

Л. А. ТУМЕРМАН и В. ШИМАНОВСКИЙ

**ФЛУОРОМЕТР, ОСНОВАННЫЙ НА ЭФФЕКТЕ ДЕБАЯ-СИРСА**

*(Представлено академиком С. И. Вавиловым 20 IV 1937)*

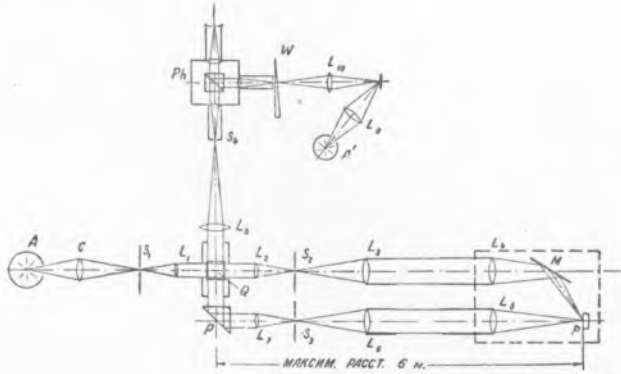
Применявшиеся до сих пор флуорометры <sup>(1)</sup> (приборы для измерения длительности возбужденного состояния молекул и атомов), которые все были основаны на принципе модуляции светового пучка керровской ячейкой с нитробензолом, обладают рядом недостатков. Первым из них является сравнительно небольшая интенсивность модулированного светового пучка. Вторым является то, что измерения ограничиваются видимой частью спектра, так как ультрафиолетовые лучи поглощаются нитробензолом. Кроме того работа с керровской ячейкой чрезвычайно затрудняется нагреванием нитробензола в поле высокой частоты и заметной зависимостью постоянной Керра от длины световой волны.

Для устранения этих дефектов необходимо вместо Керр-эффекта использовать другой способ высокочастотной модуляции света. Душинский <sup>(2)</sup> пытался использовать с этой целью явление вращения плоскости поляризации в кварце и его зависимость от мгновенного значения наложенного на кварц напряжения. Эти попытки не дали однако положительных результатов из-за слишком малой интенсивности полученного этим путем модулированного светового пучка. Эту идею позже удалось развить Брюнингаусу <sup>(3)</sup>, но подробности о его работе, в частности данные об интенсивности, еще отсутствуют.

Мандельштам, Ландсберг и Папалекси и одновременно с ними Каролус предложили в начале 1934 г. использовать для модуляции светового пучка эффект Дебая-Сирса, т. е. явление дифракции света на ультразвуковых волнах. Они указали, что такой способ модуляции света может быть использован для измерения скорости света. Возможность экспериментального осуществления такого рода высокочастотной модуляции и ее использования была показана в работе Бекера, Ганле и Мэркса <sup>(4)</sup>, опубликованной, когда наша работа уже была в ходу. Позже Мэрксом была опубликована другая работа <sup>(5)</sup>, в которой он, пользуясь установкой, несколько отличной от нашей, получил экспериментальную кривую, соответствующую хорошо известным «зеркальным кривым» при флуорометрических измерениях. Мэркс предложил такого рода установку в качестве нового флуорометра. Однако до настоящей времени не опубликовано никаких измерений длительности люминесценции, выполненных по этому методу.

Независимо от Мэркса мы применили аналогичный метод модуляции светового пучка и построили флуорометр, основанный на эффекте Дебая

Сирса. Схема нашей установки изображена на фигуре. Световой пучок от Осрамовской точечной лампы  $A$  ( $4\text{ A}$ ) концентрируется конденсором  $C$  на щели  $s_1$ , проходит через линзу  $L_1$  и затем в виде параллельного пучка направляется на кварцевую пластинку  $Q$  размером  $2 \times 3 \times 4$  см. Кварц помещен между двумя металлическими электродами, соединенными с коротковолновым генератором. С помощью переменного конденсатора малой емкости генератор может быть весьма точно настроен так, чтобы его частота совпадала с одним из механических обертонов кварца. При этих условиях в кварце возникает система стоячих ультразвуковых волн и в  $s_2$  наблюдается хорошо выраженная диффракционная картина. Световая энергия



$A$ —точечная лампа;  $A'$ —лампа сравнения;  $C$ —конденсор;  $L_1$ — $L_{10}$ —линзы;  $s_1$ — $s_4$ —щели;  $Q$ —кварцевая пластинка;  $M$ —зеркало;  $p$ —призма полного внутреннего отражения;  $Ph$ —фотометр с клином  $W$ . Обведенная пунктиром часть установки помещается на каретке и может перемещаться.

в этой диффракционной картине постоянно перераспределяется между спектрами нулевого и высших порядков. Щель  $s_2$  отсекает все спектры высших порядков и пропускает через линзу  $L_3$  к небольшой каретке, перемещающейся по рельсам, только нулевой порядок. Этот световой пучок является конечно модулированным с частотой  $2\nu$ , если частота генератора есть  $\nu$ . Далее световой пучок в  $p$  либо рассеивается либо возбуждает там флуоресценцию. Рассеянный свет, или свет флуоресценции, проходит затем через линзы  $L_5, L_6, L_7$  и щель  $s_3$  обратно к кварцу, где он снова испытывает диффракцию. Щель  $s_4$  попрежнему отсекает все спектры высших порядков и пропускает только нулевой порядок к фотометру  $Ph$ , где его интенсивность измеряется обычным путем (кубик Луммера-Бродхуна и клин). Поле сравнения освещается всегда конечно светом того же цвета, что и измеряемый.

Совершенно очевидно, что измеряемая интенсивность нулевого порядка после второй модуляции зависит от разности фаз стоячей ультразвуковой волны, соответствующей моментам первого и второго прохождения света через кварц, т. е. от расстояния между кареткой и кварцем. Для рассеянного света минимум интенсивности должен находиться на расстоянии  $\frac{\lambda}{8}$  ( $\lambda$ —длина волны генератора). Для света флуоресценции этот минимум должен находиться ближе к кварцу в соответствии с дополнительным запаздыванием фазы, обусловленным временем затухания флуоресценции  $\tau$ . Промерив таким образом кривые интенсивности рассеянного света и света флуоресценции, как функции от расстояния между кареткой и кварцем, можно, как показал один из нас <sup>(6)</sup>, определить сред-

нюю длительность люминесценции из наблюдаемого смещения минимумов этих кривых. Если частота  $\nu$  достаточно мала, то мы можем считать, что

$$\tau = \frac{2X}{c}. \quad (1)$$

( $X$ —наблюдаемое смещение,  $c$ —скорость света).

Предварительные измерения с раствором флуоресцеина в воде (концентрация около  $10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>) дали для  $\tau$  значение  $4.7 \cdot 10^{-9}$  сек., что хорошо согласуется с прежними определениями этой величины. Для суждения о точности метода укажем, что минимум кривой для рассеянного света соответствует у нас расстоянию около 300 см, что дает для  $\lambda$  значение 24 м. Непосредственное измерение  $\lambda$  волномером дало значение 24.4 м. Таким образом наша установка дает возможность измерить скорость света с точностью до 2%.

Нужно отметить, что мы пытались без большого успеха применить и метод, предложенный Мэрксом, т. е. диффракцию на ультразвуковых волнах не в самом кварце, а в жидкости. Чтобы получить резкие минимумы обеих кривых, абсолютно необходимо иметь очень глубокую модуляцию светового пучка. Это возможно однако лишь в том случае, если мы имеем чистую систему стоячих ультразвуковых волн. При применявшихся нами частотах, когда длина ультразвуковой волны имеет порядок сотых долей миллиметра, технически очень трудно осуществить систему стоячих волн в жидкости и получить глубокую модуляцию. Мэркс также отмечает в своей работе, что он имел сравнительно неглубокую модуляцию в нулевом порядке. При применении стоячих ультразвуковых волн в самом кварце все эти затруднения отпадают, и можно получить в нулевом порядке глубину модуляции свыше 80%.

Описанный выше метод открывает большие возможности для флуорометрических измерений длительности затухания как в случае флуоресценции, так и в случае резонансного излучения:

1. Он дает значительно большие интенсивности модулированного пучка, чем методы с керровской ячейкой. Даже очень слабая флуоресценция может быть исследована при возбуждении точечной лампой, тогда как в прежних методах в этих случаях едва хватало мощной дуги.

2. Измерения могут быть распространены на ультрафиолетовую область, если заменить стеклянную оптику кварцевой и взять соответствующий источник. Ультрафиолетовые лучи могут быть использованы для возбуждения флуоресценции или резонансного излучения как в видимой области, так и в ультрафиолете (в последнем случае измерения надлежало бы производить либо методами объективной фотометрии либо с помощью возбуждения вторичной флуоресценции).

3. Никакие поляризационные призмы не являются необходимыми. Возбуждение может быть осуществлено по желанию поляризованным или неполяризованным светом. Применяя неполяризованный свет, можно измерить «истинную» длительность люминесценции  $\tau$  даже в случае вязких сред, когда измеренное значение  $\tau$  зависит от направления электрического вектора в возбуждающем и вторичном пучке.

Наконец нужно отметить, что анализ кривой «рассеянного света», или «зеркальной», дает возможность исследовать законы пропускания света таким кварцевым «затвором» и таким образом проверить теории явления диффракции света на ультразвуковых волнах, например теорию Рамана.

В заключение мы хотим выразить свою глубокую благодарность академику С. И. Вавилову за его постоянный интерес к этой работе. Мы весьма обязаны также С. М. Рытову за его любезное содействие.

Поступило  
20 IV 1937.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> E. Gaviola, Ann. d. Phys., 81, 681 (1926); ZS. f. Phys., 42, 853 (1927); F. Duschinsky, ZS. f. Phys., 78, 586 (1932); W. Szimanowski, ZS. f. Phys., 95, 440 (1935). <sup>2</sup> F. Duschinsky, loc. cit. <sup>3</sup> L. Brüninghaus, C. R., 204, 118 (1937). <sup>4</sup> H. E. R. Becker, W. Hanle, O. Maerks, Phys. ZS., 11 (951), 414 (1936). <sup>5</sup> O. Maerks, Phys. ZS., 15 (955), 562 (1936). <sup>6</sup> W. Szimanowski, ZS. f. Phys., 95, 450 (1936). <sup>7</sup> A. Iablonski u. W. Szimanowski, Nature, 135, 582 (1935); W. Szimanowski, ZS. f. Phys., 95, 466 (1936); A. Iablonski, ZS. f. Phys., 95, 53 (1935); W. Kessel, ZS. f. Phys., 103, 125 (1936).