование флуорометров в свою очередь дало возможность с большой полнотой и точностью определить время релаксации анизотропии, обуславливающей Керр-эффект. В случае дипольной жидкости эта анизотропия возникает вследствие того, что дипольные моменты молекул ориентируются внешним электрическим полем. В случаях, когда молекулы жидкости не имеют дипольного момента, но обладают только анизотропией поляризуемости, Керр-эффект обусловлен ориентацией диполей, индуцированных самим полем. В обоих случаях, однако, инерционность этого эффекта определяется тем временем релаксации, которое необходимо, чтобы ориентированные полем диполи снова перешли в статистическое распределение.

При воздействии на исследуемую жидкость переменного электрического поля наличие конечного времени релаксации анизотропии проявится, с одной стороны, в возникновении сдвига фазы между двойным лучепреломлением и напряженностью поля, а, с другой стороны, в уменьшении величины Керр-эффекта по мере приближения периода изменения поля T к времени релаксации τ . Легко видеть, что соотношение между функциями, описывающими временной ход интенсивности света, модулируемого керр-ячейкой, и временной ход напряженности поля (или наложенного напряжения), будет таково же, как и соотношение между функциями возбуждения и излучения $E(t)$ и $L(t)$ в случае флуоресценции: соответствующие гармонические составляющие этих функций будут смещены по фазе, и вместе с тем, вообще говоря, глубина модуляции будет уменьшаться по мере возрастания частоты. Как и в случае флуоресценции, в большинстве экспериментальных работ определение времени релаксации предпочитают произ-

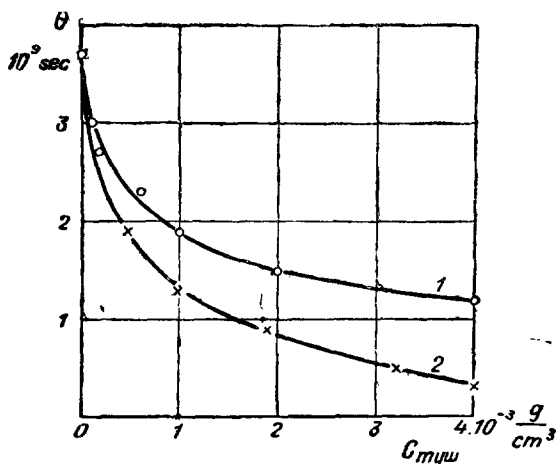


Рис. 32. Зависимость длительности «темновой паузы» от концентрации тушителя для растворов уранина при температуре -56°C (кривая 1) и возина при температуре -107° (кривая 2).

водить на основе измерения фазовых, а не амплитудных соотношений между этими функциями.

Не останавливаясь на более старых работах Гюттона⁴⁸, Бимса и Лоуренса⁴⁹ и Ранци⁵⁰, которые по идее примыкают к установке Абрагама-Лемуаня, а по конструктивному оформлению весьма сходны с флуорометрами с переменной длиной оптического пути типа Гавиолы, мы отметим лишь последнюю по времени в этом направлении работу Ганле и Меркса⁵¹. Схема установки этих авторов изображена на рис. 33. Как легко видеть, она чрезвычайно сходна с флуорометром Меркса, описанным выше. Свет, промодулированный керр-ячейкой, состоящей из конденсатора K_1 и поляризаторов F_1 и F_2 , концентрируется на щели S и при его помощи производится стробоскопическое наблюдение (фотографирование) бегущей ультразвуковой волны, посылаемой в жидкость кварцем Q . Положение фиксируемых на пластинке полос, как было выяснено, определяется соотношением между фазой волны и фазой модуляции света. Поэтому, заменяя один конденсатор другим, наполненным другой жидкостью, и сравнивая положение фиксируемых на пластинке полос, мы можем определить интересующий нас сдвиг фазы между пучками, модулируемыми с помощью Керр-эффекта в обоих сравниваемых жидкостях.

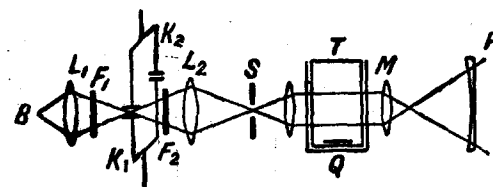


Рис. 33. Схема установки Ганле и Меркса для измерения инерционности Керр-эффекта.

Таким образом, по существу этот метод даёт не абсолютное значение времени релаксации, а разность значений этой величины для двух сравниваемых жидкостей. Обычно сравнивают Керр-эффект в исследуемой жидкости с эффектом в CSr , для которого время релаксации, как известно из других данных, настолько мало, что им можно пренебречь. Это совершенно аналогично тому, что в флуорометрических измерениях мы сравниваем длительность люминесценции с длительностью процесса рассеяния, который можно практически считать мгновенным. Во всяком случае полученные по этому методу значения времени релаксации анизотропии могут быть меньше истинных, но никак не больше их.

Основные результаты, полученные Ганле и Мерксом, сопоставлены в таблице V. Из общих соображений мы должны ожидать, что время релаксации анизотропии будет прямо пропорционально объёму молекулы и вязкости среды и обратно пропорционально абсолютной температуре. Оно должно также в известной степени зависеть от формы молекулы, но трудно, вообще говоря, ожидать прямой связи между значением времени релаксации и величиной дипольного момента молекулы. Как видно из таблицы V, в случае нитробензола в

фотографирование) бегущей ультразвуковой волны, посылаемой в жидкость кварцем Q . Положение фиксируемых на пластинке полос, как было выяснено, определяется соотношением между фазой волны и фазой модуляции света. Поэтому, заменяя один конденсатор другим, наполненным

исследованном небольшом интервале температур, отношение $\frac{\tau T}{\eta}$ действительно остаётся с точностью до 10% постоянным. Подтверждается и отсутствие прямой связи между значениями τ и величиной дипольного момента (см. данные для α -бромнафталина, *о*-дихлорбензола и диметиланилина).

Таблица V

Значение времени релаксации τ , определённое из инерционности Керр-эффекта (по Ганле и Мерксу)

Вещество	Температура	Постоянная Керра $\beta \cdot 10^7$	Вязкость η	Дипольный момент $\mu \cdot 10^{18}$	Время релаксации $\tau \cdot 10^9$ сек.	Ошибка
Нитробензол	22	210	0,020	3,9	2,7	$\pm 0,2$
»	31	195	0,017	3,9	2,3	$\pm 0,2$
»	39	175	0,014	3,9	2,0	$\pm 0,2$
»	47	160	0,012	3,9	1,4	$\pm 0,2$
»	55	153	0,010	3,9	1,1	$\pm 0,2$
Ацетофенон	42	67	*)	2,97	1,1	$\pm 0,2$
Октиловый спирт	40	-7,5	0,089	1,62	2,3	± 1
α -бромнафталин	35	10	—	1,5	2,3	± 1
<i>о</i> -дихлорбензол	32	42	—	2,2	0,7	$\pm 0,7$
Диметиланилин	35	10	0,011	1,39	2,8	$\pm 0,5$
Метилнафталин	60	2,1	—	0	1,4	$\pm 0,3$
Сероуглерод	24	3,2	0,0037	0	0	$\pm 0,5$
Сероуглерод в параф. масле	24	—	0,04	0	0	$\pm 0,5$
Сероуглерод в минер. масле	24	—	0,02	0	0	$\pm 0,5$
Нитробензол в минер. масле	—	—	—	3,9	7	$\pm 0,3$

Помимо исследований инерционности Керр-эффекта, время релаксации анизотропии может быть определено и иными способами. Для веществ дипольных оно может быть вычислено из зависимости диэлектрической постоянной и диэлектрических потерь от частоты поля. Кроме того, независимо от величины дипольного момента, его можно определить из наблюдений двойного лучепреломления при течении (эффект Максвелла) и из исследований распределения интенсивности в крыле рэлеевской линии рассеяния. Результаты определения этой величины по последнему методу для большого числа жидкостей опубликовал недавно И. Л. Фабелинский⁵². При этом обращает на себя внимание тот факт, что в то время как измерения инерционности Керр-эффекта — как выполненные Ганле и Мерксом, так и принадлежащие другим авторам — дают для времени релаксации зна-

*) $\eta = 0,07$ при 80° .

чения порядка 10^{-9} сек., все остальные методы дают для этой величины значения на три-четыре порядка меньшие: 10^{-12} — 10^{-13} сек. В таблице VI, которая заимствована из цитированной работы Фабединского, сопоставлены значения τ для ряда веществ, для которых эта величина была определена по крайней мере двумя из указанных способов. Рассмотрение этих данных приводит к неизбежному заключению, что то время релаксации, которым определяется инерционность Керр-эффекта, весьма существенно отличается от времени релаксации, определяющего другие эффекты. Причины и сущность этого весьма интересного и загадочного явления пока ещё совершенно не ясны.

Таблица VI

Сопоставление времён релаксации анизотропии, полученных различными методами

Вещество	Время релаксации $\tau \cdot 10^{-12}$ сек.				Вязкость η	Депол. рассеян. света $\Delta \cdot 100$	Дипол. момент $\mu \cdot 10^{18}$
	Керр- эффект	Диспер- сия	Рассея- ние	Макс- велл- эффект			
Хлороформ . . .	3800	—	0,12	—	0,0057	10	1,05
Хлорбензол . . .	—	2,1	0,30	0,33	0,0080	57,5	1,55
Вода	—	0,12	0,12	—	0,010	8,5	1,84
Ацетон	—	0,23 — 1,4	0,11	—	0,0033	23,6	2,80
Метилалкоголь .	—	0,7	0,14	—	0,0050	7	1,68
о-дихлорбензол .	700	3,4	—	—	—	—	2,25
Нитробензол . .	2700	1,6	—	17	0,020	79	3,90
Бензол	—	—	0,24	0,24	0,0065	45	0
Ксилол	—	—	0,11	0,47	0,0064	63	0,52

Совершенно тем же по существу способом, что и Керр-эффект, Ганле⁵³ исследовал инерционность Фарадей-эффекта. Как видно из рис. 34, схема этой установки Ганле отличается от предыдущей только тем, что конденсаторы Керра K_1 и K_2 заменяются катушками, внутрь которых вводится исследуемое вещество.

Следует различать три различных вида эффекта Фарадея — вращения плоскости поляризации в магнитном поле: диамагнитный Фарадей-эффект, сопровождающий эффект Зеемана; зависящий от температуры парамагнитный эффект, обусловленный влиянием магнитного поля на вероятности переходов; наконец, парамагнитный эффект, не зависящий от температуры и связанный с установлением ориентаций электронных траекторий или спинов. Первые два эффекта долж-

ны следовать за полем безинерционно. В случае же парамагнитного эффекта время релаксации должно соответствовать времени, необходимому для «переворачивания» магнитных моментов, т. е. должно быть приблизительно равно времени между двумя соударениями молекул. В жидкости это время должно иметь порядок 10^{-11} — 10^{-12} сек.

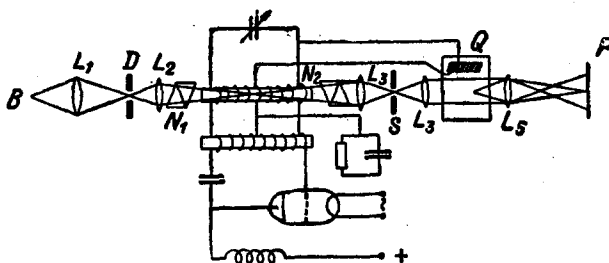


Рис. 34. Схема установки Ганле для исследования инерционности Фарадей-эффекта.

В соответствии с этим Ганле произвёл свои исследования для трёх групп веществ. Диамагнитный Фарадей-эффект он наблюдал в сероуглероде, воде, эфире, бензоле, толуоле, нитробензоле, глицерине, четырёххлористом олове и фарадеевском (свинцовом) стекле. В качестве типичного представителя веществ с парамагнитным эффектом, зависящим от температуры, был исследован четырёххлористый титан. Не зависящий от температуры парамагнитный эффект изучался на концентрированных растворах нитрата церия $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, где он обусловлен установлением электронных оболочек иона Ce^{+++} , и на растворах $\text{FeSe}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, в которых время релаксации определяется временем «переворачивания» спина. В соответствии с тем, чего следовало ожидать теоретически, ни в одном из этих случаев нельзя было обнаружить инерционности эффекта, превышающей $0,5 \cdot 10^{-9}$ сек.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Вавилов С. И., ДАН СССР XXVII, 112 (1940).
2. Wawilow S. I., Lewschin W. L., Zeits. f. Phys. 35, 920 (1926).
3. Briggs H. B., J. O. S. A. 31, 543 (1941).
4. Wood R. W., Proc. Roy. Soc. (A) 99, 362 (1921).
5. Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (A) 146, 272 (1934).
6. Koenig H. D. a. Ellett A., Phys. Rev. 39, 576 (1932).
7. Wien W., Ann. d. Phys. 66, 229 (1921); 70, 1 (1923); 76, 109 (1925).
8. Антонов-Романовский В. В., Труды Физического института АН СССР им. П. Н. Лебедева, т. I, вып. 2, М.—Л. (1937); там же, т. II, вып. 3—4, М.—Л., (1942).
9. Weisskopf V., Phys. Zeits. d. Sowjetunion 4, 97 (1933).
10. Jablonski A., Zeits. f. Phys. 95, 33 (1935).
11. Szymanowski W., Zeits. f. Phys. 95, 440, 450, 460, 466 (1935).

12. Тумерман Л. А., ЖЭТФ 11, 515 (1941); Journ. of Phys. (USSR) IV, 151 (1941).
 13. Abraham et Lemoine, C. R. Ac. Sci. Paris 129, 206 (1899).
 14. Wood R. W., Proc. Roy. Soc. (A) 99, 362 (1921).
 15. Gottling P. F., Phys. Rev. 22, 566 (1923).
 16. Gaviola E., Ann. d. Phys. 81, 681 (1926); Zeits. f. Phys. 42, 853 (1927).
 17. Duschinsky F., Zeits. f. Phys. 81, 7, 23 (1933).
 18. Hupfield H., Zeits. f. Phys. 54, 484 (1929).
 19. Тумерман Л. А., Труды Физического Института АН СССР им. П. Н. Лебедева (печатается).
 20. Тумерман Л. А. и Шимановский В. В., ДАН СССР XV, 325 (1937).
 21. Brünninghaus L., C. R. Ac. Sci. Paris 204, 118 (1937).
 22. Maerks O., Phys. Zeits. 37, 562 (1936); Zeits. f. Phys. 103, 598, 695 (1938).
 23. Kirchhoff W., Zeits. f. Phys. 116, 115 (1940).
 24. Hüttel A., Ann. d. Phys. 37, 365 (1940).
 25. Webb H. W., Phys. Rev. 24, 113 (1924).
 26. Slack, Phys. Rev. 28, 1 (1926).
 27. Randall R. H., Phys. Rev. 35, 1161 (1930).
 28. Garrett P. H., Phys. Rev. 40, 779 (1932).
 29. Вавилов С. И., ДАН СССР III (XII), 271 (1936).
 30. Perrin F., La fluorescence des solutions, Thèse, Paris, (1929).
 31. Wawilow S. I., Acta physica Polonica V, 417 (1936).
 32. Wawilow S. I., Zeits. f. Phys. 53, 665 (1928).
 33. Frank I. M. и Wawilow S. I., Zeits. f. Phys. 69, 100 (1931).
 34. Szymanowski W., Bull. Ac. Sci. Pol., 34, (1935).
 35. Вавилов С. И., ЖЭТФ 13, 13 (1943).
 36. Weigert F., Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 23, 100 (1930).
 37. Вавилов С. И. ЖЭТФ 10, 1363 (1940); Journ. of Phys. USSR II, 433 (1940).
 38. Вавилов С. И., ДАН СССР 45, 7 (1944).
 39. Jablonski A., Zeits. f. Phys. 95, 53 (1935); 103 (1936).
 40. Тумерман Л. А. ДАН СССР 32, 474 (1941).
 41. Perrin F., Acta Physica Polonica, 5, 335 (1936); Wawilow S. I., ibid. В обеих этих обзорных работах дана библиография прежних работ.
 42. См. четвертую из работ, указанных в ссылке 11, а также работу: Jablonski A. W. Szymanowski, Nature 135, 582 (1935).
 43. Kessel, Zeits. f. Phys. 103, 1250 (1936).
 44. Галанин М. Д. ДАН СССР, 57, 883, (1947).
 45. Вавилов С. И., ЖЭТФ 13, 13 (1943); Journ. of Phys. USSR (1943).
 46. Левшин В. Л., Acta physicochimia USSR 11, 221 (1935).
 47. Cram S. W., Zeits. f. Phys. 103, 559 (1936).
 48. Gutton C., C. R. Ac. Sci. Paris 156, 387 (1913).
 49. Beams I. W. a. Lawrence O. E., Phys. Rev. 29, 903 (1927); 32, 478 (1928); Journ. Frankl. Inst. 206, 169 (1928).
 50. Ranci I., Nuovo Cimento 7, 270 (193).
 51. Hanle W. u. Maerks O., Zeits. f. Phys. 114, 406 (1939).
 52. Фабелинский И. Л., Известия АН СССР, серия физ., IX, 186 (1945).
 53. Hanle W., Zeits. f. Phys. 114, 418 (1939).
-