

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

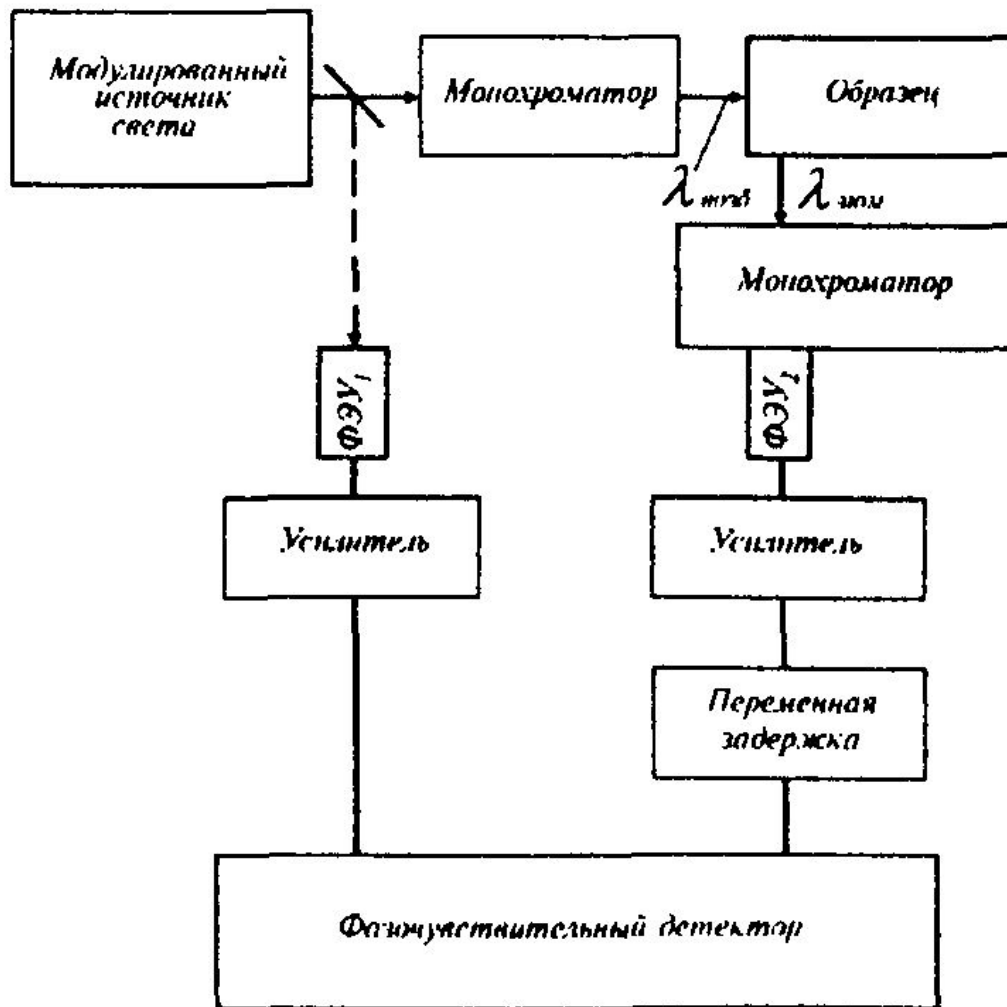
$$F(t) = \int_0^{\infty} i(t') L(t - t') dt',$$

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

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЗАТУХАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

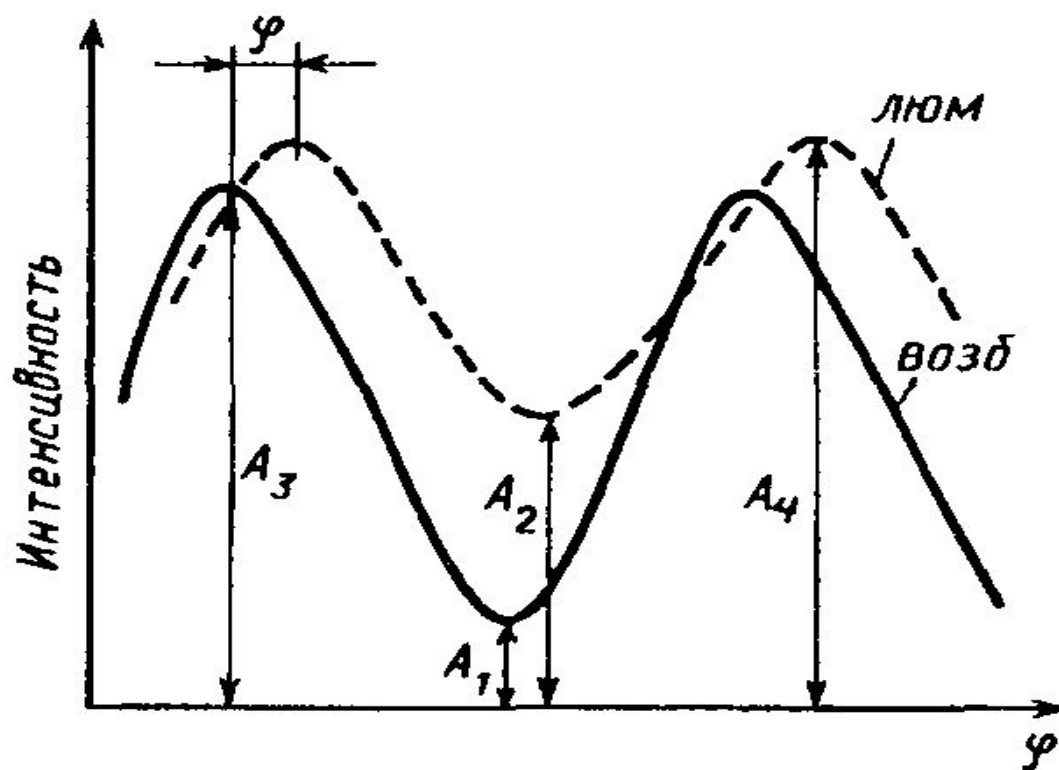
По разности
фаз
между волной
излучения и
волной
возбуждения:
$$\varphi = \operatorname{arctg}(\omega\tau_0)$$



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЗАТУХАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

По величине относительного
коэффициента

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



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 характеристическая функция

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ

Методом

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

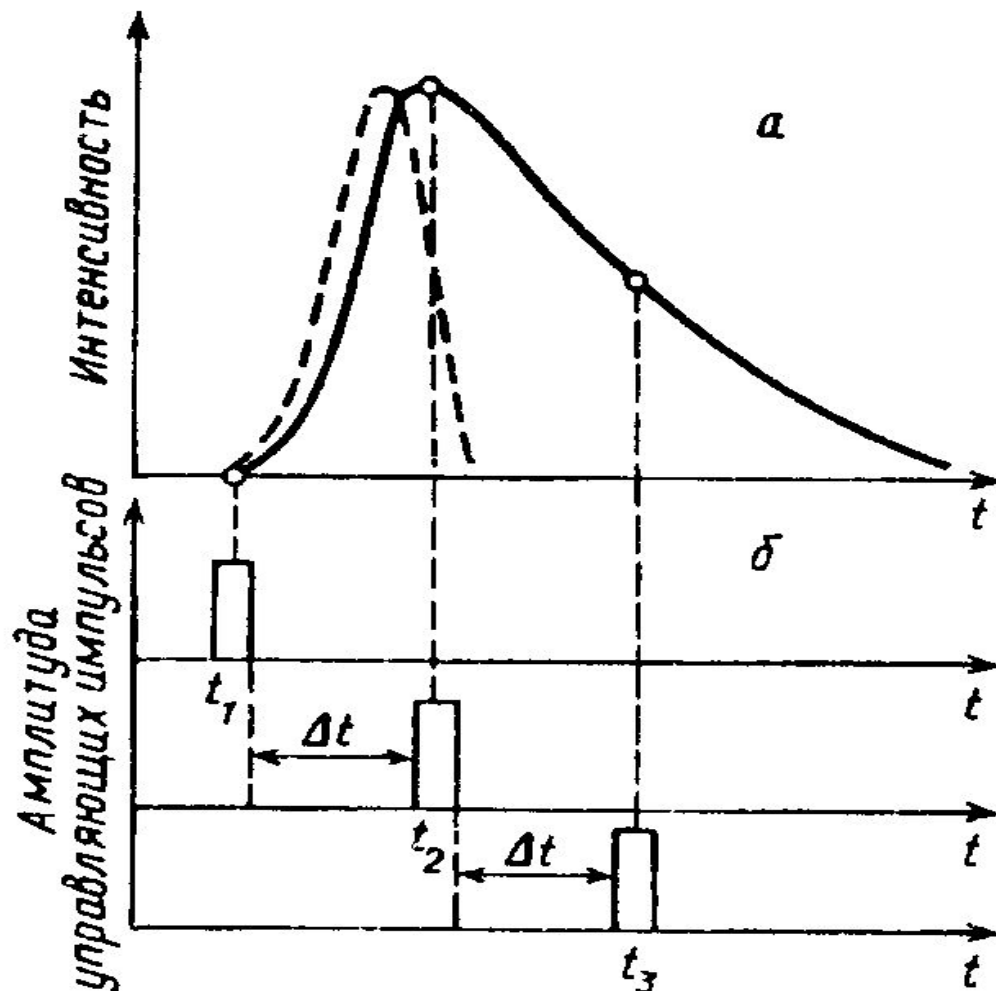
где t_0 – среднее время жизни возбужденного состояния молекулы; t_f – среднее время жизни возбужденного состояния молекулы, определенное с помощью системы регистрации; t_l – постоянная времени прибора

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ

Стробоскопическ

ий

метод: 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 ~ 1 нс), лазеров (до ~ 10 пс)

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)