

Ф. С. БАРЫШАНСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В СЛОЕ, СРАВНИМОМ С ДЛИНОЙ ВОЛНЫ

(Представлено академиком Л. И. Мандельштамом 15 III 1938)

В первом сообщении, посвященном этому вопросу⁽¹⁾, мной изучалось явление концентрационного тушения флуоресценции в тонких слоях. При чрезвычайной тонкости флуоресцирующего слоя, наблюдаемого при явлении полного внутреннего отражения на границе стекло—флуоресцирующий раствор, можно было исследовать растворы очень больших концентраций, не вводя поправок на абсорбцию как первичного, так и вторичного света.

Та же особенность явления позволяет применить его для исследования вопроса о поляризации флуоресценции при больших концентрациях. Как известно, в глицериновых растворах флуоресцеина наблюдается заметная поляризация флуоресценции, сильно зависящая от концентрации⁽²⁾. Однако численные данные при больших концентрациях не могут считаться правильными, ибо в них не введены поправки, обусловленные наложением спектров абсорбции и флуоресценции. Недавно С. И. Вавилов⁽³⁾ предложил косвенный метод введения этих поправок, пригодный, как следует из его рассуждений, при некоторых специальных предположениях. Измерения Вавилова, Хвостикова и Глушкова⁽⁴⁾ показывают повидимому, что эти предположения справедливы для исследованного ими случая. Исследования поляризации флуоресценции в тончайших слоях освобождают очевидно от необходимости внесения поправок на абсорбцию и поэтому могут представлять известные преимущества при исследовании интересующего нас вопроса.

1. М е т о д и к а и з м е р е н и й. Методика получения тончайшего слоя оставалась такой же, как было описано в первом сообщении⁽¹⁾. Однако для того, чтобы иметь возможность производить наблюдения не только сбоку, но и сверху, призме (из тяжелого флинта) была придана соответствующая форма. Свет от источника представлял собой сходящийся конус, ось которого, направленная нормально к боковой грани призмы, составляла с поверхностью раздела угол около 15° . При наблюдении сбоку ось конуса света флуоресценции, нормальная ко второй грани, составляла с поверхностью раздела угол тоже около 15° . Поляризация первичного пучка осуществлялась при помощи поляроида, а исследования степени поляризации—при помощи поляриметра Корню. Для того чтобы исключить паразитный свет рассеяния, применялся метод скрещенных

фильтров. Кроме того обращалось особое внимание на качество полировки призмы. Перед опытом ее поверхность обмывалась слабым раствором плавиковой кислоты и ополаскивалась дистиллированной водой, а затем раствором флуоресцеина, который изучался в данном опыте.

Наблюдение поляризации флуоресценции при полном внутреннем отражении представляет следующие особенности: необходимо считаться, во-первых, с возможным поляризационным эффектом при переходе света из одной среды в другую, во-вторых, с тем обстоятельством, что поле световой волны в этом случае довольно сложно. Явление полного внутреннего отражения можно описать как быстрое изменение направления потока энергии через границу раздела. Расчеты Picht'a и Noether'a⁽⁵⁾ показывают, что распределение поля существенно зависит от угла раскрытия падающего пучка, равно как угла падения и показателя преломления. При обычных значениях этих величин величина изменения направления светового потока на обратное имеет место на протяжении нескольких десятков длин световых волн. Таким образом световой поток как бы «извивается» вдоль границы раздела, так что электрический вектор поля может быстро менять свое направление.

Не входя в описание различных возможных вариантов направления наблюдения и направления поляризации первичного луча, остановимся на двух расположениях, представляющих наибольший интерес.

С л у ч а й I. Направление электрического вектора перпендикулярно к плоскости падения, направление наблюдения сверху вдоль нормали к поверхности раздела. В этом случае направление наблюдения остается перпендикулярным к направлению электрического вектора несмотря на извивы потока. В случае рассеяния малыми изотропными частицами свет был бы сплошь поляризован. При флуоресценции должна иметь место деполаризация, зависящая от концентрации. Таким образом указанное расположение удобно для исследования интересующего нас вопроса деполаризации света флуоресценции при больших концентрациях в тончайшем слое. Для сравнения, удалив призму, можно наблюдать поляризацию в слое конечной толщины. Хотя при этом направление наблюдения не вполне перпендикулярно к направлению первичного пучка, однако при данном выборе направления колебаний это не имеет существенного значения; зато при наблюдении нормально к поверхности раздела и к поверхности границы стекло—воздух мы свободны от поправок на поляризацию, связанную с прохождением света из одной среды в другую.

С л у ч а й II. Направление колебаний в плоскости падения, направление наблюдения сбоку, нормально к боковой грани призмы. В этом случае направление колебания также почти перпендикулярно к направлению наблюдения (составляет угол около 75°), поэтому деполаризация света флуоресценции должна иметь обычное значение с поправкой на формулы Френеля при переходе через границу жидкость—воздух. При наблюдении же в случае полного внутреннего отражения должны быть приняты во внимание извивы светового потока, благодаря которым направление колебания первичного света внутри второй среды принимает различные направления. В соответствии с этим наблюдаемое среднее значение поляризации должно быть близко к нулю.

2. Результаты наблюдений. **С л у ч а й I.** Наблюдение сверху. А) Раствор флуоресцеина в воде. В этом случае, как известно, поляризация флуоресценции близка к нулю. Опыты с этими растворами служили для контроля того, в какой степени паразитный свет рассеяния был устранен при нашем расположении, ибо рассеянный свет дает заметную поляризацию. Результаты опытов, представленных в таблице, показывают, что паразитный свет был устранен.

Раствор флуоресцеина в воде: $C = 10^{-3} \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$

Толстый слой (без призмы)
Тонкий слой (с призмой)

Поляризация = 0
Поляризация = 0

В) Раствор флуоресцеина в глицерине:

Концентрация	Толстый слой		Тонкий слой	
	Вавилов и др. (наблюденные значения)	Автор (наблюденные значения)	Вавилов и др. (редуцированные значения)	Автор (наблюденные значения)
$3 \cdot 10^{-4}$	22.5	20	26.5	26
10^{-3}	16.5	16	21.5	20
$3 \cdot 10^{-3}$	8.5	10	13.5	13
10^{-2}	1	1	5	2.5

2-й и 4-й столбцы составлены на основании данных, приводимых Вавиловым и др. в виде кривой.

Сопоставление данных, вычисляемых по методу Вавилова, и данных наших непосредственных измерений показывает вполне удовлетворительное совпадение.

С л у ч а й II. Наблюдение сбоку. В этом случае трудно избежать полностью поправок на поляризацию, вносимую прохождением света через поверхность раздела под большими углами, поэтому мы предпочли исключить их следующим приемом.

Производилось сравнение поляризации света, выходящего из нашего расположения при различных ориентациях поляроида, поляризующего первичный пучок. При этих условиях все поправки на прохождение через поверхность раздела остаются совершенно одинаковыми, поэтому результаты сравнения должны зависеть только от первичных процессов возбуждения флуоресценции. При этом в обычных условиях наблюдения поляризация флуоресценции равна нулю, когда электрический вектор совпадает с направлением наблюдения, и заметно отлична от нуля, когда электрический вектор перпендикулярен к направлению наблюдения. В нашем случае при этом втором наблюдении должно быть принято во внимание извращение светового потока, которое, как показано выше, должно сводить поляризацию к нулю. Опыт производился таким образом, что измерялась степень поляризации при различных положениях поляроида. Оказалось, что она остается постоянной, не зависящей от ориентировки поляроида и от концентрации раствора (от 10^{-4} до 10^{-2} г/см³). Эта остаточная поляризация (около 10%) по величине соответствует ожидаемым значениям поправок, связанных с прохождением света через границу раздела (около 12%), и должна быть отнесена за счет этих поправок. Таким образом первичная деполяризация, происходящая при возбуждении флуоресценции, для случая, когда электрический вектор падающего луча перпендикулярен к направлению наблюдения, не отличается от случая вектора, параллельного направлению наблюдения, т. е. близка к нулю. В этом факте следует

видеть прямое доказательство изгиба светового потока на границе двух сред при явлении полного внутреннего отражения.

Оптическая лаборатория.
Физический институт Первого москов-
ского государственного университета.

Поступило
28 III 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. Барышанская, ДАН, XVII, № 3 (1937). ² S. Wawilow, ZS. f. Phys. (1932). ³ С. И. Вавилов, ДАН, XVI, № 5 (1937). ⁴ С. И. Вавилов, Хвостиков, Глушков, ДАН, XVI, № 5 (1937). ⁵ J. Picht, Ann. d. Phys., 5, 3 (1929); F. Noether, Ann. d. Phys., 5, 11 (1931).