МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Импульсный

- Возбуждение одиночным или периодически повторяемым импульсом
- Изучение короткоживущих электронных состояний (нс)

Фазово-модуляционный

- Возбуждение непрерывным источником света,
  интенсивность которого промодулирована с некоторой частотой
- Изучение короткоживущих электронных состояний (нс), молекулярной фосфоресценции
  (мс-10с)

ФАЗОМОДУЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД

Возбуждение синусоидально модулированным светом → флуоресценция отстает по фазе относительно возбуждающего излучения и имеет ту же частоту

Интенсивность

$$F(t) = \int_0^\infty i(t')L(t-t')\,dt',$$

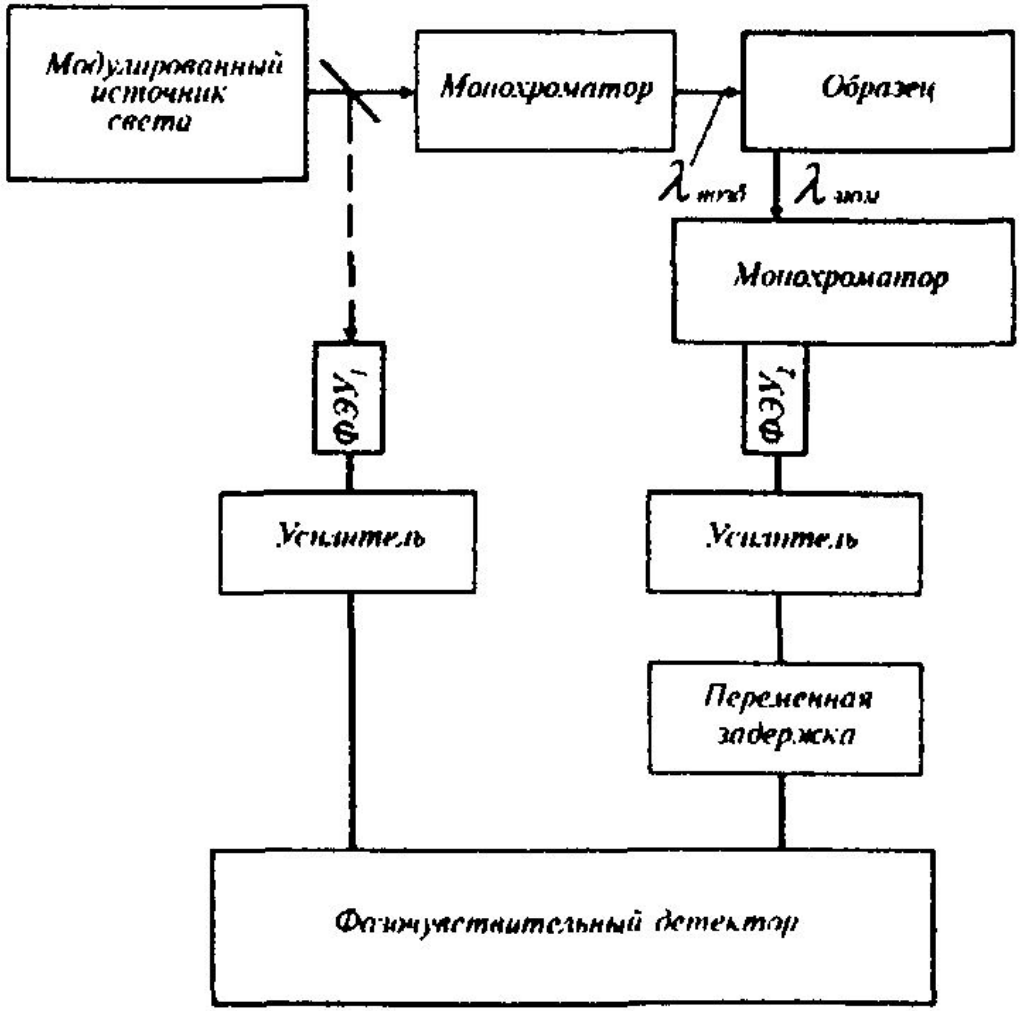
$$i(t) = i_n \exp(-t/\tau_0)$$

где i(t) – характеристическая функция молекулярной флуоресценции, L(t) – интенсивность возбуждающего света

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЗАТУХАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

По разности фаз между волной излучения и волной возбуждения:

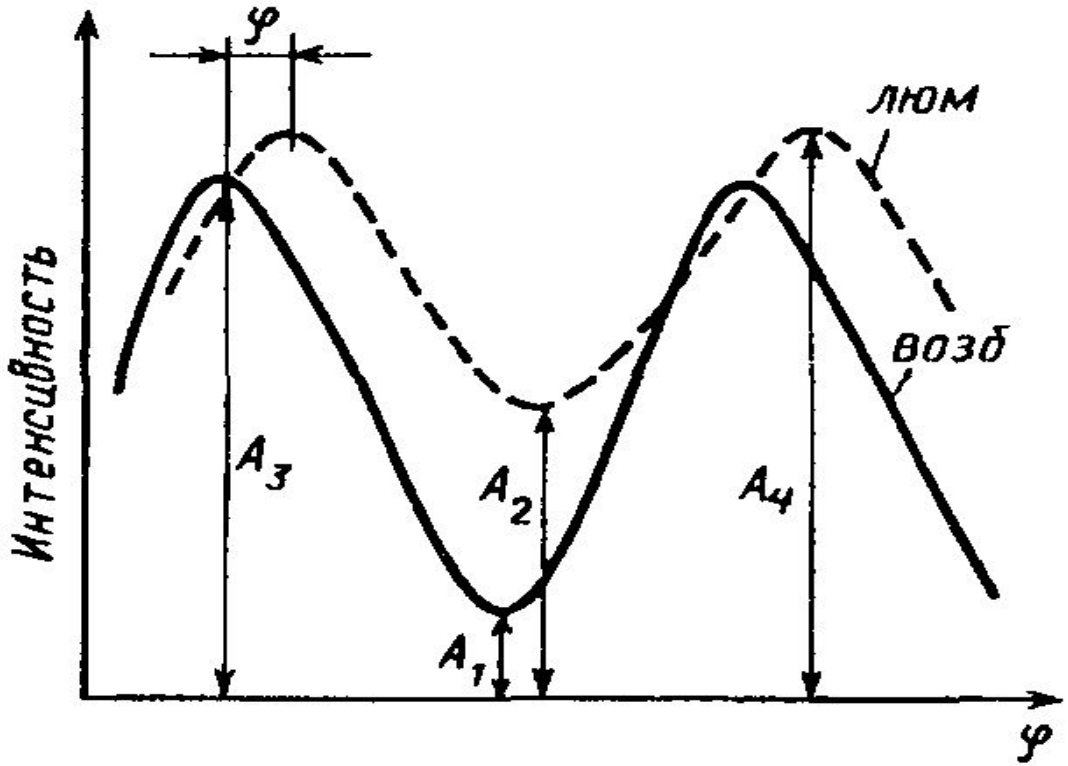
$$\varphi = \mathrm{arctg}\,(\omega\tau_0)$$



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЗАТУХАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

По величине относительного коэффициента

$$m = \frac{A_4 - A_2}{A_4 + A_2} \Big/ \frac{A_3 - A_1}{A_3 + A_1} = \cos\varphi = \left(1 + \omega\tau_0^2\right)^{-1/2}$$



ФАЗОМОДУЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД

- Модуляторы: ячейки Поккельса и Керра, ультразвуковые модуляторы (частота модуляции
  2-10 МГц)

- Диапазон измеряемых времен затухания люминесценции 0.1-10 нс

ИМПУЛЬСНЫЙ МЕТОД

Наблюдаемая интенсивность

$$F(t) = \int_0^t I(t\ \ )\, i(t - t\ \ )\, dt$$

$$i(t) = i_n \exp(-t/\tau_0)$$

где i(t) – характеристическая функция молекулярной флуоресценции, I(t) – аппаратурная характеристи-ческая функция

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ

Методом

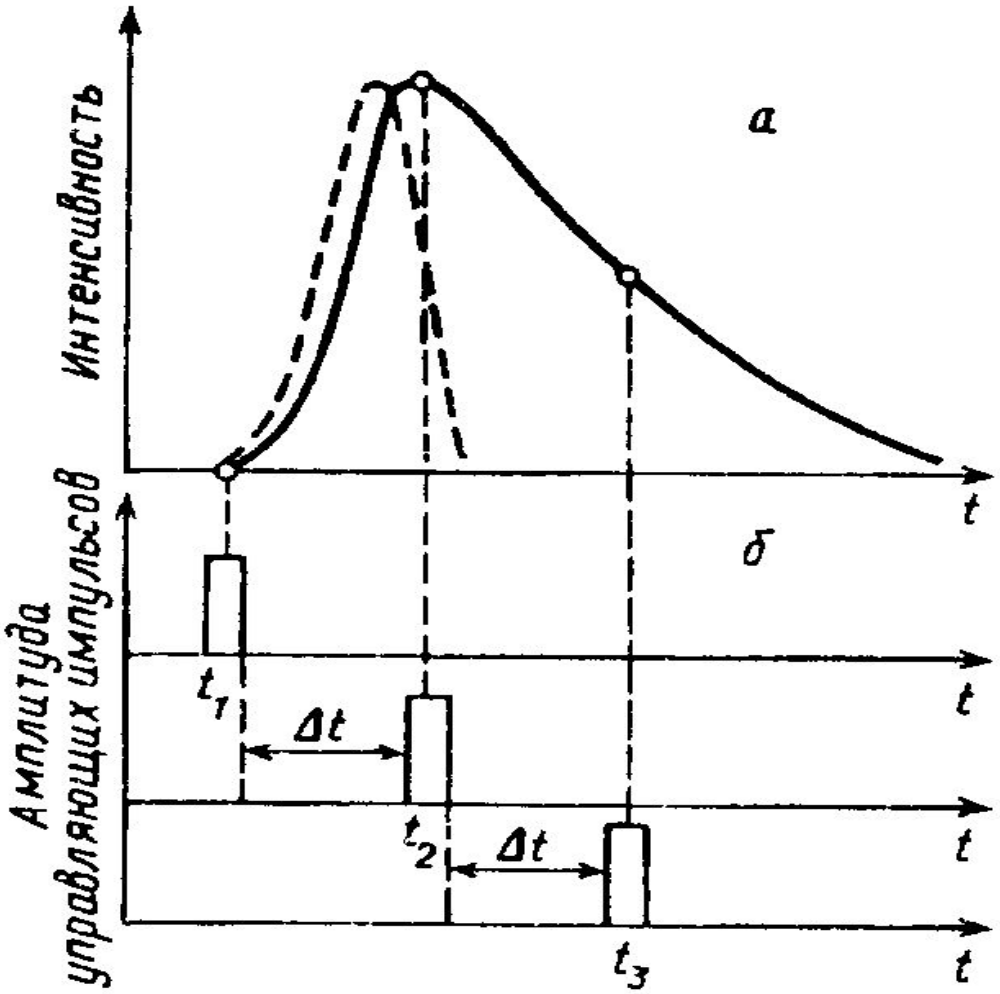
$$t_0 = \sqrt{t_f^2 - t_I^2},$$

где t_0 – среднее время жизни возбужденного состояния молекулы; t_f – среднее время жизни возбужденного состояния молекулы, определенное с помощью системы регистрации; t_I – постоянная времени прибора

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ

<u>Стробоскопический</u>

<u>метод:</u> повторение кинетической кривой процесса



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ

Метод счета фотонов: измерение времени испускания отдельных фотонов

Многоканальный амплитудный анализатор накапливает импульсы определенной амплитуды (до 10^5 фотонов), затем анализируется кинетика флуоресценции

ИМПУЛЬСНЫЙ МЕТОД

- Временное разрешение ~0.5 нс

- Возбуждение с помощью импульсных ламп (длительность импульса ~1нс), лазеров (до ~10пс)

МЕТОД ИМПУЛЬСНОГО ФОТОЛИЗА

- Изучение триплетных состояний молекул сложных органических веществ
- Возбуждение мощной вспышкой света малой длительности

Способы:

- Кинетический (получение кинетической кривой на любой длине волны)
- Спектрографический (регистрация полного спектра исследуемого вещества)