

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**РАЗВИТИЕ ФЛУОРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА
ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВОЗБУЖДЁННОГО
СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ****А. М. Бонч-Бруевич****1. ВВЕДЕНИЕ**

Для исследования внутримолекулярных процессов методами люминесценции благоприятны растворы ярко флуоресцирующих красителей, обладающие квантовым выходом, близким к единице. Исследования их люминесценции дают важные сведения о явлениях, связанных со спонтанными переходами молекул из возбуждённого в нормальное состояние. С другой стороны, изменение структуры люминесцирующих молекул, их концентрации, температуры раствора, физических свойств растворителя, добавление в раствор молекул другого сорта и т. п. позволяют проследить влияние внутри- и межмолекулярных факторов на процессы перехода молекул из возбуждённого в нормальное состояние. Известно, далее, что изучение только спектров излучения растворов недостаточно для понимания деталей внутримолекулярных процессов и особенностей взаимодействия молекул в растворах. В связи с этим С. И. Вавилов, кроме «спектра в обычном смысле слова», в своих работах широко рассматривал «спектры выхода, поляризации и длительности свечения»¹.

Вследствие трудностей прямых наблюдений процессов, протекающих за время порядка 10^{-8} — 10^{-9} сек, первоначально был выполнен ряд работ по косвенному определению среднего времени жизни молекул в возбуждённом состоянии. Один из таких методов основан на наблюдении тушения флуоресценции посторонними тушителями. Теория этого явления, впервые данная С. И. Вавиловым² и развитая в более поздних работах³⁻⁷, устанавливает связь между изменением выхода свечения, средней длительностью возбуждённого состояния τ , объёмом сферы действия возбуждённой молекулы и вероятностью тушения при встрече с молекулой тушителя. Другой метод определения τ основан на наблюдении степени поляризации люминесценции при возбуждении последней поляризованным светом^{8, 9}. Наконец,

для этой цели может быть использовано возрастание степени поляризации люминесценции при тушении её посторонними тушителями. При этом, как и во втором косвенном методе, необходимо достоверно знать молекулярный объём люминесцирующего вещества и молекулярную вязкость^{7, 10, 11}, которая, как указывал С. И. Вавилов, лишь приближённо может быть отождествлена с макроскопической вязкостью¹².

В ряде случаев имеются значительные расхождения в величинах, полученных прямыми и косвенными методами. Так, например, косвенным методом найдено для раствора родамина в воде $\tau = 0,94 \cdot 10^{-9}$ сек, в этиловом спирте — $1,6 \cdot 10^{-9}$ сек и в глицерине — $2,7 \cdot 10^{-9}$ сек¹¹. Прямые измерения дали соответственно $2,5 \cdot 10^{-9}$ сек¹³, $3,3 \cdot 10^{-9}$ сек¹⁴ и $5,2 \cdot 10^{-9}$ сек¹³. Вероятной причиной расхождений могут быть недостаточно надёжные знания молекулярно-кинетических характеристик раствора. Вместе с тем, если значения τ достоверно известны из непосредственных измерений, то связь τ с такими характеристиками раствора позволяет экспериментально определить последние или проверить физические представления, лежащие в основе соответствующих теорий.

Непосредственно длительность возбуждённого состояния молекул может быть определена импульсным методом или методом гармонических сигналов. Импульсный метод применяется при изучении длительности сцинтилляций и основан на измерении интервала времени между моментом попадания на люминофор возбуждающей частицы (или γ -кванта) и моментом, когда интенсивность сцинтилляции уменьшится в определённое число раз. Исследование формы импульса люминесценции позволило прямо показать, что затухание свечения носит экспоненциальный характер¹⁵. Импульсным методом обследовались в основном люминофоры, представляющие интерес для сцинтилляционных счётчиков, причём полученные в разных работах значения τ во многих случаях существенно различаются для одних и тех же веществ¹⁵⁻²⁵.

Для исследования длительности флуоресценции при фотовозбуждении применяется метод гармонических сигналов. Этот метод был использован также при возбуждении молекул электронным ударом^{26, 27} и рентгеновскими лучами^{13, 28}. Известно, что при спонтанном излучении изменение с течением времени интенсивности свечения I описывается линейными уравнениями

$$\frac{dI}{dt} - \frac{I}{\tau} = kE(t), \quad (1)$$

где k — некоторый коэффициент, постоянный для данного опыта. Отсюда следует, что при гармоническом изменении интенсивности возбуждающего света $E(t) = E_0(1 + m \cos \omega t)$ в области $t \gg \tau$ после начала облучения интенсивность света люминесценции также следует

гармоническому закону $I = I_0[1 + M \cos(\omega t - \varphi)]$, причём

$$M = \frac{m}{(1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}} \quad (2a)$$

и

$$\varphi = \arctg \omega \tau. \quad (26)$$

Очевидно, что для определения величины τ достаточно измерить отношение M/m или найти величину сдвига фазы φ между возбуждающим светом и светом люминесценции. При более сложной модуляции света соотношения (2) сохраняют свою силу для каждой гармоники возбуждающего света (пока уравнение (1) остаётся справедливым).

Обычно в флуорометрах величина τ определяется по измерению сдвига фазы φ , что имеет ряд преимуществ перед измерением соотношения между глубинами модуляции m и M . В зависимости от метода измерения этого сдвига фазы флуорометры могут быть разделены на фотометрические²⁹⁻³⁴, стробоскопические^{35-39, 26} и флуорометры с непосредственным измерением сдвига фазы^{13, 14, 27, 40-43}. Последние условно называют «фазовыми».

Точность измерений на большинстве флуорометров, указываемая их авторами, лежит в области от $3 \cdot 10^{-10}$ сек до 10^{-9} сек. Однако расхождения в величинах τ , полученные в разных работах, далеко выходят за эти пределы. Так, например, приводимые в литературе данные для стильбена при фотовозбуждении колеблются от $3,1 \cdot 10^{-9}$ сек до $6 \cdot 10^{-9}$ сек^{13, 14}, для фенантрена — от $5,2 \cdot 10^{-9}$ сек до $13,5 \cdot 10^{-9}$ сек^{13, 15}, для флуорена — от $8,8 \cdot 10^{-9}$ сек до $15 \cdot 10^{-9}$ сек^{13, 15} и т. д.

Большие расхождения в величинах τ , полученных при одном и том же виде возбуждения, значительно снижают ценность флуорометрических измерений. Эти расхождения могут быть обусловлены как недостаточной чистотой исследуемых веществ, так и ошибками наблюдений. Измерения с помощью фотометрических и стробоскопических флуорометров подвергались критической оценке в ряде работ^{30, 38, 40}. В последнее время наибольшее распространение получили фазовые флуорометры, впервые разработанные в лаборатории С. И. Вавилова. Погрешности измерений на них не рассматривались и лишь в нескольких работах обращено внимание на возможность систематических ошибок^{14, 41, 42}.

Вместе с тем без анализа погрешностей и выявления основных источников ошибок измерений невозможно ни повысить точность и чувствительность современных флуорометров, ни перейти к изучению слабого свечения. Обе эти задачи тесно связаны между собой, так как переход к более слабым сигналам сопровождается снижением точности измерений, а чувствительность устройств в отношении измерения τ повышается с увеличением яркости исследуемого свечения.

2. СОВРЕМЕННЫЕ ФЛУОРОМЕТРЫ

Сводка основных характеристик флуорометров, построенных с начала 1950 г., приведена в таблице I. Общий обзор более ранних флуорометров был дан в работе Л. А. Тумермана⁴⁰. Обращает на себя внимание, что большинство построенных в последнее время флуорометров — фазовые. Частота модуляции ограничивается 10—20 Мгц, хотя с её увеличением возрастает сдвиг фазы (при данной величине τ), что облегчает измерения. Причина этого заключается в трудности постройки высокочастотных оптических модуляторов. В большинстве флуорометрических установок для модуляции света используется дифракция на стоячих ультразвуковых волнах, создаваемых в кварце или, чаще, в жидкости. Исключение составляет флуорометр Биркса и Литтла³⁴, в котором модулируется интенсивность самого источника излучения. Это представляет значительный интерес, так как фазовые измерения при модуляции света с помощью дифракции на стоячих волнах осложняются рядом паразитных эффектов.

Наибольший интерес в отношении схемы, конструкции и методических приёмов представляют флуорометры М. Д. Галанина¹⁴, Бейли и Роллефсона⁴¹, Шмиллена⁴² и Биркса и Литтла³⁴. Поскольку

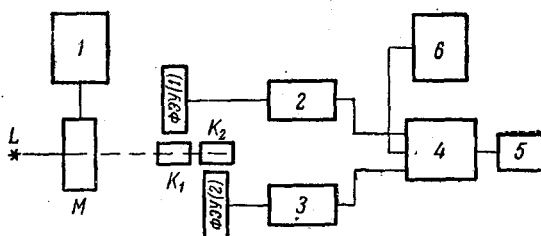


Рис. 1. Схема флуорометра Бейли и Роллефсона: L — источник света; M — дифракционный модулятор света; 1 — генератор, питающий модулятор; K_1 , K_2 — кюветы с рассеивателем и исследуемым раствором; 2 и 3 — фазовращатели (некалиброванный и измерительный); 4 — приёмник; 5 — выходной индикатор; 6 — вспомогательный генератор.

М. Д. Галанин подробно описал свою установку¹⁴, мы остановимся здесь только на последних трёх флуорометрах.

Схема флуорометра Бейли и Роллефсона⁴¹ приведена на рис. 1; на рис. 2 изображена конструкция фотоприёмной части прибора вместе с кюветами и светофильтрами. Свет от источника L после прохождения через дифракционный модулятор проходит через две кюветы (K_1 и K_2) — одну наполненную жидкостью, хорошо рассеивающей свет (раствор сернокислого бария), а вторую — наполненную либо также рассеивателем, либо раствором, длительность люминесценции которого измеряется. Сигналы от фотоумножителей, на

Таблица I

№ п/п	Автор	Тип флуорометра,	Рабочая частота, Мгц	Точность измерений, сек	Источник излучения	Модулятор
1	М. Д. Галанин ¹⁴ (1950)	Фазовый	24	$\pm 3 \cdot 10^{-10}$	Ртутная лампа сверхвысокого давления	Дифракционный (стоячие ультразвуковые волны в кварце)
2	Либсон, Бишоп и Эллиот ¹³ (1950)	Фазовый	10	$\pm 2 \cdot 10^{-10}$	Угольная дуга мощностью 10 кв*)	Дифракционный (стоячие ультразвуковые волны в кварце) *)
3	Ханле, Котшак и Шарманн ²⁶ (1951)	Стробоскопический	12	—	Ртутная лампа сверхвысокого давления **)	Дифракционный (стоячие ультразвуковые волны в жидкости) **)
4	Роде ²⁷ (1953)	Фазовый	10,7	—	Электронная пушка	Модуляция электронного пучка
5	Бейли и Роллефсон ⁴¹ (1953)	Фазовый	5	$\pm 5 \cdot 10^{-10}$	Ртутная лампа	Дифракционный (стоячие ультразвуковые волны в жидкости)
6	Шмиллен ⁴² (1953)	Фазовый	10,7	от $\pm 3 \cdot 10^{-10}$ до $\pm 10^{-8}$	Ртутная лампа сверхвысокого давления	Дифракционный (стоячие ультразвуковые волны в жидкости)
7	Биркс и Литтл ³⁴ (1953)	Фотометрический (фотоэлектрический)	15	$\pm 10^{-9}$	Воздушный газоразрядный промежуток	Модуляция источника излучения
8	Равилиус, Ферар и Либсон ⁴³ (1954)	Фазовый	10	$\pm 5 \cdot 10^{-10}$	Ртутная лампа	Дифракционный (стоячие ультразвуковые волны в кварце)

*) В другом варианте в качестве источника излучения применялась рентгеновская трубка с модулирующей сеткой.

**) В другом варианте применялась электронная пушка с модуляцией электронного тока.

которые падает рассеянный свет и свет люминесценции, проходят через фазовращающие электрические цепи и поступают на радиоприёмник, имеющий симметричный антенный вход. Если сигналы от обоих умножителей равны по величине и синфазны, они взаимно компенсируются и на выходе сигнал падает до нуля. Помещая на пути модулированного света две кюветы с рассеивателем, с помощью некалиброванного

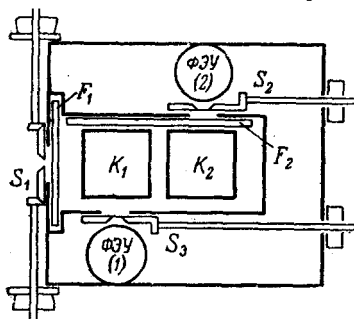


Рис. 2. Конструкция фотоприёмной части флуорометра Бейли и Роллефсона: S_1 — входная щель; S_2 и S_3 — регулируемые щели перед фотокатодами ФЭУ; F_1 и F_2 — светофильтры.

электрического фазовращателя и регулировки щелей S_1 и S_2 , расположенных перед катодами ФЭУ (рис. 2), прибор на выходе приёмника устанавливается на нуль. Заменяя вторую кювету на кювету с исследуемым веществом и вводя с помощью измерительного фазовращателя известный сдвиг фазы (и вновь выравнявая уровни сигналов регулировкой щелей), опять устанавливают минимальные показания выходного прибора. Введённый при этом сдвиг фаз позволяет вычислить τ на основании соотношения (2а).

В качестве фазовращателей используются RC -цепи, защищённые с обеих сторон катодными повторителями. В измерительный фазовращатель включён прецизионный воздушный конденсатор с плавным изменением частоты. Даваемый им сдвиг фаз определяется расчётным путём.

Применение расчётного фазовращателя для измерения τ не может быть признано удачным, так как его работа на высокой частоте модуляции осложняется действием паразитных параметров. Как отмечают сами авторы, сдвиг фазы зависит от параметров ламп катодных повторителей и сопротивлений в их катодных цепях. Поэтому приходилось экспериментально находить отклонения от расчётного графика и строить соответствующие поправочные кривые, что усложняет работу с прибором и снижает точность измерений.

Существенным недостатком флуорометра Бейли и Роллефсона является также выбранный метод измерения ϕ , усложнённый необходимостью приравнивать в двух каналах не только фазы, но и амплитуды сигналов. Это, во-первых, усложняет и замедляет измерения, а поскольку в фазометрических устройствах с высокочастотными оптическими сигналами всегда наблюдается более или менее значительная нестабильность отсчёта, увеличение времени измерений соответствует уменьшению точности определения τ . Во-вторых, вообще едва ли можно считать удачной систему, требующую приравнивания сигналов, так как это означает, что сильный сигнал необходимо ослаблять до уровня слабого. Последнее сопровождается уменьшением точности

измерений вследствие действия флуктуационных помех. Для уменьшения их в флуорометре Бейли и Роллфсона на антенну приёмника подаётся дополнительный сигнал от вспомогательного генератора, настроенного на частоту, отличающуюся от частоты модуляции света приблизительно на 1000 гц (рис. 1). После детектора приёмника включён узкополосный фильтр с двойным Т-образным мостом, что позволяет сузить полосу пропускания устройства до 10 гц. Однако, проходя через узкополосную систему, флуктуационные сигналы дают переменное напряжение, напоминающее гармонический сигнал, который трудно отличить от полезного сигнала. Поэтому при разных уровнях флуктуационного напряжения в обоих каналах возможны дополнительные систематические погрешности. Наконец, явно неудачна сама регулировка амплитуды сигналов с помощью щелей перед фотокатодами ФЭУ, так как это легко может привести к паразитным сдвигам фазы вследствие изменения времени передачи

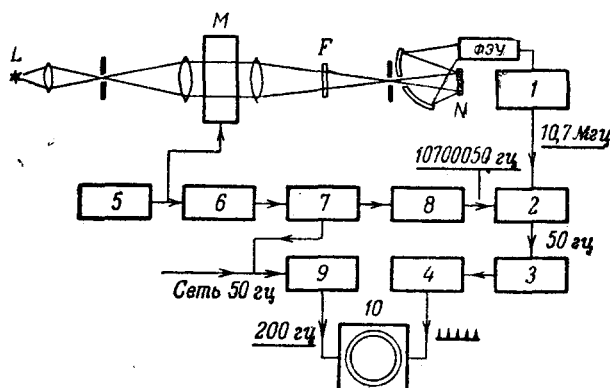


Рис. 3. Схема флуорометра Шмиллена: *L* — источник света; *M* — кювета со стоячими ультразвуковыми волнами; *F* — светофильтр; *N* — образец исследуемого вещества или рассеиватель; 1 — резонансный усилитель; 2 — смеситель; 3 — узкополосный усилитель; 4 — преобразователь; 5 — генератор; 6 — удвоитель частоты; 7 — электро-механический преобразователь частоты; 8 — усилитель; 9 — множитель частоты; 10 — осциллографическая трубка.

сигналов ФЭУ при изменении условий освещения его фотокатода (см. ниже).

Изложенное даёт основания полагать, что указываемая авторами погрешность измерений может быть реализована только в исключительно благоприятных условиях. Флуорометр же в целом нельзя рассматривать как совершенный прибор.

Схема флуорометра Шмиллена ⁴² приведена на рис. 3. Свет люминесценции, возбуждённой излучением от ртутной лампы, промоду-

лированным дифракционным модулятором, падает на фотокатод ФЭУ. Сигнал, даваемый ФЭУ, после усиления подаётся на смесительный каскад. На второй вход смесителя поступает сигнал, частота которого на 50 гц отличается от частоты модуляции света. Для получения этого сигнала напряжение, питающее модулятор, комбинируется с напряжением от силовой сети в оригинальном электро-механическом модуляторе. Этот модулятор позволяет получить напряжение только с одной боковой частотой.

После смесительного каскада получается напряжение с частотой 50 гц, причём изменение фазы модуляции света, падающего на фотокатод ФЭУ, сопровождается равным изменением фазы этого напряжения. Полученное напряжение усиливается селективным усилителем и преобразуется в последовательность кратковременных импульсов (следующих через 0,02 сек). Эти импульсы поступают на осциллографическую трубку с круговой развёрткой, имеющей частоту 200 гц. Местоположение радиального импульса на этой развёртке зависит от соотношения между фазой развёртывающего напряжения и фазой напряжения, поступающего от ФЭУ. Переходя от рассеивателя к люминесцирующему веществу, можно по перемещению сигнала на экране измерить сдвиг фазы φ , связанный с длительностью свечения соотношением (26).

Благодаря переходу к низкой частоте и использованию узкополосного усилителя Шмиллен значительно повысил чувствительность своего флуорометра при слабых сигналах. Это дало ему возможность продвинуться в область малых концентраций раствора исследуемого вещества.

Основной недостаток флуорометра Шмиллена заключается в том, что при измерениях опорной фазой служит фаза напряжения, питающего модулятор. Между тем обычно наблюдается заметное непостоянство сдвига фазы модулированного света по отношению к фазе этого напряжения, а также колебания фазы в различных частях светового пучка, выходящего из модулятора^{44, 41}. Далее, непостоянство частоты напряжения силовой сети при наличии в схеме узкополосных усилителей увеличивает паразитные сдвиги фазы. Наконец, поскольку амплитуда сигналов не контролируется, а в схеме имеются существенно нелинейные узлы, могут иметь место амплитудно-фазовые погрешности⁴⁵. К сожалению, Шмиллен в своей работе не обращает внимания на эти источники погрешностей, а также не указывает, были ли приняты меры для обеспечения неизменности условий освещения фотокатода ФЭУ при переходе от рассеивателя к исследуемому веществу. Поэтому трудно оценить, каковы могут быть систематические погрешности в его приборе. Несмотря на это, флуорометр Шмиллена представляет значительный интерес и полученные с его помощью данные о длительности возбуждённого состояния молекул следует считать более достоверными, чем найденные на флуорометре Бейли и Роллефсона.

Как уже говорилось выше, в флуорометре Биркса и Литтла³⁴ модулируется интенсивность самого источника излучения. Схема этого флуорометра приведена на рис. 4. Источник излучения представляет собой газоразрядный промежуток, образованный двумя остроконечными вольфрамовыми электродами, впаянными в пирексовую колбу с кварцевым окном. В колбе поддерживается давление воздуха от 5 до 15 см рт. ст. Газоразрядный промежуток включён

в колебательный контур, настроенный на частоту 7,5 Мгц, питаемый от генератора мощностью 40 вт. Напряжение от этого же генератора после удвоения частоты, прохождения через фазовращатель и ограничения амплитуды прикладывается между фотокатодом и первым диодом ФЭУ. Постоянная составляющая тока ФЭУ

зависит от сдвига фазы модуляции света, падающего на фотокатод, относительно фазы питающего напряжения и достигает максимума при их синфазности. При измерениях снимается зависимость постоянной составляющей тока умножителя от сдвига фазы, вносимого фазовращателем, сначала при облучении фотокатода светом от источника излучения, а затем при помещении между источником излучения и фотокатодом исследуемого вещества и скрещенных светофильтров. Разность фаз, соответствующих максимуму обеих кривых, позволяет найти τ , пользуясь соотношением (2а). Фазовращателем служит искусственная электрическая линия с подвижной катушкой, проградуированная по отрезкам кабеля с известным временем задержки сигналов.

По принципу своей работы флуорометр Биркса и Литтла повторяет установку Хюттеля⁴⁶ и ряд других устройств аналогичного типа. Точность его относительно низка, измерения на нём сложны и их результаты могут быть существенно искажены амплитудно-фазовыми зависимостями и гармониками основной частоты в спектре модуляции интенсивности возбуждающего света. Как уже отмечалось, основной интерес в флуорометре Биркса и Литтла представляет модуляция интенсивности самого источника излучения. Однако отсутствие сколько-нибудь исчерпывающих данных о свойствах такого источника, его яркости, стабильности фазовых соотношений между излучаемым светом и питающим напряжением и т. д. затрудняет оценку этого метода с точки зрения флуорометрических измерений.

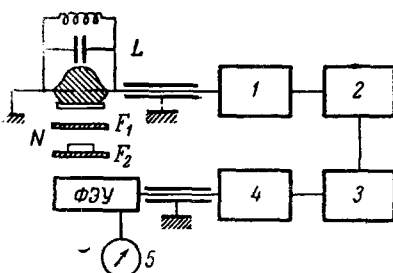


Рис. 4. Схема флуорометра Биркса и Литтла: L — газоразрядный источник излучения; F_1 и F_2 — светофильтры; N — образец исследуемого вещества; 1 — генератор; 2 — удвоитель частоты; 3 — линия задержки (эталонный фазовращатель); 4 — усилитель-ограничитель; 5 — прибор постоянного тока.

3. ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ПОГРЕШНОСТЕЙ ИЗМЕРЕНИЙ НА ФАЗОВЫХ ФЛУОРОМЕТРАХ

Независимо от конструкции фазового флуорометра измерение на нём длительности флуоресценции сводится к двукратному определению разности фаз между сигналами в двух каналах — при помещении в измерительный канал рассеивателя и при замене рассеивателя на исследуемое вещество. В большинстве флуорометров измерения ведутся по нуль-методу, для чего в прибор включается устройство, позволяющее вводить в один из каналов эталонный сдвиг фазы, а фазометрическое устройство используется как нуль-индикатор. Таким эталонным фазовращателем в флуорометре М. Д. Галанина служит переменный оптический путь, длину которого можно изменять на 6 м, в флуорометре Бейли и Роллефсона — градуированная RC -цепь, в флуорометре Биркса и Литтла — искусственная электрическая линия и т. д.

Точность измерения средней длительности возбуждённого состояния молекул существенно определяется как правильной работой эталонного фазовращателя, так и разрешающей способностью $\Delta\varphi$ фазометрического устройства. Последняя в свою очередь определяется разрешающей способностью $\Delta\varphi_0$ фазового индикатора и может быть повышена как переходом к более чувствительному индикатору, так и введением специальных устройств в доиндикаторную часть фазометра, имеющих смысл «усилителей» сдвигов фазы ⁴⁵. Однако, как будет выяснено ниже, повышение разрешающей способности индикатора сверх определённого предела может быть нерациональным как вследствие действия флуктуационных помех, так и специфических погрешностей фазовых измерений при оптических сигналах.

Замечая, что величина τ вычисляется по сдвигу фаз, найденному в результате двукратного отсчёта фазы, из выражения (26) определим относительную погрешность измерений

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{1 + \omega^2\tau^2}{\omega\tau} 2\Delta\varphi_0. \quad (3)$$

На рис. 5 приведён обобщённый график относительной погрешности измерений

$$\frac{1}{2\Delta\varphi_0} \frac{\Delta\tau}{\tau} = f(\omega\tau).$$

Легко видеть, что величина $\Delta\varphi_0$ определяет минимальную погреш-

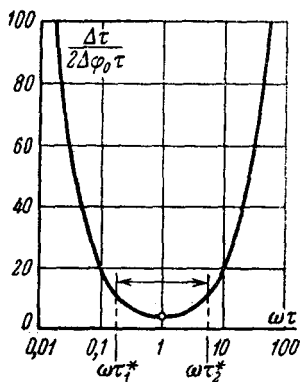


Рис. 5. Обобщённый график относительной погрешности измерений на фазовом флуорометре.

ность измерений:

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} \Big|_{\min} = 4\Delta\varphi_0 \quad \text{при } \omega\tau = 1,$$

а вместе с частотой модуляции определяет границы значений τ , в пределах которых величина $\frac{\Delta\tau}{\tau}$ не превосходит заданного значения (p_0). Эта область ограничена величинами

$$\omega\tau_{1,2}^* = \frac{p_0}{4\Delta\varphi_0} \left[1 \pm \sqrt{1 - 16 \left(\frac{\Delta\varphi_0}{p_0} \right)^2} \right]. \quad (4)$$

На рис. 5 отмечены значения $\omega\tau_1^*$ и $\omega\tau_2^*$, отвечающие $\Delta\varphi_0 = 1^\circ$ и $p_0 = 0,2$. На рис. 6 приведено семейство графиков $\omega\tau_{1,2}^* = f(\Delta\varphi_0, p_0)$, причём величина p_0 является параметром. На оси φ

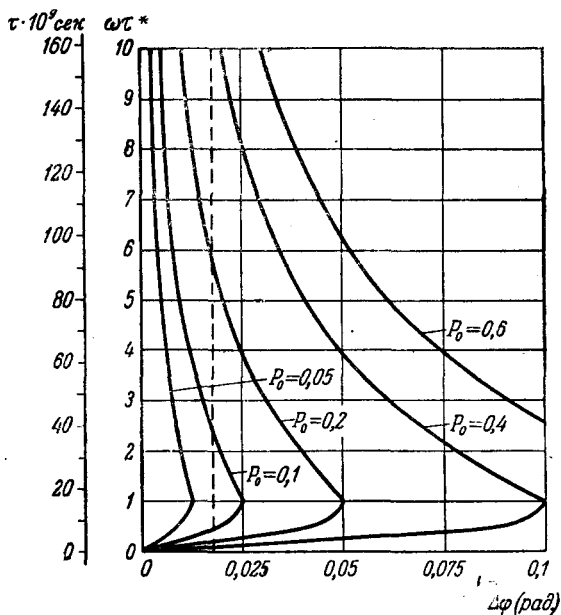


Рис. 6. Семейство графиков $\omega\tau^* = f(\Delta\varphi_0, p_0)$, определяющих область значений $\omega\tau$ и τ , в пределах которой погрешность измерений не превосходит заданной величины p_0 .

динат, помимо значений $\omega\tau^*$, отложены также величины τ (в м.мксек) при частоте модуляции $F = 10 \text{ Мгц}$. Во многих флуорометрах в качестве фазового индикатора используется осциллографическая

трубка. Её разрешающая способность около 1° . На рис. 6 проведена пунктирная линия, отвечающая этой разрешающей способности. Пересечения этой прямой с графиками, отвечающими определённым значениям величины ρ_0 , позволяют наглядно судить о рабочей области прибора.

Разрешающая способность фазового индикатора существенно определяется уровнем флуктуационных помех, основные источники которых лежат в фотоэлектронных умножителях и электронноламповой схеме доиндикаторной части фазометра. При фазовых измерениях флуктуационные помехи приводят к колебаниям величины измеряемой разности фаз между двумя сигналами. В результате измерения, например, с помощью осциллографической трубки осложняются размытием наблюдаемой на её экране картины и соответственно уменьшением точности отсчёта. Поэтому флуктуационные колебания фазы в известном смысле эквивалентны ухудшению разрешающей способности индикатора. Нами был специально рассмотрен вопрос о действии «фазового шума» на разрешающую способность фазометрических устройств⁴⁵. Флуктуационное напряжение может быть представлено в виде

$$U_{\text{ш}} = E \cos \Phi \quad (5)$$

(E и Φ — случайные независимые величины), т. е. как гармонический сигнал, случайно промодулированный по амплитуде и фазе⁴⁷. Для определения пороговой чувствительности устройства при фазовых измерениях (по аналогии с пороговой чувствительностью при амплитудных измерениях) можно пользоваться векторными диаграммами. Для этого выражение (5) удобно представить в виде $U_{\text{ш}} = E \cos(\omega t - \theta)$ и фазовый шум оценивать углом $\varphi_{\text{ш}}$ между сигналом частоты ω и равнодействующей векторов E и вектора сигнала U_c (рис. 7). Идя этим путём⁴⁵, можно показать, что, во всяком случае, если уровень флуктуационных помех остаётся ниже уровня полезного сигнала, пороговая чувствительность устройства

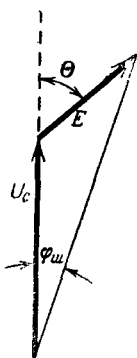


Рис. 7. Векторная диаграмма к рассмотрению флуктуационных помех при фазовых измерениях.

$$\Delta\varphi \approx \Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_{\text{ш}} \approx \Delta\varphi_0 + a \frac{u_{\text{ш0}}}{U_c} \sqrt{\Delta f_{\text{п}}} \quad (6)$$

Здесь a — некоторый коэффициент, $u_{\text{ш0}}$ — эффективное значение флуктуационного напряжения, отнесённого к единичному спектральному интервалу, а $\Delta f_{\text{п}}$ — полоса пропускания измерительного устройства (определённая как эквивалентная в отношении изменения энергии сигнала со сплошным спектром полосе пропускания идеального фильтра с П-образной характеристикой пропускания). При $\Delta f_{\text{п}} = 5$ кГц были экспериментально получены

следующие значения разрешающей способности осциллографической трубки как фазового индикатора:

$\frac{u_{ш}}{U_c}$	0	0,25	1	2,5
$\Delta\varphi$	1°	4°	15°	30°

Пользуясь графиками рис. 6, можно судить, насколько сильно увеличивается погрешность в определении τ и сужается рабочая область флуорометра даже при сравнительно небольшом уровне флуктуационных помех. С понижением интенсивности флуоресценции точность измерения её длительности на флуорометре с осциллографической трубкой резко падает. Как это следует из выражения (6), сужая полосу пропускания фазометрического устройства, можно, в принципе, сколь угодно снизить величину $\Delta\varphi_{ш}$ и таким образом повысить разрешающую способность флуорометра до разрешающей способности фазового индикатора. Однако при этом нужно принять во внимание, что, как известно, сдвиг фазы сигнала при прохождении через любую селективную электрическую цепь зависит от частоты сигналов. Поэтому общая погрешность при измерении сдвига фаз

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_{ш} + \Delta\varphi_{\omega} \approx \Delta\varphi_0 + a \frac{u_{ш0}}{U_c} \sqrt{\Delta f_n} + x\Delta\Omega, \quad (7)$$

где $x = \left| \frac{\partial\varphi}{\partial\Omega} \right|_{\Omega=1}$ — коэффициент, определяемый видом электрической цепи и шириной её полосы пропускания ⁴⁵, а Ω — относительная нестабильность частоты усиливаемых сигналов, определяемая в флуорометре нестабильностью частоты модуляции света и частоты вспомогательного генератора в фазометрической части.

Чем выше избирательность электрической цепи, тем, вообще говоря, больше величина x и снижение величины $\Delta\varphi_{ш}$ сопровождается возрастанием $\Delta\varphi_{\omega}$. Поэтому сильное сужение полосы пропускания доиндикаторного устройства в обычных установках нерационально. Не останавливаясь здесь на деталях, отметим, что частотнофазовые погрешности можно значительно уменьшить путём постройки симметричного двухканального фазометрического устройства, что непричуждённо может быть сделано в флуорометре с двумя оптическими каналами. Другой путь — стабилизация частоты сигналов, поступающих в усилительные тракты фазометра. В этом отношении большой интерес имеет система двойного преобразования частоты, позволяющая независимо от частоты сигнала с большой точностью фиксировать промежуточную частоту, на которой ведётся основное усиление ⁴⁵. Наконец, можно отказаться от сильного сужения полосы пропускания доиндикаторного устройства, перейдя для снижения влияния флуктуационных помех к инерционному фазовому инди-

тору. Таким индикатором может быть обычный стрелочный прибор с инерционной RC -цепью, включённый в ту или иную фазочувствительную схему. Дополнительное преимущество инерционного фазового индикатора заключается в том, что его разрешающая способность может быть более высокой, чем осциллографической трубки.

Результаты флуорометрических измерений могут быть существенно искажены систематическими погрешностями. Источников таких погрешностей в фазовых флуорометрах несколько. Во-первых, к существенным погрешностям может привести изменение условий

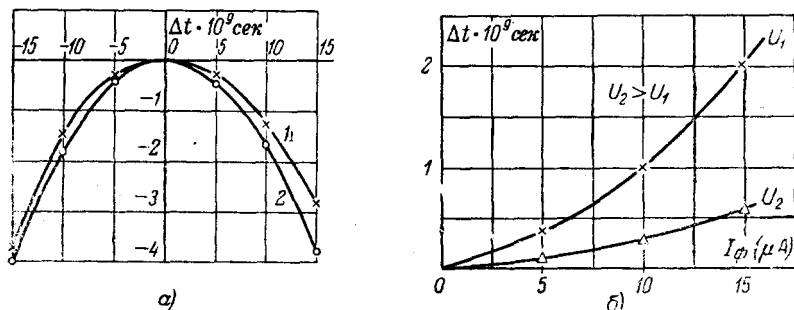


Рис. 8. а) Экспериментальные графики изменения времени пролёта электронов в ФЭУ-19 при перемещении светового пятна по диаметру фотокатода параллельно образующей динодов (кривая 1) и перпендикулярно к образующим динодов (кривая 2). б) Графики изменения времени пролёта электронов в зависимости от освещения фотокатода (величины фототока) при разных напряжениях питания ФЭУ.

освещения фотокатода ФЭУ при измерениях. Нами было проведено специальное обследование зависимости времени пролёта электронов в ФЭУ от места освещения его фотокатода и величины фототока. На рис. 8 приведены экспериментальные кривые для одного из умножителей. Из их рассмотрения видно, что изменение условий освещения фотокатода в процессе измерений может привести к погрешностям в определении τ на несколько миллимикросекунд, что может на один-два порядка превышать погрешности, обусловленные разрешающей способностью индикатора. Такое изменение условий освещения вполне возможно как при замене рассеивателя на исследуемый образец, так и при введении дополнительного сдвига фазы с помощью оптической линии переменной длины в одном из каналов установки. Насколько нам известно, на эти погрешности внимание не обращалось.

Вторым источником систематических погрешностей могут быть различия в фазах модуляции в разных участках пучка света, вышедшего из оптического модулятора, что было обнаружено нами при исследовании дифракционного модулятора ⁴⁴. Эти сдвиги фаз таковы, что они эквивалентны нескольким миллимикросекундам измерения-

мой величины τ . Более того, как показали дальнейшие наблюдения, фаза модуляции может заметно зависеть от длины волны модулируемого света. Поэтому, если при постановке рассеивателя и наблюдении флуоресценции используются разные части пучка в геометрическом или спектральном смысле, то возможна большая систематическая ошибка в определении τ . Насколько нам известно, на различия фаз в разных участках светового пучка обращали внимание только в одной работе ⁴¹, на различия же фаз в разных участках спектра внимания вообще не обращалось.

В дополнение к сказанному отметим, что различия в фазах модуляции в разных участках светового пучка изменяются с течением времени. Поэтому при несовершенном светоделении между двумя каналами наблюдается большая нестабильность отсчёта, что дополнительно уменьшает точность измерений. Характер колебаний отсчёта

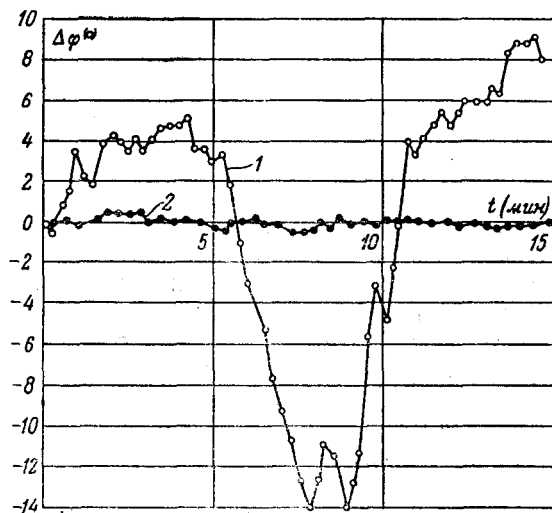


Рис. 9. Экспериментальные графики колебаний отсчёта индикатора флуорометра при плохом (1) и хорошем (2) светоделении в оптической части прибора.

при плохом и хорошем светоделении иллюстрируют экспериментальные графики, приведённые на рис. 9.

Наконец, существенные систематические погрешности могут быть связаны с работой электронноламповой части флуорометра. К погрешностям приводят паразитные связи между каналами и внутри каналов, в результате чего при изменении фазы или уровня сигнала в одной части установки паразитным образом изменяется фаза сигнала в другой её части. Более существенные погрешности могут быть обусловлены зависимостью времени прохождения через электронноламповую

схему сигнала от его амплитуды, на что мы обратили внимание при рассмотрении вопросов фазовых измерений⁴⁵. При этом измеряемая величина φ будет зависеть от интенсивности флуоресценции. Помимо неверного определения τ , это может привести к существенным искажениям характера зависимости длительности флуоресценции от тех или иных факторов, изменяющих яркость свечения.

Будучи нелинейными, амплитудно-фазовые искажения связаны с наличием в схеме нелинейных элементов. Однако, как известно, при прохождении гармонического сигнала через нелинейную систему или последовательность нескольких нелинейных систем и соответствующем усложнении спектра сигнала фаза составляющей основной частоты остаётся неизменной. Это соответствует тому, что подвергнутый нелинейному преобразованию гармонический сигнал продолжает описываться симметричной функцией времени. Поэтому для появления амплитудно-фазового эффекта необходимо, чтобы сигнал перестал быть симметричным; это может быть при сочетании линейных и нелинейных искажений. Сочетание двух видов искажений, приводящее к амплитудно-фазовым эффектам, может иметь место как в одном элементе устройства, так и в последовательности нескольких элементов.

Система, в которой объединены линейные и нелинейные искажения, приводящие к амплитудно-фазовым зависимостям, представляет собой колебательный контур, индуктивность которого выполнена с применением железа или другого магнитного материала (сердечник, экран). Изменение его магнитной проницаемости в зависимости от напряжённости магнитного поля приводит к изменению собственной частоты контура при изменении амплитуды сигналов (нелинейный эффект). Последнее же, в силу конечного значения величины χ (линейный эффект), сопровождается изменением фазы сигнала на выходе. Следовательно, в этом случае амплитудно-фазовые искажения существенно определяются как амплитудной нестабильностью магнитодиэлектрика, так и значением

$$\Delta\varphi_U = \left. \frac{\partial\varphi}{\partial U} \right|_{U=U_0} \Delta U = \chi \left. \frac{\partial\Omega}{\partial U} \right|_{U=U_0} \Delta U. \quad (8)$$

В качестве иллюстрации того, насколько сильно может быть выражена зависимость сдвига фазы сигнала, проходящего через резонансный усилитель, от напряжения на контуре, на рис. 10 приведён полученный экспериментально график $\Delta\varphi_U = f(U)$, относящийся к применению в контуре броневое сердечника из карбонильного железа ($HF - B_1$). В зависимости от типа сердечника, его конструкции, коэффициента амплитудной нестабильности магнитодиэлектрика и т. д. величина $\frac{\Delta\varphi_U}{\Delta U}$ может колебаться в значительных пределах.

Другим нелинейным элементом, с которым могут быть связаны амплитудно-фазовые искажения, является электронная лампа с резонансной (комплексной) нагрузкой. Если лампа работает в перенапряжённом

ном режиме, а контур неточно настроен на частоту сигналов, то гармоническое напряжение, действующее на сетке лампы, преобразуется в напряжение, описываемое несимметричной функцией времени.

Для того чтобы избежать амплитудно-фазовых погрешностей, при постройке флуорометра должны быть приняты особые меры, обычно не принимающиеся при постройке других электронноламповых измерительных устройств. Кроме того, обязательно должен тщательно контролироваться уровень сигналов и сигналы от люминофора и рассеивателя должны приравняться.

Приведённое рассмотрение погрешностей флуорометрических измерений позволяет думать, что указываемые в литературе точности измерений на флуорометрах завышены. Обычно в качестве точности измерений даётся разрешающая способность прибора для сильных сигналов. Возможность ряда систематических ошибок вообще не рассматривается. В связи с этим расхождения в приводимых в литературе значениях τ для разных веществ в значительной степени могут быть отнесены за счёт погрешностей измерений.

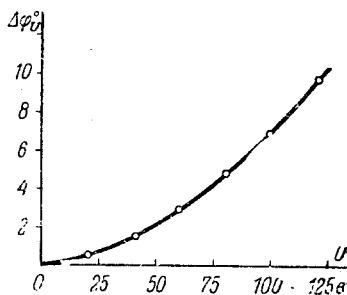


Рис. 10. Фазоамплитудная зависимость для колебательного контура с броневым сердечником из карбонильного железа.

4. НОВЫЙ ФАЗОВЫЙ ФЛУОРОМЕТР

Изложенный выше анализ погрешностей флуорометрических измерений был сделан в связи с разработкой нового фазового флуорометра. Результаты этого анализа позволили принять ряд мер для снижения погрешностей измерений, повышения их надёжности и увеличения чувствительности флуорометра.

Общая схема нового фазового флуорометра приведена на рис. 11. Для модуляции света использован дифракционный модулятор со стоячими ультразвуковыми волнами в жидкости (ксилале), работающий на частоте около 12 Мгц. Специальная конструкция жёсткого крепления пьезокварцевой пластинки, возбуждающей ультразвуковые колебания, позволила получить стабильную картину упорядоченных стоячих волн сжатия и разрежения в жидкости⁴⁴. В отличие от того, как это делается обычно, модулятор построен с выделением не центрального, а всех боковых максимумов дифракционной картины, что позволяет избавиться от значительной постоянной составляющей возбуждающего света, падающего на исследуемое вещество. Благодаря этому уменьшен уровень флуктуационных помех, даваемый ФЭУ.

В приборе приняты меры для правильного в геометрическом и спектральном смысле светораспределения между измерительным каналом

и каналом сравнения. Фильтр, выделяющий ту или иную область спектра возбуждающего света, помещается перед светоделительной пластинкой, последняя нейтральна, и, наконец, геометрия установки такова, что световые пучки после разделения не ограничиваются. Образец исследуемого вещества и заменяющий его рассеиватель располагаются таким образом, что освещение фотокатода ФЭУ остаётся неизменным при переходе от рассеивателя к исследуемому

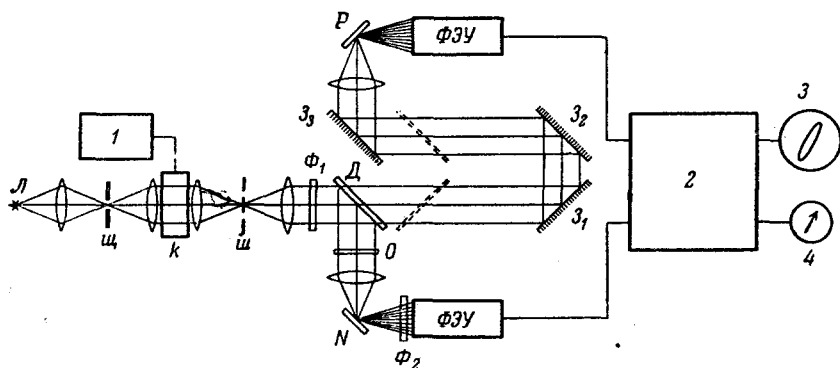


Рис. 11. Общая схема нового фазового флуорометра: Л — источник возбуждающего света (СВДШ-250); щ, к и ш — элементы оптического модулятора; Φ_1 и Φ_2 — светофильтры; Д — нейтральная светоделительная пластинка; О — нейтральный ослабитель; Р — рассеиватель; N — образец исследуемого вещества или рассеиватель; Z_1 , Z_2 и Z_3 — зеркальная система, позволяющая плавно изменять длину оптического пути на 30 см в канале сравнения; 1 — генератор; 2 — фазометрическое устройство; 3 и 4 — индикаторы фазового сдвига (осциллографическая трубка и прибор фазового моста).

веществу. Точно так же и изменение длины оптической линии во втором канале не изменяет условий освещения фотокатода второго умножителя. Для флуорометра отбираются умножители с минимальной зависимостью времени передачи сигнала от места освещения и интенсивности освещения фотокатода. Кроме того, диафрагмой выделяется только центральная часть фотокатода. Конструкция флуорометра даёт возможность легко убедиться в отсутствии в его оптической части паразитных эффектов.

Сигналы от ФЭУ поступают на два входа симметричного двухканального фазометрического устройства (рис. 12), используемого как нуль-индикатор. В фазометре имеется два фазовых индикатора — осциллографическая трубка и специальный фазочувствительный мост (фазовый детектор) со стрелочным прибором, показания которого зависят от сдвига фаз между сигналами, действующими на обоих входах фазометра. Длительность свечения определяется на основании соотношения

$$\tau = \frac{1}{2\pi F} \operatorname{tg} \varphi, \quad (9)$$

где F — частота модуляции света, а φ — изменение фазы сигнала, даваемого ФЭУ в измерительном канале при помещении вместо рассеивателя исследуемого вещества.

При измерении угла φ используется основной индикатор — фазовый детектор, а осциллографическая трубка служит для настройки

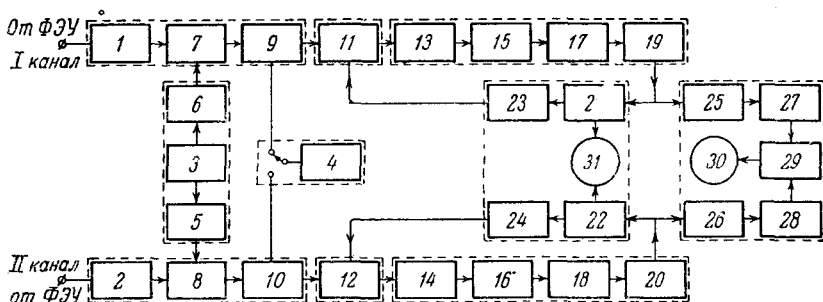


Рис. 12. Блок-схема фазометрического устройства флуорометра: 1 и 2 — усилители высокой частоты; 3 — гетеродин; 4 — ламповый вольтметр; 5 и 6 — буферные каскады; 7 и 8 — смесители; 9 и 10 — градуированные фазовращатели; 11 и 12 — блоки управляемых усилителей системы АРА; 13, 14, 17 и 18 — усилители промежуточной частоты; 15 и 16 — неградуированные фазовращатели; 19, 20 — катодные повторители; 21, 22, 27 и 28 — оконечные каскады; 23 и 24 — детекторы системы АРА; 25 и 26 — парафазные каскады; 29 — фазовый мост; 30 — стрелочный прибор в схеме фазового моста; 31 — осциллографическая трубка.

и проверки работы установки, а также для грубых измерений и наглядного суждения об уровне флуктуационных помех. Разрешающая способность фазового детектора выбрана равной $0,1^\circ$ (порядка имеющейся в приборе нестабильности нулевого отсчёта). Применение инерционного индикатора (фазового детектора) позволяет сохранить большую чувствительность при наличии флуктуационных помех. Это иллюстрируют экспериментальные данные таблицы II. ($U_{\text{ш}} = u_{\text{ш0}} \sqrt{\Delta f_r}$ — эффективное напряжение на выходе доиндикаторного устройства.)

Таблица II

Относит. уровень флуктуационных помех $\frac{U_{\text{ш}}}{U_c}$	Пороговая чувствительность установки ($\Delta\varphi$) и соответствующая ей погрешность измерений τ (при $F = 12 \text{ МГц}$)			
	осциллогр. трубка		фазовый детектор	
0	1°	$2,5 \cdot 10^{-10} \text{ сек.}$	$0,1^\circ$	$2 \cdot 10^{-11} \text{ сек.}$
0,25	4°	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$0,25^\circ$	$7 \cdot 10^{-11}$
1,0	15°	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$1,0^\circ$	$2,5 \cdot 10^{-11}$
2,5	30°	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$2,5^\circ$	$6,0 \cdot 10^{-10}$

На рис. 13 изображено семейство графиков $\omega\tau = f(\Delta\varphi_0, p_0)$, на которое нанесены вертикальные прямые линии, отвечающие разрешающим способностям индикаторов для разных значений отношения $\frac{U_{ш}}{U_c}$. Пересечение этих прямых с соответствующими графиками

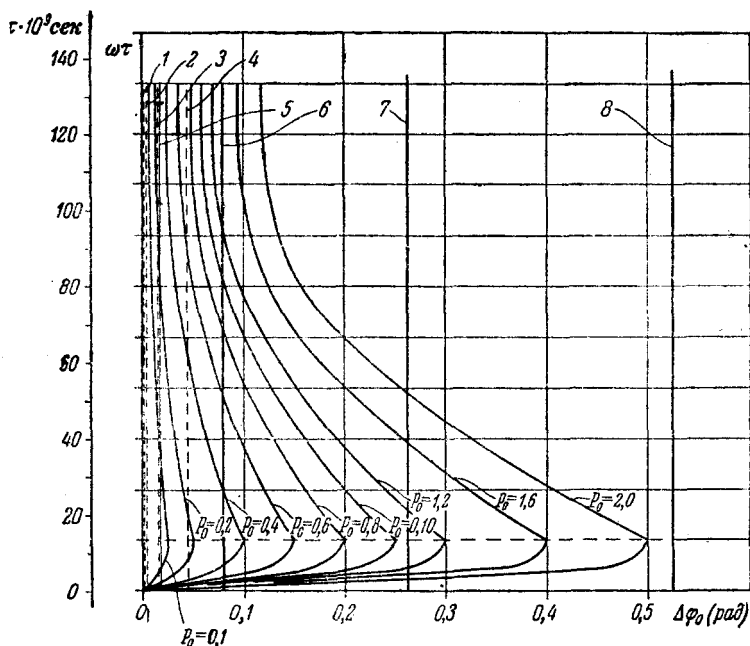


Рис. 13. Семейство графиков $\omega\tau = f(\Delta\varphi_0, p_0)$ и прямые, отвечающие разрешающим способностям фазовых индикаторов построенного флуорометра при разных значениях отношения $\frac{U_{ш}}{U_c}$. Пунктирные вертикальные прямые — 1, 2,

3, 4 — для фазового детектора соответственно при $\frac{U_{ш}}{U_c} = 0, 0.25, 1.0$ и 2.0 ; сплошные прямые — 5, 6, 7 и 8 — для осциллографической трубки соответственно при этих же значениях отношения $\frac{U_{ш}}{U_c}$.

определяет область значений $\omega\tau$ и τ , в пределах которых погрешность измерений не превосходит определённой величины p_0 .

При постройке фазометрического устройства флуорометра были приняты специальные меры для устранения возможности связанных с его работой систематических погрешностей измерения величины τ . Помимо соответствующей конструкции электронноламповой части флуорометра, выбора подходящих режимов ламп, тщательной экранировки отдельных узлов и т. д., в схему фазометра введено автоматическое регулирование амплитуды сигналов (АРА). Для этого в схему включён ряд специальных каскадов и в том числе в каждый канал

фазометра по три реостатных низкоомных усилительных каскада с автоматическим управлением их коэффициента усиления без внесения при этом паразитного сдвига фазы. Система АРА защищает основной усилительный тракт прибора и каскады, работающие при сравнительно больших амплитудах сигналов, что позволяет значительно снизить опасность амплитудно-фазовых погрешностей в фазометрической части флуорометра.

В прибор введён ламповый вольтметр, позволяющий контролировать уровни световых сигналов в обоих каналах, что даёт возможность гарантировать отсутствие амплитудно-фазовых погрешностей в ФЭУ и правильность работы электронной части установки. Для уравнивания сигналов от рассеивателя и исследуемого вещества используются нейтральные фильтры. Благодаря построению системы АРА, выбору соответствующей конструкции прибора, отбору наиболее подходящих экземпляров ФЭУ и т. д. амплитудно-фазовые характеристики прибора таковы, что изменение уровня световых сигналов вдвое не может привести к ошибке в измерении величины τ более чем на 10^{-10} сек. Поэтому практически нет необходимости устанавливать равенство сигналов с большей точностью, что облегчает измерения.

Ламповый вольтметр даёт также возможность судить о наличии рассеянного света, об уровне флуктуационных помех и о качестве скрещенности светофильтров и, таким образом, избежать связанных с этим погрешностей. Заметим, что улучшение скрещенности светофильтров, как правило, сопровождается потерей части света (света люминесценции, возбуждающего света или того и другого). Поэтому при измерении длительности слабого свечения может быть предпочтительным не снижать и без того слабый сигнал, а внести в результаты измерений поправки на нескрещенность. Для этого, кроме амплитуды и фазы сигнала от кюветы, наполненной раствором исследуемого вещества (I_p и φ_p), необходимо знать амплитуду сигнала при наполнении кюветы чистым растворителем (I_0). Тогда, как это следует из рассмотрения векторной диаграммы на рис. 14, фазовый угол света люминесценции φ , определяющий её длительность, может быть найден из соотношения

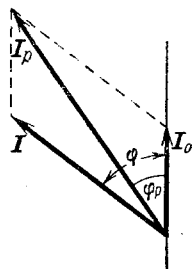


Рис. 14. Векторная диаграмма к рассмотрению поправки на нескрещенность светофильтров.

$$\varphi = \varphi_p + \arcsin \frac{\sin \varphi_p}{\sqrt{1 + \left(\frac{I_p}{I_0}\right)^2 - 2 \left(\frac{I_p}{I_0}\right) \cos \varphi_p}}. \quad (10)$$

Соответственно могут быть внесены дополнительные поправки на уровень флуктуационного напряжения и на свечение растворителя. Разумеется, введение таких поправок снижает точность измерений.

Описываемый флуорометр рассчитан на измерения по нуль-методу с введением эталонного компенсационного сдвига фазы. При помещении в измерительный канал рассеивателя индикатор устанавливается на нуль с помощью имеющихся в электронной части специальных фазовращателей с тем, чтобы скомпенсировать случайные сдвиги фазы в самой установке. Затем рассеиватель заменяется образцом исследуемого вещества, причём предварительно подбирается нейтральный ослабитель, необходимый для приблизительного выравнивания уровней сигналов от рассеивателя и образца. Наблюдаемое при этом изменение в отсчёте фазового индикатора компенсируется введением измеряемого сдвига фазы. Для этого в канале сравнения прибора имеется оптическая линия длиной 30 см, позволяющая вводить встречный сдвиг фазы от 0° до $4,3^\circ$ с погрешностью, меньшей $0,1^\circ$ (рис. 10). Кроме того, в приборе имеются электрические ступенчатые фазовращатели, причём каждая ступень также рассчитана на введение встречного сдвига фазы $4,3^\circ$ (рис. 12). В зависимости от значения τ величина φ , входящая в выражение (9), может принимать значения от 0° до 90° . Комбинацией из соответствующего числа ступеней электрических фазовращателей и изменением длины линии этот диапазон можно плавно перекрывать, устанавливая необходимое значение φ с точностью, определяемой разрешающей способностью фазового индикатора. Такая система позволила ограничиться короткой оптической линией, что уменьшило опасность погрешностей, связанных с изменением условий освещения фотокатода фотоприёмника в канале сравнения. Наконец, наличие двух видов фазовращателей — оптического и электрического позволяет систематически проводить их взаимную проверку, что увеличивает надёжность измерений.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новый фазовый флуорометр, разработанный в результате специального обследования особенностей фазовых измерений и выявления основных источников погрешностей флуорометрических исследований, обладает рядом положительных качеств. Разрешающая способность построенного флуорометра при низком уровне флуктуационных помех около $2 \cdot 10^{-11}$ сек, что по меньшей мере на порядок превосходит разрешающую способность лучших флуорометров, описанных ранее (см. табл. I). Соответственно оказываются меньшими и несистематические погрешности измерения величины τ , которые, будучи больше разрешающей способности прибора, определяют её величину. Существенно, что разрешающая способность флуорометра остаётся высокой и при относительно большом уровне флуктуационных помех, что позволяет исследовать длительность флуоресценции при слабом свечении.

Для иллюстрации сказанного приведём некоторые результаты измерений на построенном флуорометре.

Сохранение сравнительно высокой чувствительности флуорометра при слабых сигналах позволило проследить концентрационные зависимости длительности свечения ряда веществ. Исследования $\tau = f(c)$ для щелочного раствора флуоресцеина показали, что при наблюдении свечения в толстых слоях эта зависимость немонотонна (рис. 15). Характер установленной нами зависимости согласуется с результатами

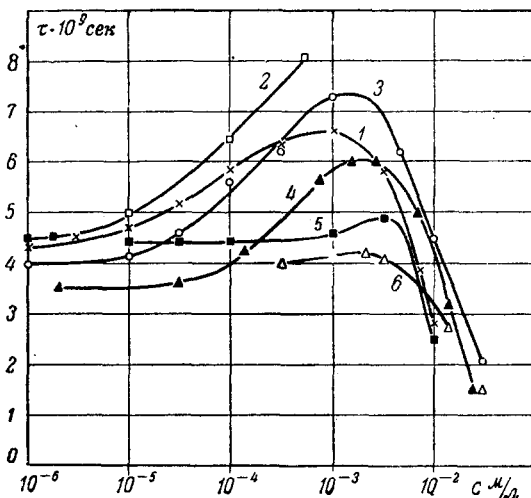


Рис. 15. График концентрационной зависимости длительности флуоресценции щелочного раствора флуоресцеина: 1 и 5 — данные, полученные на новом флуорометре (соответственно для толстого и тонкого слоя раствора); 2 — данные Бейли и Роллефсона; 3 и 4 — данные Шмиллена для толстого и 6 — для тонкого слоя раствора.

Шмиллена⁴² и Бейли и Роллефсона⁴¹. Сопоставление этих результатов с ходом зависимости $\tau = f(c)$ для тонких слоев раствора флуоресцеина и некоторые другие дополнительные эксперименты, проведенные нами, свидетельствуют, что наблюдаемое возрастание величины τ до начала концентрационного тушения связано только с эффектом перепоглощения. Численные значения изменения τ показывают, что перепоглощение играет более значительную роль, чем можно было бы ожидать на основании более ранних работ^{14, 39}.

На построенном флуорометре были исследованы также длительности свечения некоторых систем: антрацен и его производные — полистирол (табл. III на стр. 108).

Полученные значения τ хорошо согласуются с представлениями о природе систем люминофор—полистирол и о характере взаимодействия антрацена и его производных со стиролом при полимеризации⁴⁸.

Таблица III

№ п/п	Системы	τ , сек
1	Раствор антрацена в изопропилбензоле . .	$4,3 \cdot 10^{-9}$
2	Истинный твёрдый раствор антрацена в полистироле	$5,6 \cdot 10^{-9}$
3	Антрацен, запрессованный в полистироле	$6,3 \cdot 10^{-9}$
4	Антрацен, запolyмеризованный со стиролом	$10,2 \cdot 10^{-9}$
5	То же после II осаждения	$14 \cdot 10^{-9}$
6	Твёрдый раствор в полистироле 9,10-дифенилантрацена	$12 \cdot 10^{-9}$
7	9,10-дифенилантрацен, запolyмеризованный со стиролом, после III осаждения . . .	$12,1 \cdot 10^{-9}$
8	9-фенилантрацен, запolyмеризованный со стиролом	$11,5 \cdot 10^{-9}$
9	9-хлорантрацен, запolyмеризованный со стиролом	$13,6 \cdot 10^{-9}$
10	9,10-дихлорантрацен, запolyмеризованный со стиролом	$13,5 \cdot 10^{-9}$

Большая разрешающая способность прибора позволяет исследовать на нём весьма кратковременные процессы. Среди обследованных нами веществ некоторый интерес представляет измерение длительности свечения тетрафенилбутадиена в ксилоле, которая имеет величину порядка $8 \cdot 10^{-10}$ сек, причём она практически не зависит от концентрации при изменении последней в 20 раз (рис. 16).

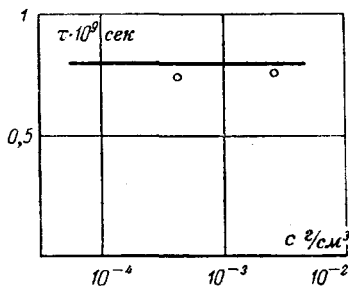


Рис. 16. Результаты измерения концентрационной зависимости длительности свечения тетрафенилбутадиена в ксилоле.

Нами впервые была измерена длительность свечения центров окраски в ионных кристаллах. Она оказалась равной нескольким единицам 10^{-9} сек, что соответствует представлениям П. П. Феофилова об электрическом дипольном характере люминесценции центров окраски.

Опыт практической работы на новом флуорометре позволяет надеяться на то, что с его помощью удастся провести более детальное и широкое изучение длительности затухания флуоресценции, чем

это сделано до настоящего времени. Анализ погрешностей фазовых измерений и выявление их источников может быть полезным при постройке фазометрических устройств самого различного назначения.

* *
*

Постройка описанного флуорометра была начата по указанию С. И. Вавилова в лаборатории, которой он руководил. В работе большое участие приняли сотрудники этой лаборатории — В. А. Молчанов и В. И. Широков, вложившие много труда в разработку прибора.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Вавилов, Изв. АН СССР, сер. физ. 9, 283 (1945).
2. С. И. Вавилов, Zeits. f. Phys. 53, 665 (1929).
3. С. И. Вавилов и И. М. Франк, Zeits. f. Phys. 69, 100 (1931).
4. Б. Я. Свешников, Acta physicochim. 4, 453 (1936).
5. P. Debye, Trans. Electrochem. Soc. 82, 265 (1942).
6. E. Montroll, J. Chem. Phys. 14, 209 (1946).
7. С. И. Вавилов и М. Д. Галанин, ДАН СССР 67, 811 (1949).
8. В. Л. Левшин, ЖРФХО, физич. сек. 57, 283 (1926).
9. F. Perrin, J. phys. et rad. 7, 390 (1926).
10. С. И. Вавилов, ДАН СССР 5, 271 (1936).
11. А. Н. Севченко, Труды ГОИ 14, 65 (1941).
12. С. И. Вавилов, Acta physicochim. 7, 49 (1937).
13. S. Liebson, M. Bishop a. J. Elliot, Phys. Rev. 80, 907 (1950).
14. М. Д. Галанин, ДАН СССР 73, 925 (1950).
15. C. Ravilious, J. Elliot a. S. Liebson, Phys. Rev. 77, 851 (1950).
16. R. Post a. N. Shiren, Phys. Rev. 78, 80, (1950).
17. R. Hofstadter, S. Liebson a. J. Elliot, Phys. Rev. 78, 81 (1950).
18. O. Martinson, P. Jaoks, H. Brown a. J. Ruderman, Phys. Rev. 79, 178 (1950).
19. J. Elliot, S. Liebson, R. Myers a. C. Ravilious, Rev. Scient. Instr. 21, 631 (1950).
20. A. Lundby, Phys. Rev. 80, 477 (1952).
21. L. Bittman, M. Furst a. H. Kallman, Phys. Rev. 87, 477 (1952).
22. G. Collins, Phys. Rev. 74, 1543 (1948).
23. S. Liebson a. J. Elliot, Phys. Rev. 78, 65 (1950).
24. J. Elliot, S. Liebson a. C. Ravilious, Phys. Rev. 79, 393 (1950).
25. G. Kelley a. M. Goodrich, Phys. Rev. 77, 138 (1950).
26. W. Hanle, O. Kotschak a. A. Scharman, Zeits. f. Naturf. 6a, 202 (1951).
27. F. Rohde, Zeits. f. Naturforsch. 8a, 156 (1953).
28. H. Bruce, Phillips a. R. Swank, Rev. Scient. Instr. 24, 611 (1953).
29. E. Gaviola, Ann. d. Phys. 81, 681 (1926); Zeits. f. Phys. 42, 853 (1927).
30. F. Duschinsky, Zeits. f. Phys. 54, 484 (1929).
31. W. Szymanowski, Zeits. f. Phys. 95, 440, 450, 460, 466 (1935).
32. L. Brüninghaus, Comptes Rendus 204, 118 (1937).
33. Л. А. Тумермани В. В. Шимановский, ДАН СССР 15, 325 (1937).

34. J. Birks a. W. Little, Pros. Phys. Soc. **66**, 921 (1953).
 35. O. Mearks, Phys. Zeits. **37**, 562 (1936); Zeits. f. Phys. **103**, 598, 685 (1938).
 36. W. Kirchhoff, Zeits. f. Phys. **116**, 115 (1940).
 37. Л. А. Тумерман, ЖЭТФ **11**, 515 (1941).
 38. K. Rau, Optik **5**, 276 (1949).
 39. М. Д. Галанин, Труды ФИАН **5**, 341 (1950).
 40. Л. А. Тумерман, УФН **23**, 218 (1947).
 41. E. Bailey a. G. Rollefson, J. Chem. Phys. **21**, 1315 (1953).
 42. A. Schmillen, Zeits. f. Phys. **135**, 294 (1953).
 43. C. Ravillious, R. Ferrar a. S. Liebson, JOSA **44**, 238 (1954).
 44. А. М. Бонч-Бруевич, В. А. Молчанов, ЖТФ **25**, 1653 (1955).
 45. А. М. Бонч-Бруевич и В. И. Широков, ЖТФ **25**, 1825 (1955).
 46. A. Hüttel, Ann. d. Phys. **37**, 365 (1940).
 47. В. И. Бунимович, Флуктуационные процессы в радиоприёмных устройствах. Сов. радио, М., 1951.
 48. Е. В. Ануфриева, Диссертация «Исследование люминесценции антрацена и его производных в полистироле», ИВС АН СССР (1955).
-