*1971 г. Октябрь* *Том 105, вып. 2*

*УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК*

535.37

# ВРЕМЕНА ЖИЗНИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ *)

*Дж. Биркс, И. Манро*

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение . . . . . 251
II. Связь излучательного времени жизни со спектрами флуоресценции и поглощения . . . . . 253
III. Процессы, конкурирующие с флуоресценцией . . . . . 257
IV. Эксимеры и концентрационное тушение . . . . . 264
V. Измерение времен жизни флуоресценции . . . . . 266
VI. Экспериментальные данные . . . . . 286
Цитированная литература . . . . . 301

## I. ВВЕДЕНИЕ

### А. Молекулярная флуоресценция

Обычно флуоресценция органической молекулы M соответствует излучательному переходу возбужденной молекулы M* из ее первого π-электронного синглетного состояния $S$ в основное синглетное состояние $S_0$. Такое $S_1 - S_0$-испускание называется молекулярной (M*) флуоресценцией.

M*-флуоресценцию в растворе или в другой среде можно характеризовать следующими параметрами:

1) Квантовый выход флуоресценции $\varphi_M$ определяется как отношение полного числа фотонов, испущенных в процессе M*-флуоресценции. к полному числу ($n_M$) молекул, попадающих при возбуждении в состояние $S_1$.

В случае прямого оптического возбуждения молекул M в состояние $S_1$ число $n_M$ равно полному числу ($n_E$) поглощенных фотонов, и поэтому $\varphi_M$ часто определяется по отношению к $n_E$. Однако существует ряд косвенных методов возбуждения в состояние $S_1$, в которые входят: а) ионизирующее излучение, б) внутренняя конверсия с более высокого возбужденного синглетного уровня, в) термическая активация из возбужденного триплетного состояния, энергия которого ниже энергии состояния $S_1$, г) триплет-триплетная ассоциация, д) передача энергии от молекул другого типа, е) двухфотонное возбуждение, ж) химическое возбуждение (хемилюминесценция, биолюминесценция). Поэтому из двух указанных выше определений первое является более общим.

---

*) J. B. Birks, I. H. Munro, The Fluorescence Lifetimes of Aromatic Molecules, Progress in Reaction Kinetics, vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1967, p. 239. Перевод Т. М. Наумовой.

2) Квантовая эффективность флуоресценции $q_M$ определяется как предельное (максимальное) значение величины $\varphi_M$ при бесконечно малой концентрации.

M*-флуоресценция растворов большинства органических соединений подвержена концентрационному тушению — с ростом молярной концентрации $c$ величина $\varphi_M$ уменьшается. Концентрационное тушение описывается формулой

$$\varphi_M = \frac{q_M}{1+(c/c_h)}, \tag{1}$$

где $c_h$ имеет смысл концентрации, при которой $\varphi_M = \frac{1}{2} q_M$, а $1/c_h$ — константа концентрационного тушения Штерна — Вольмера.

3) Спектр флуоресценции описывается функцией $F_M(\bar{\nu})$, которая определяет относительную квантовую интенсивность флуоресценции в зависимости от волнового числа $\bar{\nu}$ (в $см^{-1}$). На абсолютные единицы она нормируется соотношением

$$q_M = \int_0^\infty F_M(\bar{\nu})\, d\bar{\nu}. \tag{2}$$

4) Время жизни флуоресцентного состояния $\tau_M$ есть величина, обратная $k_M$, полной константе скорости процессов затухания первого порядка, свойственных молекулам M* при бесконечно малой концентрации.

Параметр $k_M$ (равный $\sum k_{JM}$) определяется каким-то одним процессом или суммарным действием нескольких конкурирующих процессов, протекающих совместно. В него, в частности, входит $k_{FM}$ — вероятность излучательного перехода молекулы M*, т. е. константа скорости флуоресценции.

При возбуждении в момент времени $t = 0$ световым импульсом, имеющим форму $\delta$-функции, нормированная квантовая интенсивность флуоресценции в последующие моменты времени $t$ будет даваться формулами

$$i(t) = k_{FM} e^{-k_M t} = k_{FM} e^{-t/\tau_M}, \tag{3}$$

$$q_M = \int_0^\infty i(t)\, dt = k_{FM}/k_M. \tag{4}$$

5) Излучательное время жизни $\tau_{FM}$ определяется как

$$\tau_{FM} = 1/k_{FM}, \tag{5}$$

так что мы получаем простое соотношение, которое используется для вычисления $\tau_{FM}$ по измеренным значениям $\tau_M$ и $q_M$, а именно

$$\tau_{FM} = \tau_M/q_M. \tag{6}$$

6) Весьма характерным свойством флуоресценции является ее поляризация по отношению к молекулярным осям, но такого рода характеристики в дальнейшем почти не рассматриваются.

## Б. Эксимерная флуоресценция

Многим ароматическим углеводородам и их производным свойственна также флуоресценция другого типа, которая возникает в концентрированном растворе, находящемся в жидкой или в кристаллической фазе. Она известна под названием эксимерной (D*) флуоресценции [1-5]. Ее происхождение связано с существованием возбужденных димеров (эксимеров),

которые возникают в процессе столкновения возбужденных и невозбужденных мономеров:

$$M^* + M \rightleftarrows D^*. \tag{7}$$

D*-флуоресценция связана с концентрационным тушением M*-флуоресценции (1), соответствуя излучательному переходу димера D* из его первого π-электронного возбужденного синглетного состояния в основное синглетное состояние молекул 2M, которые образовались в процессе диссоциации. Эксимерная флуоресценция и характеризующие ее параметры, в том числе время жизни флуоресцентного состояния $\tau_D$ и излучательное время жизни $\tau_{FD}$, будут рассмотрены в разделе IV.

### В. Краткое содержание

Данная статья представляет собой обзор полученной к настоящему времени информации о молекулярной и эксимерной флуоресценции и об излучательных временах жизни органических молекул. В разделе II приведен теоретический вывод соотношений между излучательным временем жизни, спектром излучения и спектром поглощения молекулярной флуоресценции. В разделе III обсуждаются процессы, которые конкурируют с флуоресценцией и вносят вклад в константу $k_M$ (равную $\sum k_{JM}$), а также анализируется влияние перепоглощения на наблюдаемые характеристики флуоресценции. В разделе IV описывается связь между молекулярной и эксимерной флуоресценцией. Раздел V представляет собой обзор экспериментальных методов, которые используются для измерения времен жизни флуоресцентного состояния. В разделе VI собраны и проанализированы экспериментальные данные по временам жизни флуоресцентного состояния и излучательным временам жизни органических молекул.

## II. СВЯЗЬ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ СО СПЕКТРАМИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ПОГЛОЩЕНИЯ

Эйнштейн [6] получил в 1917 г. фундаментальные соотношения, связывающие вероятности вынужденного излучения и поглощения с вероятностью спонтанного излучения. Для переходов из некоторого состояния 1 в состояние 0 с более низкой энергией вероятность $A_{10}$ спонтанного излучения (флуоресценции) с волновым числом $\bar{\nu}_{10}$ связана с вероятностью $B_{10}\rho(\bar{\nu}_{10})$ индуцированного (вынужденного) излучения, где $\rho(\bar{\nu}_{10})$ — плотность излучения с волновым числом $\bar{\nu}_{10}$, соотношением

$$A_{10} = 8\pi h \bar{\nu}_{10}^3 B_{10} \tag{8}$$

($h$ — постоянная Планка). Вероятность индуцированного излучения равна вероятности индуцированного поглощения $B_{01}\rho(\bar{\nu}_{01})$, а так как $\bar{\nu}_{10} = \bar{\nu}_{01}$, то

$$B_{10} = B_{01}. \tag{9}$$

Соотношение (8) применимо лишь в том случае, когда коэффициент преломления окружающей среды равен единице. Перрен [7, 8] и Льюис и Каша [9] модифицировали это соотношение, учтя коэффициент преломления среды, в которой находятся поглощающие атомы или молекулы, и связанное с ним уменьшение скорости света. Если коэффициент преломления, соответствующий волновому числу $\bar{\nu}_{10}$, обозначить через $n_{10}$, то соотношение (8) изменится следующим образом:

$$A_{10} = 8\pi h n_{10}^3 \bar{\nu}_{10}^3 B_{10}. \tag{10}$$

Отсюда, учитывая (9), получим

$$\frac{1}{\tau_{10}} = A_{10} = 8\pi h n_{10}^3 \bar{\nu}_{10}^3 B_{01}, \tag{11}$$

где $\tau_{10}$ — излучательнове время жизни перехода $1 \to 0$.

В ряде работ [7, 9–12] соотношения (8) или (11) были переписаны таким образом, чтобы в них входили только экспериментально измеряемые параметры. Для переходов между состояниями одной и той же мультиплетности, например для синглет-синглетных переходов, ответственных за флуоресценцию, получается следующее соотношение:

$$\frac{1}{\tau_{10}} = \frac{8\pi \cdot 2303 c \bar{\nu}_{10}^2 n_{10}^2}{N} \int \varepsilon(\bar{\nu})\, d\bar{\nu} = 2{,}88 \cdot 10^{-9} \bar{\nu}_{10}^2 n_{10}^2 \int \varepsilon(\bar{\nu})\, d\bar{\nu}, \tag{12}$$

где $c$ — скорость света в вакууме, $N$ —число Авогадро, $\varepsilon(\bar{\nu})$ —молярный коэффициент экстинкции для волнового числа $\bar{\nu}$, а интеграл берется по полосе $0 \to 1$ поглощения. Для переходов между состояниями разной мультиплетности правая часть соотношения (12) умножается на коэффициент $g_0/g_1$, где $g_0$ и $g_1$ — кратности вырождения нижнего и верхнего уровней соответственно. В работе [13] при обсуждении флуоресценции антрацена в правую часть соотношения (12) был введен дополнительный множитель 3. По мнению авторов этой работы, он необходим для молекул, которые поглощают лишь свет, поляризованный вдоль одной определенной молекулярной оси. Однако впоследствии [14] было показано, что введение этого множителя является ошибочным.

При выводе соотношения (12) предполагается, что полоса поглощения является резкой и что флуоресценция и поглощение имеют место при одном и том же значении волнового числа. Это означает, что формула (12) применима лишь к резким атомным переходам и к резонансной флуоресценции. Форстер [15], предположив существование зеркальной симметрии между полосами флуоресценции и поглощения, которая впервые была обнаружена Левшиным [16] на основе эмпирических данных, получил модифицированное соотношение, применимое и к молекулярной флуоресценции. Оно имеет вид

$$\frac{1}{\tau_{FM}} = 2{,}88 \cdot 10^{-9} n^2 \int \frac{(2\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})^3}{\bar{\nu}} \varepsilon(\bar{\nu})\, d\bar{\nu}, \tag{13}$$

где $n$ — коэффициент преломления среды, усредненный по полосам флуоресценции и поглощения, $\bar{\nu}_0$ — волновое число центра «зеркальной симметрии», расположенного между полосами флуоресценции и поглощения, а интеграл берется по $0 \to 1$-полосе поглощения.

В работах [14, 17] были получены соотношения другого типа, при выводе которых предположение о зеркальной симметрии явно не используется. Мы рассмотрим этот вывод довольно подробно, так как он дает указания на возможные источники несоответствия между теоретически вычисленными и измеряемыми временами жизни, которое будет обсуждаться в разделе VI.

Рассмотрим два электронных состояния молекулы — основное состояние 0 и возбужденное состояние 1. Каждому электронному уровню соответствует набор колебательных состояний. В приближении Борна — Оппенгеймера волновую функцию $\psi$ каждого из возникающих вибронных состояний можно записать в виде произведения электронной функции $\theta$ и колебательной функции $\Phi$, например

$$\psi_{0n}(x, Q) = \theta_0(x, Q)\, \Phi_{0n}(Q), \tag{14}$$

где $x$ и $Q$ — координаты электронов и ядер соответственно, а $n$ — квантовое число, описывающее состояние движения ядер.

При обычных температурах поглощение $0 \to 1$ обусловлено главным образом переходами из основного вибронного состояния 00 в различные вибронные состояния $1n$. Если обозначить оператор электрического дипольного момента электронов через $M(x)$, то

$$B_{00\to 1n} = K \left| \int \Phi_{00}^*(Q)\, M_{01}(Q)\, \Phi_{1n}(Q)\, dQ \right|^2, \tag{15}$$

где $K$ — коэффициент пропорциональности, а

$$M_{01}(Q) = \int \theta_0^*(x, Q)\, M(x)\, \theta_1(x, Q)\, dx. \tag{16}$$

При обычных температурах флуоресценция $1 \to 0$ обусловлена главным образом переходами из состояния 10, соответствующего наинизшему колебательному уровню электронного состояния 1, в различные вибронные состояния $0n$. Воспользовавшись формулой (10), получим

$$A_{10\to 0n} = 8\pi h n_{10\to 0n}^3 \bar{\nu}_{10\to 0n}^3 B_{10\to 0n}, \tag{17}$$

где

$$B_{10\to 0n} = K \left| \int \Phi_{10}^*(Q)\, M_{10}(Q)\, \Phi_{0n}(Q)\, dQ \right|^2. \tag{18}$$

Если ядерные конфигурации в основном и возбужденном электронных состояниях настолько близки, что колебательные волновые функции для уровней 0 и 1 одинаковы, т. е.

$$\Phi_{00} = \Phi_{10},\ \Phi_{0n} = \Phi_{1n} \quad \text{и} \quad M_{01}(Q) = M_{10}(Q),$$

то из (15) и (18) будем иметь

$$B_{00\to 1n} = B_{10\to 0n}. \tag{19}$$

Это равенство является основой зеркальной связи между спектрами поглощения и флуоресценции, которая была открыта экспериментально Левшиным [16].

Вводя параметры, характеризующие спектральную интенсивность, получим

$$B_{00\to 1n} = \frac{2303c}{hNn_{00\to 1n}} \int \frac{\varepsilon(\bar{\nu})\, d\bar{\nu}}{\bar{\nu}}, \tag{20}$$

где интеграл берется по вибронной полосе поглощения $00 \to 1n$. Для спектра флуоресценции

$$\begin{aligned} A_{10\to 0n} &\sim \int F_M(\bar{\nu})\, d\bar{\nu}, \\ B_{10\to 0n} &\sim \frac{1}{n_{10\to 0n}^3} \int \frac{F_M(\bar{\nu})\, d\bar{\nu}}{\bar{\nu}_3}, \end{aligned} \tag{21}$$

где интеграл берется по вибронной полосе флуоресценции $10 \to 0n$. Таким образом, если пренебречь незначительным различием в коэффициентах преломления, усредненных по спектрам поглощения и флуоресценции соответственно, то проверкой зеркальной связи (19) может служить сравнение модифицированного спектра поглощения $\varepsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu}$ с модифицированным спектром флуоресценции $F_M(\bar{\nu})/\bar{\nu}^3$.

При выводе соотношения между $\tau_{FM}$ и $\varepsilon(\bar{\nu})$, предложенном Штриклером и Бергом [14], зеркальная симметрия непосредственно не используется, но предполагается, что ядерные конфигурации основного и возбужденного электронных состояний одинаковы. Затем $M_{01}(Q)$ аппроксимируется величиной $M_{01}(0)$, т. е. членом нулевого порядка соответствующего

разложения, так что (15) переходит в

$$B_{00\to 1n} = K\,|\,M_{01}(0)\,|^2 \left|\int \Phi_{00}^* \Phi_{1n}\, dQ\right|^2. \tag{22}$$

Суммируя по всем значениям $n$ и учитывая, что функции $\Phi_{1n}$ образуют полный ортонормированный набор в $Q$-пространстве, будем иметь

$$B_{00\to 1} = \sum_n B_{00\to 1n} = K\,|\,M_{01}(0)\,|^2 \sum_n \left|\int \Phi_{00}^* \Phi_{1n}\, dQ\right|^2 = K\,|\,M_{01}(0)\,|^2. \tag{23}$$

Из (20) и (23) следует, что

$$K\,|\,M_{01}(0)\,|^2 = \frac{2303c}{hNn_a} \int \frac{\varepsilon(\bar{\nu})\, d\bar{\nu}}{\bar{\nu}}, \tag{24}$$

где интеграл берется по полосе поглощения $00 \to 1$, а $n_a$ — коэффициент преломления, усредненный по этой полосе.

Аналогично из (9), (17) и (22) имеем

$$\frac{1}{\tau_{FM}} = A_{10\to 0} = \sum_n A_{10\to 0n} = 8\pi h \sum_n n_{10\to 0n}^3 \bar{\nu}_{10\to 0n}^3 B_{0n\to 10} =$$

$$= 8\pi h n_f^3 K\,|\,M_{01}(0)\,|^2 \sum_n \bar{\nu}_{10\to 0n}^3 \left|\int \Phi_{0n}^* \Phi_{10}\, dQ\right|^2, \tag{25}$$

где $n_f$ — коэффициент преломления, усредненный по полосе флуоресценции.

Желательно уметь вычислять сумму по $n$, используя экспериментальные данные. Если полоса флуоресценции является узкой, то величину $\bar{\nu}^3$ можно считать постоянной и вынести ее за знак суммирования, после чего оставшаяся сумма будет равна единице. Если применить аналогичную процедуру к величине $\bar{\nu}$, входящей под знаком интеграла в формулу (24), и положить кроме того $n = n_a = n_f$, то (25) совместно с (24) даст соотношение (12), применимое в случае узкой полосы поглощения и резонансной флуоресценции. Более совершенная процедура предложена Штриклером и Бергом [14]. Разделив сумму по $n$, входящую в (25), на

$$\sum_n \left|\int \Phi_{0n}^* \Phi_{10}\, dQ\right|^2,$$

получим

$$\sum_n \bar{\nu}_{10\to 0n}^3 \left|\int \Phi_{0n}^* \Phi_{10}\, dQ\right|^2 \Big/ \sum_n \left|\int \Phi_{0n}^* \Phi_{10}\, dQ\right|^2.$$

Каждое слагаемое в числителе этого выражения пропорционально интенсивности $F_M(\bar{\nu})$ одного вибронного перехода в спектре флуоресценции. Каждое слагаемое в знаменателе пропорционально величине $F_M(\bar{\nu})/\bar{\nu}^3$. Суммы по всем вибронным полосам можно заменить интегралом по спектру флуоресценции, после чего выписанное выражение приведется к

$$\frac{\int F_M(\bar{\nu})\, d\bar{\nu}}{\int \frac{F_M(\bar{\nu})\, d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^3}} = \langle \bar{\nu}^{-3} \rangle_{A\nu}^{-1}, \tag{26}$$

т. е. к величине, обратной среднему значению $\bar{\nu}_f^{-3}$ в спектре флуоресценции.

Объединяя (24), (25) и (26), получим

$$\frac{1}{\tau_{FM}} = \frac{8\pi \cdot 2303 c n_f^3}{N n_a} \langle \bar{\nu}_f^{-3} \rangle_{A\nu}^{-1} \int \frac{\varepsilon(\bar{\nu})\, d\bar{\nu}}{\bar{\nu}} =$$

$$= 2{,}88 \cdot 10^{-9} \frac{n_f^3}{n_a} \langle \bar{\nu}_f^{-3} \rangle_{A\nu}^{-1} \int \frac{\varepsilon(\bar{\nu})\, d\bar{\nu}}{\bar{\nu}}. \qquad (27)$$

Это соотношение совпадает с выражением, полученным в работе Биркса и Дайсона [17]. Если предположить, что среда не обладает оптической дисперсией, так что $n = n_f = n_a$, то (27) сведется к выражению, полученному Штриклером и Бергом [14]. Если предположить также, что между спектрами флуоресценции и поглощения имеется зеркальная симметрия, то соотношение (27) будет эквивалентно выражению (13), полученному Форстером [15].

## III. ПРОЦЕССЫ, КОНКУРИРУЮЩИЕ С ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ

С флуоресценцией из возбужденного состояния $S_1$ могут конкурировать следующие молекулярные процессы:

1) тушение за счет внутренней конверсии, соответствующее безызлучательному переходу из состояния $S_1$ в состояние $S_0$ (раздел III,А);

2) интеркомбинационная конверсия, соответствующая безызлучательному переходу из состояния $S_1$ в наинизшее триплетное состояние $T_1$ (раздел III,Б);

3) примесное тушение (раздел III,В);

4) концентрационное тушение и образование эксимеров (раздел IV).

Для большинства молекул спектры флуоресценции и поглощения частично перекрываются. За исключением случаев, когда раствор очень разбавлен или его слой является тонким, это приводит к перепоглощению флуоресценции, которое изменяет наблюдаемое время затухания флуоресценции и другие ее характеристики. Это явление рассматривается в разделе III,Г.

### А. Тушение за счет внутренней конверсии

Тушение за счет внутренней конверсии, или $S_1$ — $S_0$-безызлучательный переход, является частным случаем внутренней конверсии между состояниями с одинаковой мультиплетностью. Скорость внутренней конверсии $k_{CM}$ из состояния $S_{10}$ (электронная волновая функция $\theta_1$, колебательная волновая функция $\Phi_0$) в состояние с той же самой энергией $S_{0n}$, т. е. в более высокое колебательное состояние электронного уровня $S_0$ ($\theta_0$, $\Phi_n$), зависит от величины матричного элемента возмущения $\langle \theta_1, \Phi_0 | \mathscr{H} | \theta_0, \Phi_n \rangle$, где $\mathscr{H}'$ — добавок к гамильтониану, обусловленный возмущением, например молекулярными столкновениями. Избыток колебательной энергии состояния $S_{0n}$ очень быстро (за время $\sim 10^{-13}$ *сек*) расходуется на возбуждение фотонов близлежащих молекул растворителя, в результате чего молекула растворенного вещества приходит в тепловое равновесие со своим окружением. Величина матричного элемента возмущения пропорциональна интегралу перекрытия колебательных функций $\langle \Phi_0 | \Phi_n \rangle$, который быстро уменьшается с увеличением $n$, т. е. с ростом разности энергий уровней $S_1$ и $S_0$. Скорость внутренней конверсии из состояния $S_2$ в состояние $S_1$, разность энергий которых сравнительно невелика и соответствует $n \sim 4$, обычно является высокой ($\sim 10^{10}$ — $10^{13}$ *сек*$^{-1}$); в то же время скорость внутренней конверсии из $S_1$ в $S_0$, для которой характерно $n \sim 16$, понижается до $\sim 10^7$ *сек*$^{-1}$ или до еще

меньшей величины. Этим объясняется, почему наряду с внутренней конверсией наблюдается и $S_1 - S_0$-флуоресценция, в то время как излучательные переходы типа $S_2 - S_0$ и $S_2 - S_1$ обычно не наблюдаются; исключение составляют молекулы, подобные азулену [18], для которых разности энергий уровней $S_2$ и $S_1$ и уровней $S_1$ и $S_0$ примерно одинаковы.

Для большинства молекул разность энергий между уровнями $S_1$ и $S_0$ достаточно велика, и поэтому при отсутствии возмущения, обусловленного столкновениями с молекулами растворителя, внутренней конверсии обычно не происходит, благодаря чему при низкой температуре вероятность тушения за счет внутренней конверсии равна нулю: $k^0_{CM} = 0$. Следует ожидать, что при температуре $T$ имеет место соотношение

$$k_{CM} = k'_{CM} \exp(-W_{CM}/kT), \tag{28}$$

где $k'_{CM}$ — частотный фактор, а $W_{CM}$ — энергия активации тушения за счет внутренней конверсии, обусловленной столкновениями с молекулами растворителя. Экспериментальные данные [19-20] свидетельствуют о том, что в некоторых молекулах, например в молекулах антрацена и пирена, в алифатических растворителях $k_{CM} \sim 0$ даже при 300° К. Однако чтобы решить вопрос, является ли такое поведение общим правилом, необходимо поставить дальнейшие эксперименты для широкого ряда растворенных веществ и растворителей.

## Б. Интеркомбинационная конверсия

Интеркомбинационная конверсия представляет собой безызлучательный переход с уровня $S_1$ в колебательное состояние возбужденного триплетного уровня $T_m$. Если $T_m \neq T_1$, то за счет внутренней конверсии молекула из $T_m$ переходит в первое возбужденное триплетное состояние $T_1$, причем избыток колебательной энергии передается близлежащим молекулам растворителя.

Возбужденное состояние $T_1$ может:

а) тушиться за счет интеркомбинационной конверсии в состояние $S_0$;

б) излучить энергию в процессе $T_1 - S_0$-фосфоресценции;

в) за счет термической активации превратиться снова в состояние $S_1$, что приводит к замедленной флуоресценции $E$-типа [21], которую Яблонский называл $\alpha$-процессом [22]; эта активация возможна при условии, что энергетическая щель $S_1 - T_1$ не слишком велика по сравнению с $kT$;

г) претерпеть триплет-триплетную ($T_1 + T_1$) аннигиляцию, в результате чего или происходит тушение ($S_0 + S_0$) [23], или возникает замедленная мономерная флуоресценция $P$-типа ($S_1 + S_0$) и эксимерная (D*) флуоресценция [24, 25].

Данная статья посвящена лишь нормальной (быстрой) флуоресценции, так что замедленная флуоресценция и фосфоресценция рассматриваться не будут.

Интеркомбинационная конверсия из синглетного в триплетное состояние запрещена по спину, и, подобно соответствующему переходу с излучением, она становится разрешенной благодаря спин-орбитальной связи или влиянию возмущающего действия парамагнитной молекулы. Вероятность запрещенного по спину перехода с излучением составляет примерно $10^{-6}$ от вероятности разрешенного по спину перехода с излучением. Каша [26] предположил, что отношение скоростей $S - T$-интеркомбинационной конверсии и $S - S$-внутренней конверсии между состояниями с одинаковыми разностями энергий имеет примерно то же самое значение. Оценка, которая получается отсюда для константы скорости интеркомбинационной конверсии, приводит к величине $k_{TM} \sim 10^7$ *сек*$^{-1}$ при $n \sim 4$.

Квантовый выход фосфоресценции $\varphi_P$ определяется как отношение числа фотонов, испущенных в процессе фосфоресценции, к числу молекул, попадающих в возбужденное состояние $S_1$, т. е. так же, как и квантовый выход флуоресценции $\varphi_M$. Было обнаружено [27], что для некоторых ароматических соединений в замороженных стеклообразных растворах при 77° К полный квантовый выход люминесценции $(\varphi_M + \varphi_P) \sim 1$; это указывает, что при таких условиях безызлучательные переходы из состояний $S_1$ и $T_1$ в состояние $S_0$ играют незначительную роль. В этих случаях

$$\frac{\varphi_P}{\varphi_M} = \frac{k_{TM}}{k_{FM}}, \tag{29}$$

что позволяет определить $k_{TM}$. Для ряда ароматических углеводородов $k_{TM}$ быстро уменьшается с ростом разности энергий уровней $S_1$ и $T_1$, т. е. с ростом $n$, колебательного квантового числа вибронного состояния $T_{1n}$, которое имеет ту же энергию, что и $S_{10}$. Это говорит о том, что $k_{TM}$, подобно скорости внутренней конверсии $k_{CM}$ (раздел III,А), зависит от интеграла перекрытия колебательных волновых функций $\langle \Phi_0 \mid \Phi_n \rangle$.

Для некоторых молекул, например для флуорена и дифенила, $k_{TM}$ имеет большие значения, хотя расстояние между уровнями $S_1$ и $T_1$ велико. Каша [27] предположил, что это вызвано наличием более высокого триплетного состояния $T_m$, которое расположено вблизи уровня $S_1$, так что $k_{TM}$ определяется разностью энергий $S_1$ и $T_m$. Теоретические расчеты [28] предсказывают, что для таких молекул состояния $^1L_b$ и $^3L_b$ $(T_2)$ будут почти вырожденными; в то же время $T_1 = {}^3L_a$. Возможно поэтому, что для молекул, у которых $S_1 = {}^1L_b$, эффективна интеркомбинационная конверсия $S_1 - T_2$ $(^3L_b)$.

Скорость интеркомбинационной конверсии увеличивается:

1) при введении атома с достаточно высоким атомным номером, что приводит к повышению роли спин-орбитальной связи (*влияние тяжелого атома*), или

2) при введении в систему парамагнитной молекулы (*парамагнитный эффект*).

Тяжелый атом может: а) либо входить непосредственно в молекулу в качестве заместителя, например иодонафталин (*внутреннее влияние тяжелого атома*), б) либо содержаться в молекуле растворителя, например иодистый этил (*внешнее влияние тяжелого атома*). Влияние тяжелого атома приводит к тому, что все синглет-триплетные переходы становятся более разрешенными: $S_1 - T_m$-интеркомбинационная конверсия, $T_1 - S_0$-фосфоресценция. $T_1 - S_0$-интеркомбинационная конверсия и $S_0 - T_m$-поглощение. Подобное же влияние на синглет-триплетные переходы оказывают кислород, окись азота и другие парамагнитные молекулы, находящиеся в растворе; по-видимому, этим и объясняется примесное тушение флуоресценции, которое вызывается этими молекулами (см. раздел III,В).

Константа скорости интеркомбинационной конверсии $k_{TM}$ состоит из двух компонент [29]:

$$k_{TM} = k^0_{TM} + k'_{TM} \exp(-W_{TM}/kT), \tag{30}$$

из не зависящей от температуры компоненты $k^0_{TM}$ и из зависящей от температуры компоненты, в которую входит частотный фактор $k'_{TM}$ и энергия активации $W_{TM}$. Величина $k^0_{TM}$ является истинной константой скорости интеркомбинационной конверсии в отсутствие внешних возмущений. Для некоторых молекул, например для пирена [30], $k^0_{TM} \sim 0$; для других молекул, например для 1,6-диметилнафталина [31], $k^0_{TM} \sim 2k_{FM}$, и замещение тяжелым атомом приводит к более высоким значениям $k^0_{TM}$. Компонента, зависящая от температуры, обусловлена возмущением за счет столкнове-

ний с молекулами растворителя, и ее величина зависит как от молекул растворенного вещества, так и от молекул растворителя.

Процессы тушения за счет внутренней конверсии ($k_{CM}$) и за счет интеркомбинационной конверсии ($k_{TM}$) не смешиваются лишь для очень немногих органических молекулярных систем. Чтобы отделить один процесс от другого, требуются одновременные измерения характеристик флуоресценции и квантового выхода триплетов, например фосфоресценции, замедленной флуоресценции, триплет-триплетного поглощения или электронного спинового резонанса. Обычно рассматривается лишь полная скорость внутреннего тушения

$$k_{IM} = k_{CM} + k_{TM}. \tag{31}$$

В отсутствие примесного или концентрационного тушения

$$q_M = \frac{k_{FM}}{k_{FM} + k_{IM}}, \tag{32}$$

$$\tau_M = \frac{1}{k_{FM} + k_{IM}}. \tag{33}$$

## В. Примесное тушение

Существуют три основных процесса, при которых энергия возбужденного состояния $S_1$ флуоресцирующей молекулы M может передаваться молекуле примеси Q и которые тем самым приводят к примесному тушению флуоресценции:

1) образование метастабильного комплекса, например с переносом заряда, из молекул M и Q (*статическое тушение*);

2) столкновение между возбужденной молекулой M* и молекулой Q (*динамическое тушение* или *тушение за счет столкновений*);

3) безызлучательная передача энергии, вызванная резонансным взаимодействием между молекулами M* и Q (*тушение за счет передачи энергии*).

Возбуждение комплекса (MQ) в процессе (1) или создание неустойчивого комплекса (MQ)*, возникающего в результате процесса (2), могут вызывать тушение возбужденного состояния $S_1$ несколькими способами:

а) внешним влиянием тяжелых атомов или влиянием парамагнитных атомов (см. раздел III,Б), которое облегчает интеркомбинационную конверсию в молекуле M*:

б) безызлучательными переходами комплекса (MQ)*, что приводит в некоторых случаях к образованию стабильной молекулы (MQ), например фотоокисление ароматических углеводородов;

в) безызлучательными переходами или переходами с излучением в молекуле Q*;

г) обменом заряда, что приводит к образованию свободного радикала.

Энергия, переданная от молекулы M* к молекуле Q в результате процесса (3), расходуется на переходы с излучением и (или) безызлучательные переходы молекулы Q.

Полная скорость примесного тушения равна $k_{QM}$ [Q], т. е. пропорциональна концентрации примеси [Q], где $k_{QM}$ — константа скорости примесного тушения. Присутствие примеси с концентрацией [Q] приводит к уменьшению величин $q_M$ и $\tau_M$, задаваемых формулами (32) и (33); они переходят в $q_{QM}$ и $\tau_{QM}$ соответственно:

$$q_{QM} = \frac{k_{FM}}{k_{FM} + k_{IM} + k_{QM}[Q]} = \frac{q_M}{1 + \tau_M k_{QM}[Q]}, \tag{34}$$

$$\tau_{QM} = \frac{1}{k_{FM} + k_{IM} + k_{QM}[Q]} = \frac{\tau_M}{1 + \tau_M k_{QM}[Q]}. \tag{35}$$

1. Тушение, обусловленное столкновениями. Этот процесс является диффузионным, т. е.

$$k_{QM} = \frac{4\pi N p (D_M + D_Q)(r_M + r_Q)}{1000}, \tag{36}$$

где $D_M$ и $D_Q$ — коэффициенты диффузии, $r_M$ и $r_Q$ — эффективные радиусы столкновений молекул M и Q соответственно, $p$ — вероятность того, что в результате столкновения происходит тушение. Если принять, что $D$ определяется формулой Стокса — Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \tag{37}$$

где $\eta$ — вязкость растворителя, и считать, что эффективный радиус столкновения равен радиусу молекулы, то (36) перейдет в

$$k_Q = \frac{2RTp}{3000\eta} \frac{(r_M + r_Q)^2}{r_M r_Q}. \tag{38}$$

В случае $r_M = r_Q$ эта формула сводится к выражению

$$k_Q = \frac{8RTp}{3000\eta}. \tag{39}$$

Молекулярная диффузия подробно рассмотрена в работах Веллера [32,33], Умбергера и Ла-Мера [34] и Вильямсона и Ла-Мера [35].

В работах [30,36] показано, что для некоторых растворителей в определенной области температур $T$ и вязкостей $\eta$ столкновения между возбужденными и невозбужденными молекулами пирена, приводящие к образованию эксимеров по формуле (7), хорошо описываются выражением (39) при $p = 1$. В циклогексановых растворах некоторых ароматических углеводородов отношение значений $k_{QM}$, соответствующих тушению кислородом и биацетилом, есть константа, равная $2{,}3 \pm 0{,}4$; это говорит о том, что для данных двух тушителей $p = 1$ [37]. Для разнообразных других примесных тушителей, например для металлоорганических соединений [38], $p < 1$.

Вейр [39] исследовал кислородное тушение перилена, антрацена и и 9,10-дихлорантрацена в одиннадцати различных растворителях и получил, что $k_{QM}$ обычно имеет более высокое значение, чем то, которое следует из формулы (39); это говорит о том, что коэффициент диффузии $D_Q$ для кислорода в несколько раз больше значения, которое получается из соотношения Стокса — Эйнштейна (37). При этом с ростом вязкости $k_{QM}$ уменьшается гораздо медленнее, чем $1/\eta$, что указывает на существование статического тушащего процесса, не зависящего от вязкости. Кроме того, во всех случаях величина $k_{QM}$ для кислородного тушения 9,10-дихлорантрацена меньше, чем для кислородного тушения двух незамещенных углеводородов. Отсюда следует, что для этого соединения $p < 1$ и что $p$ зависит как от природы молекулы Q, так и от природы молекулы M.

Примесное тушение кислородом представляет практический интерес, так как растворенный кислород присутствует во всех органических растворах, находящихся при комнатной температуре. Продувая через раствор струю азота, концентрацию свободного растворенного кислорода можно понизить настолько, чтобы стали возможными измерения нормальной флуоресценции. Для измерений замедленной флуоресценции или других исследований метастабильного триплетного состояния требуются более эффективные способы удаления кислорода, такие, как циклическая методика «замораживание — откачка — размораживание»[21].

2. Тушение, обусловленное передачей энергии. Для этого процесса [40]

$$k_{QM} = \frac{4\pi N (R_0)^3_{\text{эфф}}}{3000} \frac{2{,}05}{\tau_M}, \tag{40}$$

где $\tau_M$ — время жизни флуоресцентного состояния молекулы M в отсутствие молекул Q, а $(R_0)_{\text{эфф}}$ — эффективный критический радиус передачи, определяемый как среднее расстояние между молекулами M и Q, при котором вероятность передачи энергии к Q равна вероятности расходования энергии возбуждения молекулы M* другими способами.

В случае передачи энергии между стационарными молекулами $(R_0)_{\text{эфф}} = R_0$, где $R_0$ — теоретический радиус передачи [15, 41, 42], вычисляемый по формуле

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln 10 K^2}{128\pi^5 N n^4} \int_0^\infty \frac{F_M(\bar{\nu})\, \varepsilon(\bar{\nu})\, d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4}; \tag{41}$$

здесь $F_M(\bar{\nu})$ — нормированный условием (2) спектр флуоресценции молекулы M, $\varepsilon(\bar{\nu})$ — десятичный молярный коэффициент экстинкции молекулы Q, $n$ — показатель преломления, а $K^2$ — ориентационный множитель, который равен 2/3 для хаотически ориентированных молекул. Если $R_0 \ll \sqrt{\tau D}$, т. е. $R_0$ гораздо меньше характерного диффузионного расстояния $\sqrt{\tau D}$, где $D = D_M + D_Q$, то для некоторых систем оказывается [43, 44], что $(R_0)_{\text{эфф}} = R_0$. Если же $R_0 \sim \sqrt{\tau D}$, что может быть обусловлено ростом текучести $1/\eta$ [45] или времени $\tau$, то $R_0 < (R_0)_{\text{эфф}}$. Вейр [46] обнаружил несколько систем, для которых $(R_0)_{\text{эфф}} \sim 1{,}4R_0$. [Значения величины $(R_0)_{\text{эфф}}$ были получены им из формулы (40).]

Если $\sqrt{\tau D} > R_0$, то тушение, обусловленное передачей энергии, становится диффузионным процессом. Такое поведение характерно для алкилбензолов и алкилнафталинов, которые используются в качестве растворителей в жидких сцинтилляторных растворах [47] и которые активно передают свою энергию возбуждения флуоресцирующим растворенным веществам, таким, как *p*-терфенил. При этих условиях константа тушения, обусловленного передачей энергии, дается формулой [48–50]

$$k_Q = \frac{4\pi N D' \cdot 0{,}5 R_0}{1000} \left\{1 + \frac{R_0}{\sqrt{D'\tau}}\right\} = \frac{2\pi N D' R_0}{1000}, \tag{42}$$

где $D'$ — эффективный коэффициент диффузии. Эксперимент показывает, что $D' > D = D_M + D_Q$.

Чтобы объяснить этот факт, Вольтц и др. [49, 50] предположили, что, помимо броуновского диффузионного движения, имеет место миграция энергии возбуждения донора между молекулами растворителя с эффективным коэффициентом диффузии $\Lambda$, так что $D' = D + \Lambda$, где $\Lambda \sim D$. Предложенный первоначально механизм миграции, основанный в случае бензола на короткодействующем октуполь-октупольном взаимодействии, является, по-видимому, неверным, так как $k_Q$ и $D'$ не чувствительны к уменьшению концентрации донора. Более правдоподобный механизм миграции, связанный с образованием эксимеров и диссоциацией (7), был недавно предложен в работе Биркса и др. [51].

### Г. Перепоглощение флуоресценции

Перепоглощение, обусловленное перекрыванием спектров флуоресценции и поглощения, не меняет молекулярный процесс испускания. Однако оно все же конкурирует с высвечиванием излучения образца и изменяет наблюдаемое (аппаратурное) время жизни флуоресценции

и квантовую эффективность по сравнению с их истинными (молекулярными) значениями.

Рассмотрим флуоресцирующую систему с молекулярной квантовой эффективностью флуоресценции $q_M$ и временеи жизни $\tau_M$ и обозначим через $a$ вероятность перепоглощения испущенного фотона, так что $1 - a$ будет вероятностью высвечивания фотона. Испущенные фотоны, которые поглощаются, будут вновь испускаться с квантовой эффективностью $q_M$ и временем жизни $\tau_M$. Тогда аппаратурная квантовая эффективность $(q_M)_t$ высвечивания флуоресценции будет даваться выражением [52]

$$(q_M)_t = q_M (1-a) [1 + aq_M + a^2 q_M^2 + \ldots] = \frac{q_M (1-a)}{1-aq_M}. \quad (43)$$

Последовательные члены этого ряда соответствуют высвечиванию фотона после первого, второго и т. д. испусканий.

Из-за перепоглощения скорость уменьшения числа возбужденных молекул [M*]

$$-\frac{d[\mathrm{M}^*]}{dt} = (k_{FM} + k_{IM}) [\mathrm{M}^*] = \frac{[\mathrm{M}]^*}{\tau_M} \quad (44)$$

становится равной [52, 53]

$$-\frac{d[\mathrm{M}^*]}{dt} = \{(1-a) k_{FM} + k_{IM}\} [M^*] = \frac{[M^*]}{(\tau_M)_t}. \quad (45)$$

Это связано с тем, что $ak_{FM} [\mathrm{M}^*] dt$ возбужденных молекул не высвечивают. Аппаратурное время затухания флуоресценции равно

$$(\tau_M)_t = \frac{1}{(1-a) k_{FM} + k_{IM}} = \frac{\tau M}{1-aq_M}. \quad (46)$$

Константа перепоглощения $a$ зависит от степени перекрывания спектра поглощения $\varepsilon(\nu)$ со спектром флуоресценции $F_M(\nu)$, от концентрации $c$ и от толщины образца $x$, внутри которого происходит высвечивание флуоресцентных фотонов. Используя эти характеристики, можно записать

$$aq_M = \int_0^\infty F_M(\bar{\nu}) \{1 - 10^{-\varepsilon(\bar{\nu})cx}\} d\bar{\nu}. \quad (47)$$

Выше считалось, что $a$ — константа, не зависящая от точки, в которой испускается флуоресцентный фотон, и от направления его распространения. Это предположение оправдывается, когда первичная флуоресценция возникает в центре сферы, но если возбуждение происходит вблизи поверхности толстого образца, то $x$ (а значит, и $a$) зависит от того, испущен ли фотон по направлению к поверхности или от нее. Ситуация еще более усложняется для второго и всех последующих испусканий фотона. В работах Аграновича [54, 55], Будо [56, 57], Галанина и др. [58], Гамильтона [59], Килина и Розмана [60], Самсона [61] и других авторов проведен подробный математический анализ влияния перепоглощения на время жизни флуоресценции и другие характеристики различных систем.

Когда флуоресценция наблюдается «на отражение», т. е. от поверхности, возбуждаемой падающим на нее светом, влияние поглощения обычно оказывается меньшим, чем когда флуоресценция наблюдается при прохождении света через образец, так что первый метод является более предпочтительным. Величину $1 - a$ экспериментально можно определить из отношения площадей, ограниченных графиками нормированных аппаратурного и молекулярного спектров флуоресценции [53, 62]. Тем самым у нас имеется простой прямой метод, применимый при определенных условиях наблюдения, который дает возможность вносить поправки к измеряемым величинам, обусловленные перепоглощением.

## IV. ЭКСИМЕРЫ И КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ТУШЕНИЕ

В растворах многих ароматических углеводородов и их производных [1–5, 63] концентрационное тушение структурной полосы M*-флуоресценции сопровождается появлением бесструктурной полосы эксимерной (D*) флуоресценции, лежащей в более длинноволновой области и возникающей за счет процесса

$$M^* + M \rightleftarrows D^*. \tag{7}$$

Ниже мы будем рассматривать влияние этого процесса на характеристики M*- и D*-флуоресценции. При этом индексы $M$ и $D$ будут использоваться для того, чтобы различить два типа возбужденных центров.

Таблица I

Схема реакций образования эксимеров

| Процесс | Название процесса | Константа скорости, $сек^{-1}$ |
|---|---|---|
| $M + h\nu \rightarrow M^*$ | Возбуждение M | — |
| $M^* \rightarrow M + h\nu_M$ | Флуоресценция M* | $k_{FM}$ } $k_M$ |
| $M^* \rightarrow M$ | Внутреннее тушение M* | $k_{IM}$ } $k_M$ |
| $M^* + M \rightarrow D^*$ | Образование D* | $k_{DM}c$ |
| $D^* \rightarrow 2M + h\nu_D$ | Флуоресценция D* | $k_{FD}$ } $k_D$ |
| $D^* \rightarrow 2M$ | Внутреннее тушение D* | $k_{ID}$ } $k_D$ |
| $D^* \rightarrow M^* + M$ | Диссоциация D* | $k_{MD}$ |

В табл. I приведены различные процессы, происходящие в растворе вещества M с молярной концентрацией $c$ и соответствующие им константы скорости. При необходимости можно учесть и примесное тушение ($k_{QM}$ [Q] и $k_{QD}$ [Q]) M*- и D*-флуоресценции, что достигается путем простого расширения схемы реакций.

Введем величину

$$K_e = \frac{k_{DM}}{k_D + k_{MD}}. \tag{48}$$

Решение уравнений для скоростей [36] приводит для квантового выхода M*-флуоресценции к выражению

$$\varphi_M = \frac{k_{FM}}{k_M + k_D K_e c} \tag{49}$$

или

$$\varphi_M = \frac{q_M}{1 + (c/c_h)}, \tag{50}$$

где величина

$$\frac{1}{c_h} = \frac{k_D}{k_M} K_e \tag{51}$$

является константой концентрационного тушения Штерна — Вольмера.

Квантовый выход D*-флуоресценции $\varphi_D$ определяется как отношение полного числа фотонов, испущенных в процессе D*-флуоресценции, к полному числу возбужденных молекул M*:

$$\varphi_D = \frac{k_{FD} K_e c}{k_M + k_D K_e c} \tag{52}$$

или

$$\varphi_D = \frac{q_D}{1+(c_h/h)}, \tag{53}$$

где величина

$$q_D = \frac{k_{FD}}{k_D} \tag{54}$$

является квантовой эффективностью D*-флуоресценции, определяемой как предельное (максимальное) значение величины $\varphi_D$ при *бесконечной концентрации* [ср. с формулой (1)]. Из (49) и (52) имеем

$$\frac{\varphi_D}{\varphi_M} = \frac{k_{FD}}{k_{FM}} K_e c. \tag{55}$$

Аналогично времена жизни $\tau_M$ и $\tau_D$ M*- и D*-флуоресценции определяются при бесконечно малой и при бесконечно большой концентрациях соответственно:

$$\tau_M = \frac{1}{k_M}, \tag{56}$$

$$\tau_D = \frac{1}{k_D}. \tag{57}$$

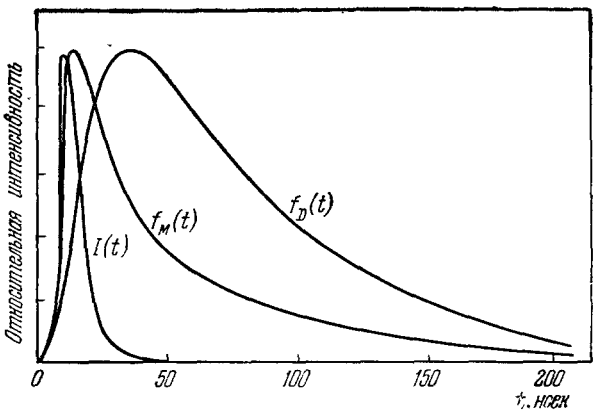


Рис. 1. Интенсивность мономерной флуоресценции $f_M(t)$ и эксимерной флуоресценции $f_D(t)$, возбуждаемой световым импульсом $I(t)$ (пирен в циклогексане при концентрации $5\cdot10^{-3}$ $M$).

Временные характеристики флуоресценции при концентрации $c$ являются более сложными, так как они зависят от $c$ и от всех констант скоростей (табл. I). Если молекулы M возбуждаются в момент времени $t=0$ световым импульсом, имеющим форму δ-функции, то высвечивание M*- и D*-флуоресценции происходит по закону [36]

$$i_M(t) \sim e^{-\lambda_1 t} + Ae^{-\lambda_2 t}, \tag{58}$$

$$i_D(t) \sim e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}, \tag{59}$$

где

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}[k_M + k_{DM}c + k_D + k_{MD} \pm \pm\sqrt{(k_D + k_{MD} - k_M - k_{DM}c)^2 + 4k_{MD}k_{DM}c}], \tag{60}$$

а

$$A = \frac{k_M + k_{DM}c - \lambda_1}{\lambda_2 - k_M - k_{DM}c}. \tag{61}$$

Наблюдаемые сигналы флуоресценции в растворе пирена в циклогексане при концентрации $5\cdot10^{-3}$ $M$ [36], иллюстрирующие поведение, которое описывается формулами (58) и (59), показаны на рис. 1. На рис. 2 показана концентрационная зависимость [36] параметров $\lambda_1$ и $\lambda_2$ для пирена в циклогексане при $T=293°$K. В соответствии с (56) и (57), при $c=0$ параметр $\lambda_1$ стремится к $k_M(=1/\tau_M)$, а при $c=\infty$ — к $k_D(=1/\tau_D)$.

В тех случаях, когда

$$k_{MD}k_{DM}c \gg k_M,\ k_D, \tag{62}$$

как, например, в алкилбензолах [64] и алкилнафталинах [31], временные характеристики флуоресценции сильно упрощаются. При этих условиях величина

$$\lambda_2 = k_{MD} + k_{DM}c \qquad (63)$$

является большой и функции (58) и (59) (если исключить область очень малых значений $t$) переходят в

$$i_M(t) \sim i_D(t) \sim e^{-\lambda_1 t}, \qquad (64)$$

где

$$\lambda_1 = \frac{k_M + k_D K_e c}{1 + K_e c} \qquad (65)$$

и

$$K_e = \frac{k_{DM}}{k_{MD}}. \qquad (66)$$

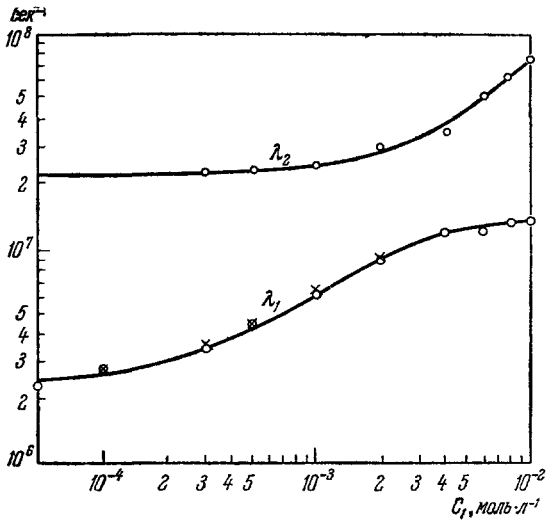


Рис. 2. Зависимость констант затухания $\lambda_1$ и $\lambda_2$ от концентрации $c$ (пирен в циклогексане при $T = 293°$ К).

Таким образом, M*-флуоресценция и D*-флуоресценция при заданной концентрации $c$ обладают одинаковым временем жизни

$$\tau_1 = \frac{1}{\lambda_1} = \frac{\tau_M + \tau_D (c/c_h)}{1 + (c/c_h)}. \qquad (67)$$

## V. ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕН ЖИЗНИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Для измерения времен жизни флуоресценции используются два основных метода. Первый из них, который предложил в 1926 г. Гавиола [65, 66], основан на фазовой и (или) модуляционной флуорометрии. При этом флуоресценция возбуждается непрерывным источником света, интенсивность которого модулируется высокой частотой, а затем фаза и (или) модуляция флуоресцентного излучения сравнивается с фазой и (или) модуляцией возбуждающего света.

Во втором методе, который можно назвать импульсной флуорометрией, флуоресценция возбуждается периодически чередующимися кратковременными импульсами света, непосредственно в промежутках между которыми и наблюдается ее затухание. При таком методе необходим импульсный источник света с задним фронтом импульсов, более коротким, чем время жизни флуоресценции, а также нужна малоинерционная система регистрации. Первые точные измерения подобного типа в наносекундной области (1 *нсек* = $10^{-9}$ *сек*) были выполнены в 1957 г. Броди [67].

### А. Фазовая и модуляционная флуорометрия

1. Теория. Рассмотрим флуоресцентную систему, которая возбуждается в момент времени $t = 0$ $\delta$-образным импульсом света единичной интенсивности. Введем характеристическую функцию флуоресценции системы $i(t)$ как функцию, определяющую интенсивность флуоресценции в последующие моменты времени $t$. Интенсивность флуоресценции пропорциональна интенсивности возбуждающего света.

Если интенсивность возбуждающего света описывается функцией $p(t)$, то интенсивность флуоресценции системы будет задаваться интегралом [36, 68]

$$f(t) = \int_{-\infty}^{t} p(t')\, i(t-t')\, dt' \tag{68}$$

или

$$f(t) = \int_{0}^{\infty} i(t'')\, p(t-t'')\, dt''. \tag{69}$$

В фазовом и модуляционном флуорометрах $p(t)$ является периодической функцией, которую можно разложить в ряд Фурье:

$$p(t) = c_0\{1 + \sum_j c_j \exp[i(\omega_j t + \varphi_j)]\}, \tag{70}$$

где $\omega_j$, $c_j$ и $\varphi_j$ — циклическая частота, относительная амплитуда и фаза $j$-й компоненты.

Для молекулярной флуоресценции со временем жизни $\tau (= 1/\lambda_n)$ характеристическая функция представляет собой простую экспоненту

$$i_n(t) = i_n \exp(-\lambda_n t). \tag{71}$$

Поэтому, как это следует из (69), интенсивность флуоресценции, возбуждаемой сигналом $p(t)$, который дается выражением (70), будет определяться функцией

$$f_n(t) = \frac{c_0 i_n}{\lambda_n}\left\{1 + \sum_j \left(\frac{\lambda_n}{\lambda_n + i\omega_j}\right) c_j \exp[i(\omega_j t + \varphi_j)]\right\}. \tag{72}$$

Таким образом, интенсивность флуоресценции представляется рядом Фурье, аналогичным ряду Фурье для $p(t)$, причем фазы и амплитуды различных частотных компонент функции $f_n(t)$ зависят только от фаз и амплитуд соответствующих частотных компонент функции $p(t)$ и от $i_n(t)$.

Относительные фаза и амплитуда $j$-й компоненты функций $f_n(t)$ и $p(t)$ даются выражениями

$$\mathbf{m}_{nj} = m_{nj} \exp(-i\theta_{nj}) = \frac{\lambda_n}{\lambda_n + i\omega_j}, \tag{73}$$

$$\theta_{nj} = \operatorname{arctg}(\omega_j/\lambda_n) = \operatorname{arctg}(\omega_j \tau), \tag{74}$$

$$m_{nj} = \frac{\lambda_n}{\sqrt{\lambda_n^2 + \omega_j^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega_j^2 \tau^2}} = \cos\theta_{nj}. \tag{75}$$

Соотношение (74) является основой фазовой флуорометрии. Время жизни флуоресценции $\tau$ определяется по разности фаз $\theta_{nj}$ между компонентами флуоресценции и возбуждающего света с циклической частотой $\omega_j$, причем обычно выбирается основная частота $\omega_1$.

Соотношение (75) является основой модуляционной флуорометрии. Время жизни $\tau$ определяется по отношению $m_{nj}$ амплитуд модуляции флуоресценции и возбуждающего света, соответствующих компонентам с определенной циклической частотой.

Соотношения (73) — (75) применимы только к системам с экспоненциальными характеристическими функциями флуоресценции (71). В общем случае, когда функция $i(t)$ неизвестна, параметры $\theta_{nj}$ и $m_{nj}$, взятые по отдельности, особой ценности не представляют.

Однако фазово-модуляционный флуорометр, регистрирующий как $\theta_{nj}$, так и $m_{nj}$, можно использовать также для анализа более сложных характеристических функций флуоресценции, например таких, которые свойственны системам с образованием эксимеров [36].

Для D*-флуоресценции характеристическая функция имеет вид

$$i_D(t) = i_D(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}). \tag{59a}$$

Из (69) следует, что в этом случае интенсивность флуоресценции, возбуждаемой сигналом $p(t)$ (70), будет равна

$$f_D(t) = \frac{c_0 i_D(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_1 \lambda_2}\left[1 + \sum_j \frac{\lambda_1\lambda_2}{(\lambda_1 + i\omega_j)(\lambda_2 + i\omega_j)} c_j \exp[i(\omega_j t + \varphi_j)]\right]. \tag{76}$$

Относительные фаза и амплитуда $j$-й компоненты функций $f_D(t)$ и $p(t)$ даются выражениями

$$\mathbf{m}_{Dj} = m_{Dj}\exp(-i\theta_{Dj}) = \mathbf{m}_{1j}\mathbf{m}_{2j}, \tag{77}$$

$$\theta_{Dj} = \theta_{1j} + \theta_{2j}, \tag{78}$$

$$m_{Dj} = m_{1j} m_{2j}, \tag{79}$$

где величины, входящие в правую часть, определяются формулами (73)—(75) при $n=1$ и $n=2$ соответственно. Таким образом, $\lambda_1$ и $\lambda_2$ можно определить, измеряя $\theta_{Dj}$ и $m_{Dj}$.

Для M*-флуоресценции характеристическая функция имеет вид

$$i_M(t) = i_M(e^{-\lambda_1 t} + Ae^{-\lambda_2 t}), \tag{58a}$$

и интенсивность флуоресценции, возбуждаемой сигналом $p(t)$, будет даваться выражением

$$f_M(t) = c_0 i_M\left[\frac{1}{\lambda_1} + \frac{A}{\lambda_2} + \sum_j c_j\left(\frac{1}{\lambda_1 + i\omega_j} + \frac{A}{\lambda_2 + i\omega_j}\right)\exp[i(\omega_j t + \varphi_j)]\right]. \tag{80}$$

Относительные фаза и амплитуда $j$-й компоненты этой функции и функции $p(t)$ равны

$$\mathbf{m}_{Mj} = m_{Mj}\exp(-i\theta_{Mj}) = \frac{(\mathbf{m}_{1j}/\lambda_1) + (A\mathbf{m}_{2j}/\lambda_2)}{(1/\lambda_1) + (1/\lambda_2)}, \tag{81}$$

где величины $m_{1j}$ и $m_{2j}$ даются формулой (73) с $n = 1$ и $n = 2$ соответственно. Измерений $m_{Mj}$ и $\theta_{Mj}$ недостаточно для вычисления трех неизвестных параметров $\lambda_1$, $\lambda_2$ и $A$. Если, однако, для одного и того же раствора измерены $m_{Dj}$, $\theta_{Dj}$, $m_{Mj}$ и $\theta_{Mj}$, то мы будем иметь четыре величины для определения всего лишь трех неизвестных параметров, так что можно будет проверить согласованность различных измерений.

2. Фазовые флуорометры. Типичная установка для измерения разностей фаз изображена схематически на рис. 3.

Фазовый детектор формирует сигнал, который зависит от разности фаз двух входных сигналов. Один из них, опорный, выбирается так, чтобы он обладал фиксированным сдвигом фазы по отношению к возбуждающему свету. Второй сигнал, сигнал сравнения, является либо флуоресценцией образца, либо светом от рассеивателя, который стоит непосредственно после источника возбуждения. В первых экспериментах временная шкала задавалась переменной задержкой, которую с равным успехом можно ввести как в канал сравнения, так и в канал образца. Первоначально переменные задержки осуществлялись путем регулировки длины оптического пути светового сигнала, но впоследствии, с развитием электронной техники, они были заменены электрическими линиями задержки. При использовании подобных установок время жизни флуоресценции образца изме-

ряется по тем изменениям в переменной задержке, которые требуются для того, чтобы обеспечить постоянство разности фаз между опорным сигналом и сигналом образца.

3. Модуляция света ячейками Керра и Покельса. В самых первых измерениях затухания в качестве оптического затвора

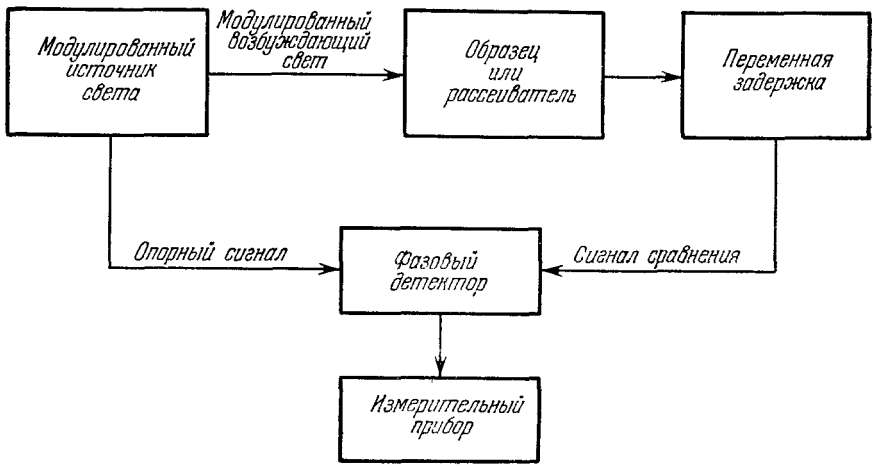


Рис. 3. Схема фазового флуорометра.

применяли ячейку Керра, пытаясь наблюдать затухание излучения непосредственно [69-72]. Однако эти эксперименты подверглись критике [73], и

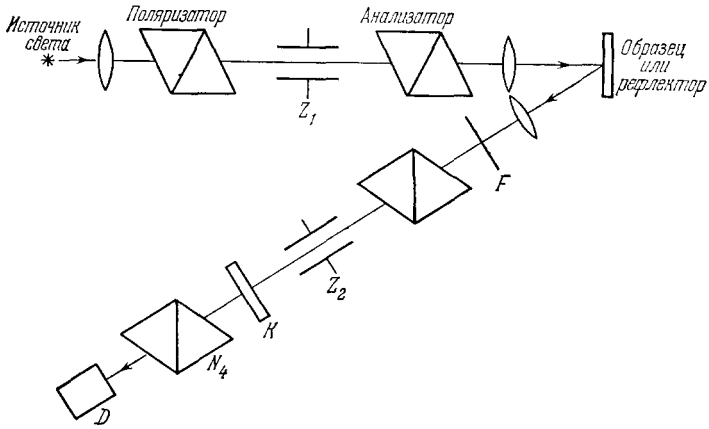


Рис. 4. Флуорометр Гавиолы [65,66,74], в котором для модуляции света используются ячейки Керра.

первый надежный фазовый флуорометр был сконструирован в 1926 г. Гавиолой [65, 66, 74].

В его установке модуляция света от источника достигалась за счет того, что линейно поляризованный свет проходил через ячейку Керра, а затем через анализатор. Интенсивность света, прошедшего через такую систему, зависит только от напряжения, приложенного к ячейке Керра.

В действительности используются две ячейки Керра, питаемые от одного и того же источника напряжения. При таком способе (рис. 4) ячейка Керра $Z_2$ действует в качестве фазового детектора, так как амплитуда сигнала, поступающего на детектор $D$, зависит от разности фаз

напряжения, приложенного к $Z_2$, и модулированного света, проходящего через эту ячейку.

При анализе сигнала флуоресценции добавляется фильтр $F$, который поглощает весь возбуждающий свет, рассеянный образцом. Реальная установка содержит еще анализатор $N_4$, который поворачивается до тех пор, пока две компоненты поляризованного света (получающиеся в результате расщепления пучка пластиной кальцита $K$) не сравняются по интенсивности. Углы поворота анализатора $N_4$ калибруются по известному времени задержки, возникающей за счет замены образца системой зеркал, которая позволяет изменять длину оптического пути на несколько метров.

Гавиола предположил, что наблюдаемое время запаздывания между флуоресценцией и возбуждающим светом дает непосредственно время жизни флуоресценции $\tau$. Если для всех существенных гармоник возбуждающего света $\omega_j\tau \ll 1$, то соотношения (74) и (75) переходят в

$$\theta_{nj} \approx \omega_j\tau, \tag{82}$$

$$m_{nj} \approx 1. \tag{83}$$

Относительные амплитуды гармоник не изменяются, но каждая из них запаздывает во времени на величину $t_d$, где

$$t_d = \frac{\theta_{nj}}{\omega_{nj}} = \tau. \tag{84}$$

Таким образом, как предположил Гавиола [74], эффект сводится к задержке всего сигнала в целом на время $\tau$. Так как форма сигнала возбуждающего света неизвестна, следует подбирать такие условия, при которых было бы справедливо приближение (82) и (83).

Первоначальная идея Гавиолы получила дальнейшее развитие [76–79], но все же применимость его установки ограничена свойствами ячейки Керра. Соответствующие вещества с большими значениями постоянной Керра (например, нитробензол), из которых изготавливают ячейки, ограничивают возбуждение и регистрацию видимой областью, так как в ультрафиолете большинство подобных веществ обладает сильным поглощением. Кроме того, возникают трудности, связанные с нагреванием жидкости в ячейке и с зависимостью постоянной Керра от длины волны.

Поэтому были предложены другие методы модуляции света. Душинский [81–83] и Брюнингауз [80] пытались воспользоваться для этого вращением плоскости поляризации в кварце, величина которого зависит от приложенного напряжения. Оказалось, однако, что соответствующие интенсивности слишком малы, и работать с ними весьма затруднительно.

Усовершенствованные варианты электрооптических модуляторов были разработаны на основе эффекта Покельса [84, 85], который является линейным электрооптическим эффектом, свойственным одноосным кристаллам класса $\bar{4}2m$ тетрагональной системы и классов $\bar{4}3m$ и 23 кубической системы. Модуляторы света, в которых используются кристаллы типа $XH_2PO_4$, например $KH_2PO_4$, $KD_2PO_4$ и $NH_4H_2PO_4$, в настоящее время имеются в продаже. В работе [86] описан фазовый флуорометр с высокими техническими показателями, собранный из выпускаемых промышленностью элементов, в котором применяется модулятор указанного типа. Максимальное разрешение по времени, даваемое такой установкой, составляет $2 \cdot 10^{-11}$ *сек*.

4. Ультразвуковая дифракционная решетка. В 1934 г. Каролус и независимо Мандельштам, Ландсберг и Папалекси предложили использовать для модуляции светового пучка явление, откры-

тое Дебаем и Сирсом [87]. В жидкости, например в воде, можно сравнительно просто создать систему стоячих ультразвуковых волн. Поскольку образование волн приводит к изменениям в показателе преломления, а длина стоячей волны по порядку равна $10^{-4}$ *см*, то при возбуждении такой жидкости светом с частотой примерно в $10^7$ *Мгц* она будет вести себя подобно оптической дифракционной решетке. При этом модулированный сигнал наблюдается в нулевом или в каком-то высшем порядке. Возможность такого рода модуляции экспериментально была продемонстрирована Марксом [88-91] и независимо Тумерманом и Шимановским [92, 93].

Во флуорометре Маркса (рис. 5) периодический процесс образования и разрушения структуры из стоячих волн в жидкости происходит между

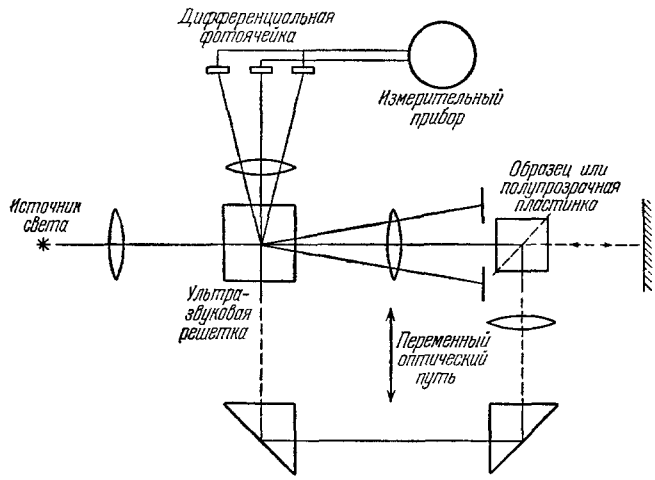


Рис. 5. Флуорометр Маркса [88-91], в котором для модуляции света используется ультразвуковая дифракционная решетка.

кварцевым кристаллическим вибратором и подвижной отражающей металлической пластиной. Из дифракционного изображения модулированного света выделяется лишь нулевой порядок. Поскольку выбор жидкости, заполняющей ячейку, не играет существенной роли, можно использовать вещества, прозрачные в ультрафиолетовой области (например, воду). Возбуждаемый таким способом сигнал флуоресценции распространяется вдоль оптического пути, длину которого можно варьировать, а затем возвращаться в ячейку со стоячими волнами под прямым углом к пучку возбуждающего света (см. рис. 5). Характер распределения света между нулевым и высшими порядками регистрируется дифференциальной фотоячейкой и гальванометром; при этом наблюдаемое распределение определяется сдвигом фазы флуоресценции по отношению к фазе возбуждающего света. Процесс измерения заключается в том, что с помощью гальванометра снимаются кривые, соответствующие флуоресценции и возбуждающему свету, которые сравниваются затем при различных значениях длины оптического пути. Разработанный позднее вариант этой методики состоит в фотографировании развивающейся в ячейке волновой картины против фона флуоресцентного излучения и в измерении смещения ее кромки.

Тумерман и Шимановский [93] в качестве решетки из стоячих волн с успехом использовали параллелепипед кварца. Точная настройка управляющего напряжения, согласованного с определенной модой колебаний кристалла, приводит к устойчивой однородной структуре из стоячих

волн с высокой глубиной модуляции (около 80%). Измерительная аппаратура аналогична той, которая использовалась Марксом. В последней работе Тумермана обсуждаются результаты, полученные на этой установке, и впервые рассматривается подробная теория флуорометров и описываются общие принципы их устройства.

В работах [94-96] описаны установки, аналогичные установке Маркса, в которых для улучшения разрешения по времени используется модуляция более высокими частотами. Получаемые при этом характерные разрешения лежат в области от $0{,}3 \cdot 10^{-9}$ до $0{,}1 \cdot 10^{-9}$ *сек*.

5. Регистрация фотоумножителем. Развитие флуорометрической аппаратуры связано главным образом с применением фотоумножительных трубок, которые обладают большими преимуществами. Фотоумножители способны превращать слабые световые сигналы в легко регистрируемые электрические сигналы, обладая при этом удовлетворительной характеристикой в области высоких частот. С током на выходе фотоумножителя работать гораздо проще, чем со световым сигналом. Настроечные фильтры дают возможность выделить определенные гармоники сигнала, для которых будут справедливы соотношения (74) и (75). И наконец, что наиболее существенно, применение электрических устройств, чувствительных к изменению фазы, позволяет существенно упростить всю методику измерений.

Впервые подобный флуорометр был описан Либсоном [97-101]. В этом флуорометре имеются два фотоумножителя, один из которых используется для непрерывного наблюдения за возбуждающим светом и для создания опорного сигнала, а другой — для наблюдения света от образца. Сигналы через резонансные усилители подаются на пластины электроннолучевой трубки, которая играет роль фазового детектора. Переменная задержка, осуществляемая линией задержки переменной длины, регулируется в канале опорного сигнала до тех пор, пока фигура Лиссажу на экране осциллографа не превратится в прямую линию. Возбуждающий свет модулируется кварцевым кристаллом [93].

В 1953 г. были созданы еще три установки, заметно различающиеся по своей конструкции [52, 102, 103].

К флуорометру Либсона наиболее близка установка Бейли и Роллефсона [102], которая впоследствии была усовершенствована и использовалась многими другими исследователями, работающими в данной области [46, 104-106].

Эта установка схематически изображена на рис. 6. В ней также имеются два фотоумножителя и переменная линия задержки (резистивно-емкостного типа) в каждом канале.

Линия задержки в канале опорного сигнала собирается из точно калиброванных элементов; другую же линию задержки калибровать нет необходимости, так как она используется лишь для того, чтобы свести к нулю разность фаз, возникающую при прохождении возбуждающего света через канал образца. Выходные сигналы с двух линий задержки поступают на сбалансированный вход узкополосного радиоприемного устройства, которое настроено на основную частоту модуляции возбуждающего света. Если два сигнала имеют одинаковые амплитуды и находятся в фазе, то мощность на выходе смесителя равна нулю. Регулировка амплитуды сигнала осуществляется с помощью переменной аппертуры оптической системы. Резонансное усиление перед смешиванием сигналов не применяется, поскольку фазовая характеристика настроенного в резонанс контура весьма чувствительна по отношению к малым изменениям аплитудных значений компонент сигнала, близких к резонансной частоте. Оптическая система флуорометра тщательно отлажена, и оценки показывают, что с его помо-

щью можно получить максимальное разрешение, равное примерно $2 \cdot 10^{-10}$ *сек*.

Биркс и Литтл [53] и Шмиллен [103] предложили два других типа флуорометров. Их главной особенностью является то, что в качестве опорного

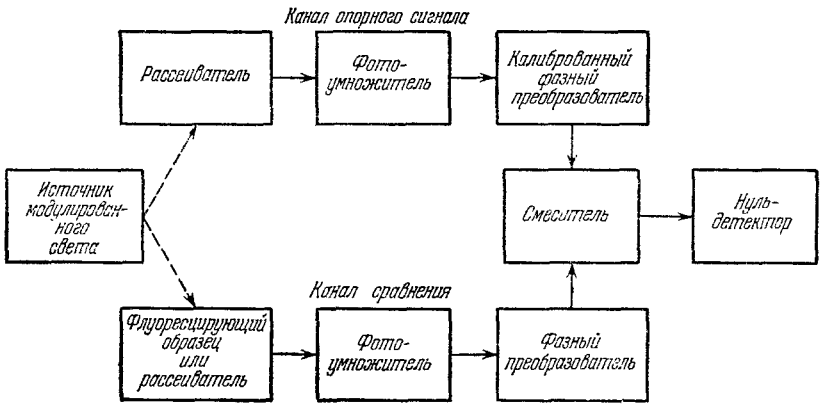


**Рис. 6. Флуорометр Бейли и Роллефсона [102].**

сигнала используется прямо электрический сигнал, который осуществляет модуляцию возбуждающего света. Благодаря этому достаточно лишь одного фотоумножителя. Такая методика, как и методика Маркса [90] и Гавиолы [65], предполагает равенство фазовых сдвигов между различными компонентами сигнала возбуждения и флуоресценции.

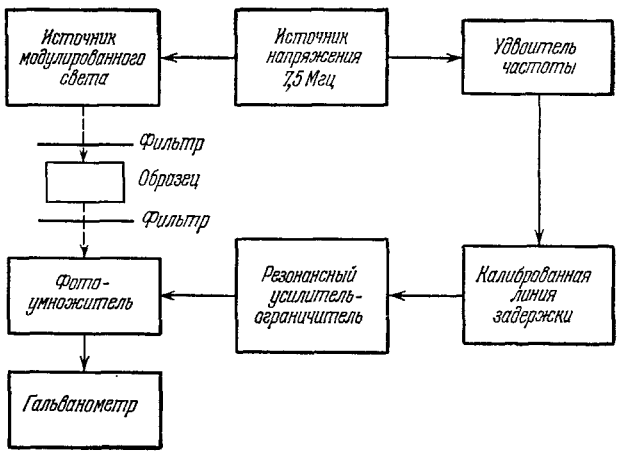


Рис. 7. Флуорометр Биркса и Литтла [53], в котором используется прямая высокочастотная модуляция разрядной лампы.

Установка Биркса и Литтла изображена схематически на рис. 7. Ее отличительной чертой является то, что модулированный свет получается путем высокочастотной модуляции самой разрядной лампы. Ранее Фрей показал [107], что глубина модуляции света, испускаемого таким разрядом, зависит от применяемой частоты и от давления газа в трубке. Оказалось, что источник модулированного света, примененный Бирксом и Литтлом, удовлетворяет всем необходимым требованиям; при этом глубина модуляции достигает значений вплоть до 60%.

Фотоумножитель в качестве фазового детектора используется следующим образом. Опорный сигнал, снимаемый с источника питания разрядной трубки, проходит через удвоитель частоты, калиброванную электрическую линию задержки (т. е. фазный преобразователь) и резонансный усилитель — ограничитель, а затем поступает на первый динод фотоумножителя. Опорный сигнал модулирует характеристику фотоумножителя таким образом, что средний ток на его выходе, измеряемый гальванометром, будет зависеть от разности фаз опорного сигнала и сигнала флуоресценции, усиливаемого фотоумножителем. Ограничение в усилителе играет существенную роль, поскольку оно гарантирует независимость амплитуды сигнала сравнения (а значит, и чувствительности фотоумножителя) от амплитуды сигнала, снимаемого с линии переменной задержки.

Еще одна особенность установки заключается в том, что ее можно использовать также для сравнения глубины модуляции флуоресценции с глубиной модуляции возбуждающего света. Это достигается тем, что для каждого сигнала в течение полного цикла фазного преобразователя

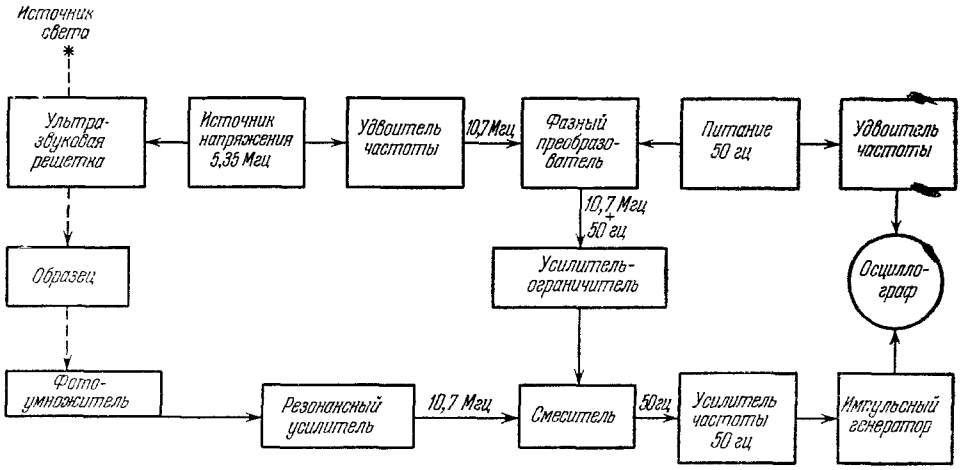


Рис. 8. Флуорометр Шмиллена [103].

регистрируется амплитуда вариации показаний измерительного прибора и их среднее значение. Измеряемый таким путем коэффициент модуляции ($m_n = \cos \theta_n$) дает возможность определить независимым способом время жизни, которое можно сравнить с временем жизни, полученным по сдвигу фазы.

Для измерения времен жизни флуоресценции большого числа чистых и смешанных соединений [108–116] применялся фазовый флуорометр Шмиллена [103] или его различные модификации.

Свет от источника модулируется с помощью ультразвуковой дифракционной решетки, а опорный сигнал, как и в установке Биркса — Литтла, снимается с источника питающего напряжения, проходит через цепочку удвоитель частоты — фазный преобразователь — усилитель-ограничитель и поступает на фазовый детектор (рис. 8). Роль фазового детектора играет усилитель, коэффициент усиления которого модулируется опорным сигналом, причем сигнал на него с выхода фотоумножителя подается через резонансный усилитель.

Установка сконструирована таким образом, что разность фаз между опорным сигналом и сигналом от образца измеряется непосредственно на экране осциллографа. Это достигается путем плавной перестройки фаз-

ного преобразователя, в результате которой фаза опорного сигнала совершает один полный цикл изменения с частотой 50 *гц*. Таким образом, выходной сигнал со смесителя будет также меняться с частотой 50 *гц*, причем амплитуда этого изменения определяется соотношением фаз опорного сигнала и сигнала образца. Генератор круговой развертки формирует импульс с амплитудой, зависящей от разности фаз этих сигналов, который и подается на экран осциллографа.

В литературе описана конструкция и применение множества других фазовых флуорометров [117–135], но все они используют, по существу, те же основные принципы, что и флуорометры, рассмотренные выше.

Подробный обзор флуорометров вплоть до 1956 г. содержится в работе [136]. В ней рассматриваются различные варианты этих установок, включая возбуждение сцинтиллирующих веществ посредством модулированного электронного пучка, который тем самым и является источником возбуждения модулированной флуоресценции [60, 137, 138].

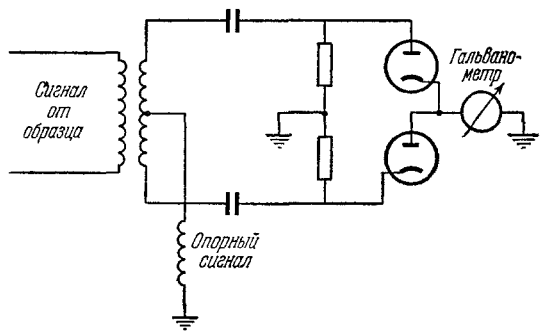


Рис. 9. Схема фазового детектора, который использовал Венетта [106].

Для измерения времени жизни флуоресценции от малых биологических образцов недавно был создан новый флуорометр [106], в котором эти образцы рассматриваются через микроскоп. В качестве фазового детектора используется довольно простая, но чувствительная схема. Сигнал от образца индуктивно связан со вторичной обмоткой трансформатора (рис. 9), а опорный сигнал подается на центральный вывод этой обмотки. Если опорный сигнал и сигнал от образца сдвинуты по фазе на 90°, то измерительный прибор, стоящий на выходе симметричного диодного выпрямителя, будет показывать нуль. Этот факт не зависит от отношения амплитуд опорного сигнала и сигнала образца, а также от присутствия в сигнале образца различных составляющих шумовых помех.

6. Модуляционная флуорометрия. В то время как фазовые флуорометры получили широкое развитие, эквивалентная методика модуляционной флуорометрии почти не привлекла внимания.

Хотя Биркс и Литтл [53] и описали модуляционные измерения (находящиеся в хорошем согласии с фазовыми измерениями), их установка использовалась в основном в качестве фазового флуорометра.

Первый модуляционный флуорометр сконструировал Гамильтон, доказав, что эта установка вполне пригодна для измерения малых времен жизни [59, 139, 140]. Источником модулированного света служит разрядная трубка типа той, которая применялась Бирксом и Литтлом, а для разделения постоянной и переменной составляющих сигнала от образца используется фотоумножитель (рис. 10). Никакого опорного сигнала не нужно. Определенная частотная компонента сигнала выделяется с помощью узкополосного резонансного усилителя и детектора. Регулировка ее амплитуды осуществляется переменной апертурой (ослабителем света), входящей в оптическую систему.

Когда амплитуды переменных составляющих флуоресценции и света, проходящего через контрольные образцы, станут равными, гальванометр будет показывать прямо значения постоянных составляющих. Тогда коэф-

фициент модуляции ($m_n$) можно будет определить по их отношению для контрольного сигнала и сигнала флуоресценции. Для этого метода не обязательно, чтобы характеристика детектора была линейной,— достаточно линейности гальванометра. Точность измерений оказывается примерно такой же, как и для современных фазовых флуорометров, с разрешением по времени около $10^{-10}$ *сек.*

7. Модуляционно-фазовый флуорометр. Биркс и Дайсон [141, 142] описали универсальную установку, которая дает возможность измерять как фазу, так и модуляцию флуоресценции. На этом флуорометре можно измерить время жизни флуоресценции двумя независимыми

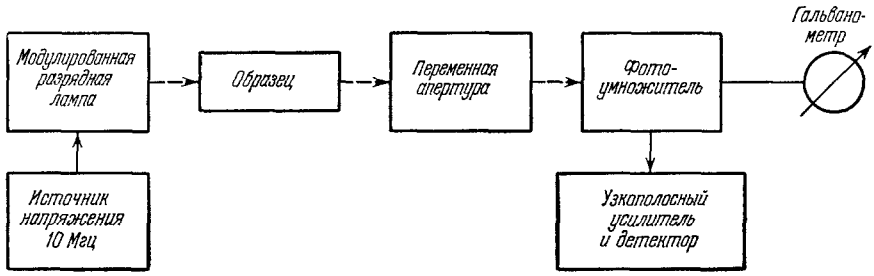


Рис. 10. Модуляционный флуорометр Гамильтона [59].

способами, используя соотношения (74) и (75). Если затухание следует простому экспоненциальному закону (3), то оба полученных значения должны совпадать. Это дает удобный критерий, позволяющий судить о форме затухания, не прибегая к другим экспериментам. Установка

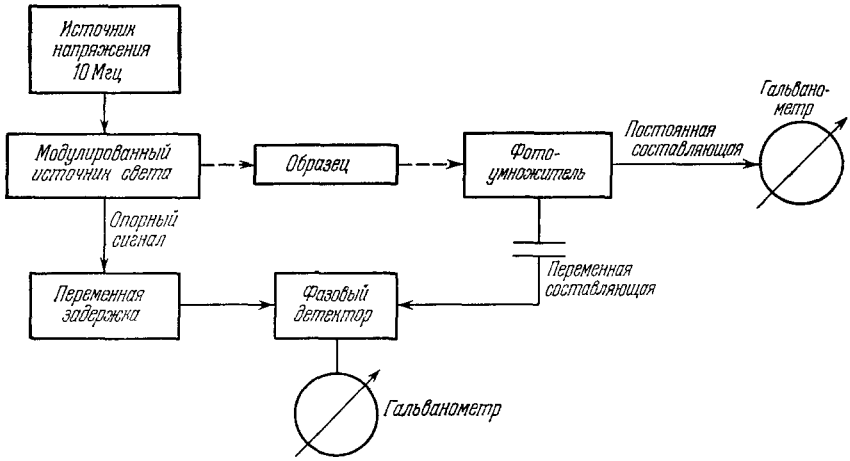


Рис. 11. Модуляционно-фазовый флуорометр Дайсона [142].

использовалась также для анализа более сложных характеристических функций флуоресценции (58), (59), связанной с образованием эксимеров [36, 143] (см. раздел V,A,1).

Флуорометр схематически изображен на рис. 11. Водородная лампа, модулированная частотой 10 *Мгц*, служит источником возбуждающего света и создает электрический опорный сигнал. Образцы помещаются в сферические кюветы, и излучение наблюдается под углом 90° к направлению возбуждения, чтобы сделать минимальным влияние рассеянного света. Значение постоянной составляющей сигнала считывается с гальва-

нометра, подключенного непосредственно к аноду фотоумножителя. Переменная составляющая через фильтр подается на первичную катушку резонансного усилителя, настроенного на частоту 10 *Мгц*. Опорный сигнал подается на центральный вывод вторичной катушки трансформатора, и фазы сравниваются с помощью схемы, очень напоминающей схему Венетты [106] (см. рис. 9).

Фазовое детектирование схемы такого рода допускает следующее удобное описание [141, 142]. Если опорный сигнал на центральном выводе трансформатора равен **Q** (вектору, определяющему фазу и амплитуду напряжения), а напряжение, индуцированное на вторичной обмотке сигналом образца, поступающим на первичную обмотку, равно **S**, то напряжениям на концах вторичной обмотки будут соответствовать векторы $\mathbf{Q} + \frac{1}{2}\mathbf{S}$ и $\mathbf{Q} - \frac{1}{2}\mathbf{S}$. После выпрямления (см. рис. 9) эти сигналы дают постоянный ток, пропорциональный $|\mathbf{Q} + \frac{1}{2}\mathbf{S}| - |\mathbf{Q} - \frac{1}{2}\mathbf{S}|$ (рис. 12), который проходит через гальванометр переменного тока.

Величина $|\mathbf{Q}|$ выбирается таким образом, чтобы она была гораздо больше величины $|\mathbf{S}|$, благодаря чему ток через гальванометр приближенно будет пропорционален $|\mathbf{S}| \cos\theta$, где $\theta$ — разность фаз между **Q** и **S**. При изменении $\theta$, осуществляемом линией переменной задержки, выходной ток будет осциллировать по чисто синусоидальному закону с амплитудой, пропорциональной $|\mathbf{S}|$ и не зависящей ни от **Q**, ни от компонент шумовых помех, присутствующих в сигнале.

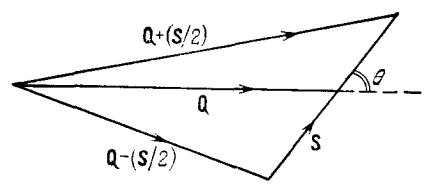

Рис. 12. Векторная диаграмма фазового детектирования сигнала S.

Разрешение установки составляет примерно $0{,}1 \cdot 10^{-9}$ *сек* при точности $\pm 2\%$. Для систем с простым экспоненциальным законом затухания фазовые и модуляционные измерения дают в пределах экспериментальных ошибок одни и те же результаты.

8. Область применимости. Фазовый и модуляционный флуорометры в том виде, как они были описаны, имеют область применимости, ограниченную тем, что с их помощью можно анализировать лишь системы с характеристической функцией флуоресценции простого экспоненциального вида (3). Модуляционно-фазовый флуорометр можно использовать для анализа систем, характеристическая функция флуоресценции которых равна сумме или разности двух затухающих экспонент (раздел V,A,1). В принципе можно воспользоваться некоторым набором возбуждающих частот $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_j$ с тем, чтобы разности фаз на различных частотах определяли преобразование Фурье неизвестной характеристической функции флуоресценции. Флуорометры, работающие на нескольких частотах, были сконструированы [86, 113, 127, 144], но для анализа сложных систем они не использовались. Тем не менее, измеряя разность фаз или коэффициент модуляции на двух или большем количестве частот, мы получаем полезный способ проверки экспоненциальности закона затухания с помощью соотношений (74) и (75). Он эквивалентен способу проверки, основанному на одновременном измерении фазы и модуляции.

В фазовой флуорометрии имеется несколько потенциальных источников ошибок, на которые необходимо вводить соответствующие поправки. Фаза сигнала с фотоумножителя зависит от освещенной площади фотокатода, а также сильно зависит от стабильности приложенного потенциала.

Фазовые измерения флуоресценции особенно чувствительны к наличию рассеянного света, который уменьшает наблюдаемое время жизни флуоресценции. Линии в спектре испускания разрядной лампы могут различаться по фазе, благодаря чему возможны ошибки при сравнении флуоресценции образца, поглощающего в какой-то одной спектральной области, с немонохроматическим светом, рассеиваемым эталонным образцом. Дайсон [142] исследовал этот эффект для разрядных ламп, наполненных азотом, двуокисью углерода, водородом и светильным газом. Он обнаружил, что спектральные изменения фазы и модуляции минимальны при использовании водорода. Вопросы, связанные с точностью измерений и источниками ошибок фазовых флуорометров, рассматривались в работах [86, 136, 141, 142].

## Б. Импульсная флуорометрия

В первых экспериментах, посвященных прямому наблюдению затухания флуоресценции в наносекундной области, для возбуждения использовались электронные импульсы или импульсы рентгеновских лучей [145], что было связано с трудностью формирования интенсивных световых импульсов короткой длительности. Ситуация изменилась после работы Малмберга [146], показавшего, что световой импульс длительностью в несколько наносекунд можно получить, возбуждая разряд между двумя близкими электродами, которые помещены в водород, находящийся под давлением примерно 5 *см* рт. ст. Для прямых измерений времен жизни флуоресценции эту разрядную лампу первым использовал Броди [67], который исследовал с ее помощью некоторые хлорофиллы.

1. Теория. Характеристическая функция флуоресценции системы $i(t)$ определяется как интенсивность флуоресценции, возбуждаемой в момент времени $t = 0$ $\delta$-образным импульсом света. Вид этой функции изменяет аппаратурная характеристическая функция $I(t)$, через которую наблюдаемая интенсивность флуоресценции в момент времени $t$ выражается в виде интеграла

$$f(t) = \int_0^t I(t')\, i(t-t')\, dt'. \tag{85}$$

Функция $I(t)$ определяется как частотной характеристикой регистрирующей системы, так и формой светового импульса, используемого для возбуждения флуоресценции. Вид функции $I(t)$ экспериментально можно определить, наблюдая этот световой импульс при тех же условиях, которые используются при определении вида функции $f(t)$.

Никакого удобного аналитического метода, который позволял бы находить функцию $i(t)$ по экспериментально измеряемым функциям $f(t)$ и $I(t)$, оказывается, не существует. На практике подбирают пробные функции $i(t)$ (обычно экспоненциального вида), по которым, зная $I(t)$, восстанавливают пробные функции $f(t)$, или применяя при этом численное интегрирование [143, 147], или пользуясь программой для электронной вычислительной машины [145].

Если характеристической функцией флуоресценции является экспонента, то для экспериментального определения времени жизни флуоресценции можно воспользоваться «методом моментов» [67]. Будем считать, что все три функции $f(t)$, $I(t)$ и $i(t)$ нормированы, например

$$\int_0^\infty f(t)\, dt = 1.$$

Введем для каждой из этих функций первый момент ($M_{1f}$) и второй момент ($M_{2f}$):

$$M_{1f} = \int_0^\infty t f(t)\, dt,$$
$$M_{2f} = \int_0^\infty t^2 f(t)\, dt. \tag{86}$$

Для каждой функции определим центральный момент второго порядка:

$$\sigma_f^2 = \int_0^\infty (t - M_{1f})^2 f(t)\, dt, \tag{87}$$

или

$$\sigma_f^2 = M_{2f} - (M_{1f})^2. \tag{88}$$

Аналогичные выражения имеют место для $\sigma_I^2$ и $\sigma_i^2$.

Из выражений (85) и (87) получаем

$$\sigma_f^2 = \sigma_I^2 + \sigma_i^2. \tag{89}$$

Это соотношение и используется для определения времени жизни флуоресценции $\tau$, так как величины $\sigma_f^2$ и $\sigma_I^2$ можно вычислить, зная $f(t)$ и $I(t)$, а для функции

$$i(t) = \lambda e^{-\lambda t}$$

имеем

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{\lambda^2} = \tau^2. \tag{90}$$

Если все три функции $f(t)$, $i(t)$ и $I(t)$ можно аппроксимировать экспонентами, то будем иметь приближенное соотношение

$$\tau^2 = \tau_f^2 - \tau_I^2, \tag{91}$$

где $\tau_I$ — постоянная времени прибора.

Таким образом, область применимости импульсной техники для измерения $\tau$ ограничена значением величины $\tau_I$.

2. Экспериментальная техника. Основные принципы импульсных измерений чрезвычайно просты. Для возбуждения флуоресценции образца используется импульсный источник света (или источник с прерывателем). После усиления флуоресцентного излучения с помощью малоинерционного фотоумножителя сигнал выделяется и измеряется осциллографом или каким-то другим способом (рис. 13).

Предшественником множества флуорометров такого типа была установка, описанная Броди [67]. В ней применялась небольшая водородная лампа, а изображение на экране осциллографа с бегущей волной регистрировалось фотографическим способом. Поэтому полная чувствительность установки была довольно низкой.

Манро [148] заменил осциллограф с бегущей волной стробирующим осциллографом (рис. 13), благодаря чему он получил более высокую чувствительность и разрешение по времени, а также улучшил отношение сигнала к шуму. Методика стробирующего импульса, применяемая совместно с разрядной лампой, которая формирует повторяющиеся световые импульсы постоянной интенсивности, позволяет с помощью электронной техники

получить значение интенсивности сигнала $f(t)$ в любой момент времени и дает возможность построить с помощью самописца кривую затухания. Подобная же методика применялась для исследования затухания сцинтилляционных вспышек. При этом отбирались импульсы постоянной амплитуды, а в качестве индикатора использовался одноканальный анализатор [149].

3. Наносекундные импульсные разрядные лампы. На создание интенсивных источников света, формирующих импульсы короткой длительности, были затрачены значительные усилия,

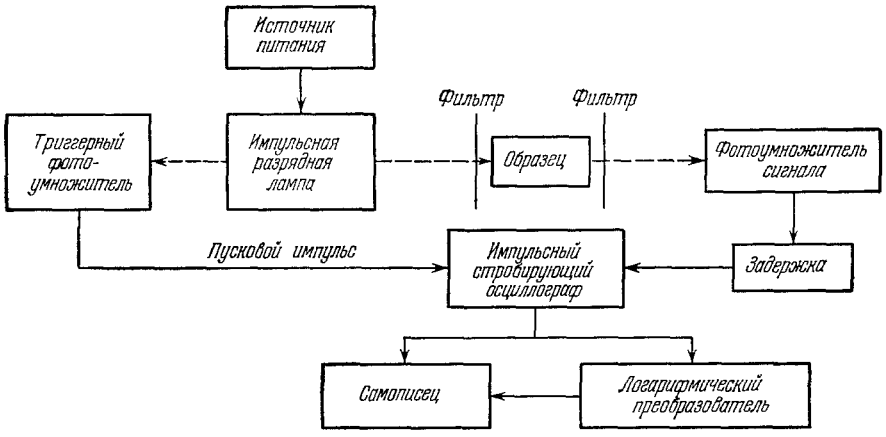


Рис. 13. Установка Манро, в которой для измерения времени жизни используется импульсный источник света [148].

так как подобные источники нужны не только для возбуждения флуоресценции, но и для того, чтобы можно было снимать временные характеристики различных фотодетекторов, работающих в наносекундной области. Первые попытки создания такого рода источников основывались на использовании оптических прерывателей (например, ячейки Керра или вращающегося зеркала), применяемых вместе с непрерывным источником света. Хотя ячейки Керра обычно и используются в мгновенной фотографии, они обладают плохой прозрачностью, а время их переключения ограничивается несколькими наносекундами [150, 151]. Наиболее малоинерционные из сконструированных механических прерывателей основываются на использовании быстровращающихся систем зеркал. Зеркала, число отражающих поверхностей у которых достигает двухсот, можно вращать в вакууме с помощью магнитного поля или воздушной турбины, получая при этом скорости вплоть до $10^6$ *об/мин*. При соответствующей геометрии оптической системы можно формировать импульсы длительностью $10^{-10}$ *сек* [152–154].

Среди источников света, в которых импульсная модуляция осуществляется электрическим путем, первой была водородная лампа, описанная Малмбергом [146]. Такой источник, отличающийся как компактностью, так и удобством в обращении, использовался для возбуждения флуоресценции, для снятия характеристик фотоэлементов и для формирования электрических импульсов [19, 155–172].

Общие принципы работы подобной лампы являются весьма простыми; соответствующая схема приведена на рис. 14. Конденсатор $C$ медленно заряжается от источника высокого напряжения через большое сопротивление $R$. Когда конденсатор $C$ заряжается до необходимого потенциала, а ключ замкнут, лампа отпирается, причем время разряда определяется

постоянной времени $rC$, где $r$ — разрядное сопротивление лампы. Конденсатор и ключ не играют существенной роли, так как лампу можно заряжать непосредственно, используя для этого ее паразитную емкость ($C'$), до тех пор, пока не будет достигнуто пробойное напряжение. В этом случае частота повторения импульсов определяется произведением $rC'$.

Чтобы длительность импульсов не превышала $10^{-9}$ *сек*, берут емкость $C \leqslant 100$ *пф*. Ясно, что это ограничивает электрическую энергию в импульсе, если только не использовать очень высоких напряжений. При наиболее удобном рабочем напряжении, скажем 10 *кв*, и при длительности импульса $10^{-9}$ *сек* максимальная энергия в импульсе оказывается равной примерно $10^{-3}$ *дж*. Энергия полезной световой отдачи оказывается гораздо меньше этой величины. Если не требуется столь высокое разрешение по времени, то в каждом отдельном импульсе можно накопить больше энергии.

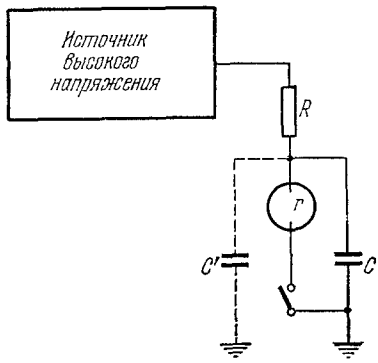


Рис. 14. Схема, которую использовал Малмберг [146] для формирования наносекундных световых импульсов.

Оказывается, что выбор Малмбергом[146] в качестве газа, служащего для наполнения лампы, водорода при высоком давлении был вполне оправданным. Скорость диссипации энергии электронного газа после прохождения импульса прямо пропорциональна частоте столкновений (т. е. пропорциональна давлению) и средней энергии, передаваемой при одном столкновении (для упругих соударений она обратно пропорциональна молекулярному весу). Характер затухания светового излучения определяется в конечном счете временем жизни всевозможных возбужденных атомных состояний, возникших после рекомбинации ионов. Исследования по влиянию типа наполнителя, расстояния между электродами, давления газа и пробойного потенциала на форму светового импульса позволили установить характерные для каждого газа формы импульсов, причем оказалось, что наиболее кратковременные импульсы получаются при использовании водорода [147, 148, 173].

В качестве наименее инерционных источников возбуждения использовались световые импульсы, которые получаются при разряде между ртутными электродами, помещенными в атмосферу из газообразного водорода, находящегося под высоким давлением [174]. Эту лампу можно несколько усовершенствовать, заменяя ртутные электроды вольфрамовой проволочкой, соприкасающейся с поверхностью керамического блока из титаната бария,— при этом свет испускается из области контакта [175].

Лампы описанных выше типов применялись для исследования свойств фотоумножителей [176–178] — ведь ясно, что аппаратурная характеристическая функция $I(t)$ определяется обычно характеристикой фотоумножителя, а не длительностью импульса [179–181].

Для измерения времен жизни также использовались установки типа изображенной на рис. 13. В некоторых из них осциллограф заменялся другими регистрирующими системами, например преобразователем временных интервалов в амплитуду импульсов и многоканальным анализатором [168, 182–189].

4. Анализ эксимерной флуоресценции. Импульсная техника [147, 148] использовалась для исследования неэкспоненциального затухания флуоресценции соединений, образующих эксимеры, и для

определения констант скорости процессов, протекающих в различных мономер-эксимерных системах [36, 143, 173, 190].

Типичные осциллограммы, отражающие временну́ю зависимость мономерной и эксимерной флуоресценции, а также возбуждающего импульса, приведены на рис. 1. Кривые $f_M(t)$ и $f_D(t)$ соответствуют мономерной и эксимерной характеристическим функциям $i_M(t)$ (58) и $i_D(t)$ (59) при аппаратурной характеристической функции $I(t)$ [см. (85)].

Если постоянная времени прибора достаточно мала, то $i_M(t) \approx \approx f_M(t)$ и $i_D(t) \approx f_D(t)$, и необходимые параметры легко определить по осциллограммам. В общем случае такое предположение несправедливо. Сначала по известной функции $I(t)$ следует определить функции $i_M(t)$ и $i_D(t)$, пользуясь методами численного интегрирования, а их сравнение с $f_M(t)$ и $f_D(t)$ можно провести до анализа функций затухания.

В работе [36] был подробно исследован пирен в циклогексане. При этом для получения различных констант скорости (раздел IV,А) использовалось как импульсное возбуждение, так и модуляционно-фазовый флуорометр. Результаты, полученные двумя различными методами, оказались в хорошем согласии друг с другом. Два типа флуорометров применялись и для изучения других ароматических углеводородов [143]; при этом были получены аналогичные результаты.

5. Методы стробирования. Для повышения разрешающей способности по времени, которую дают рассматривавшиеся выше методы обычного импульсного возбуждения, были разработаны различные варианты «стробоскопической» техники. При обычных условиях постоянная времени установки определяется пролетным временем фотоумножителя (равным примерно $(2—3)\cdot 10^{-9}$ *сек*). Однако если фотоумножитель переключается за время, гораздо меньшее времени затухания излучения от образца, разрешение по времени будет определяться этим временем переключения. Получаемые таким способом прерывистые сигналы на выходе фотоумножителя можно электрическими методами просуммировать в импульс, амплитуда которого определяет точку на кривой затухания в определенный известный момент времени, отсчитываемый от начала возбуждения. Изменяя промежуток времени между началом возбуждения образца и подачей импульса на фотоумножитель, можно по этим точкам построить всю кривую затухания [191, 192].

Беннетт [68] усовершенствовал технику импульсной модуляции фотоумножителя, подавая импульсы на его диноды не одновременно, а последовательно, в результате чего удалось получить разрешение по времени, равное $1{,}8\cdot 10^{-9}$ *сек*. Однако применимость методов импульсной модуляции обычно ограничена, так как на диноды фотоумножителя трудно подавать кратковременные электрические импульсы высокого напряжения.

Наиболее важное усовершенствование техники стробоскопических измерений затухания люминесценции связано с использованием электронно-оптического преобразователя. Этот метод первыми применили Дрискампф и Бартон [193, 194], которые использовали для возбуждения импульсный источник рентгеновских лучей. Характеристика установки определяется временем переключения электронно-оптического преобразователя, которое можно довести до $10^{-10}$ *сек*. Схема установки, используемой совместно с импульсной водородной лампой, приведена на рис. 15.

Электронно-оптический преобразователь модулируется последовательностью импульсов от источника света и отпирается каждый раз примерно на $10^{-10}$ *сек* в известные моменты времени, отсчитываемые от начала импульса возбуждающего света, которые можно изменять. Фотоумножитель используется лишь для регистрации света, поступающего с преобразователя, так как средний сигнал флуоресценции в данный момент времени,

отсчитываемый от начала возбуждения, получается в результате суммирования большого числа импульсов. Кривая затухания строится по точкам — измеренные значения среднего сигнала откладываются в зависимости от запаздывания светового импульса по отношению к времени включения электронно-оптического преобразователя.

Подробное описание этой системы можно найти в работе [179]. Импульс возбуждающего света представляет собой сигнал с длительностью переднего фронта $0{,}5 \cdot 10^{-9}$ *сек* и с шириной на половине максимума $0{,}6 \cdot 10^{-9}$ *сек*.

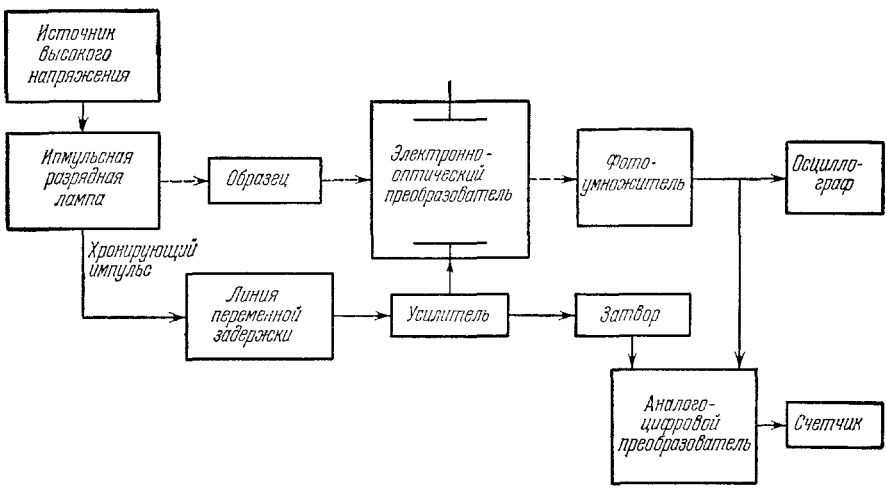


Рис. 15. Импульсный флуорометр, в котором для повышения временной разрешающей способности используется электронно-оптический преобразователь [179].

Усовершенствования, внесенные авторами в импульсный источник света и в регистрирующую систему, описаны в их предыдущей работе [180]. Недостатком электронно-оптического преобразователя является большой шум, накладывающий ограничение на минимальный сигнал, который можно регистрировать. Область времен, доступных для исследований, простирается обычно до 50 *нсек* от начала возбуждающего импульса.

6. Подсчет «одиночных фотонов». Недавно была развита новая техника, заключающаяся в подсчете одиночных фотонов [195, 196], которая по своим возможностям является наиболее перспективной из всех предлагавшихся до сих пор методов. При этой методике прямое наблюдение люминесценции посредством одного регистрирующего устройства заменяется использованием двух отдельных регистрирующих устройств. Одно из них служит для непосредственного наблюдения света от источника возбуждения, а другое — для наблюдения одиночных фотонов, испущенных образцом (рис. 16). Импульсный сигнал от первого регистрирующего устройства задает начало отсчета времени и используется для стробирования выхода второго фотоумножителя. Отбираемые таким способом импульсы от одиночных фотонов подаются на преобразователь временных интервалов в амплитуду, выходной сигнал которого регистрируется многоканальным анализатором.

а) *Теория*. Пусть импульсный источник света, срабатывающий $\nu$ раз в секунду, подает на катод фотоумножителя в среднем $\bar{n}$ фотонов на один импульс. Введем величину $Pn$ — вероятность того, что катода достигают $n$ фотонов, и величину $Pnx$ — вероятность того, что эти фотоны выби-

вают $x$ электронов. Предполагается, что $Pn$ и $Pnx$ определяются распределением Пуассона и биномиальным распределением соответственно:

$$Pn = \frac{\bar{n}^n e^{\bar{n}}}{n!},$$

$$Pnx = \frac{n!}{x!\,(n-x)!} a^x (1-a)^{n-x},$$

где $a$ — квантовая эффективность фотокатода.

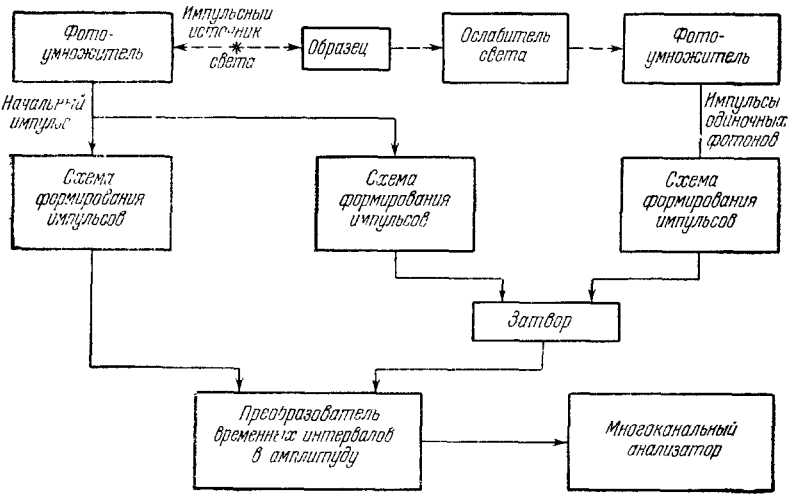


Рис. 16. Методика подсчета «одиночных фотонов», используемая для измерения времен затухания флуоресценции.

Вероятность того, что $x$ фотоэлектронов порождается $\bar{n}$ фотонами, равна

$$Px = \sum_{n=x}^{\infty} PnPnx = \frac{(a\bar{n})^x e^{-\bar{n}a}}{x!}.$$

Если через $N$ обозначить число импульсов на выходе фотоумножителя в единицу времени, то

$$N = \nu \sum_{\nu=1} Px = \nu\left[\bar{n}a - \frac{(\bar{n}a)^2}{2} + \ldots\right].$$

При очень слабых световых сигналах, для которых

$$\frac{(\bar{n}a)^2}{2} \ll \bar{n}a,$$

будем иметь

$$N \approx \nu\bar{n}a.$$

Это означает, что число импульсов на выходе фотоумножителя прямо пропорционально числу фотонов, падающих на фотокатод. Так, например, если $a = 0{,}1$ и $\bar{n} \leqslant 0{,}2$, то $N$ будет пропорционально $\bar{n}$ с ошибкой, не превышающей 1%.

Так как подсчитываются отдельные фотоэлектроны, то для обеспечения требуемой статистической надежности результатов можно суммировать данные, соответствующие любому необходимому числу импульсов.

Наиболее существенным является тот факт, что точные измерения можно выполнить даже в случае, когда среднее число фотоэлектронов, приходящихся на один импульс, мало. В этом состоит основное преимущество данной методики перед всеми другими методиками, при использовании которых для точных измерений требуются интенсивные сигналы и высокая эффективность образца.

Эта методика имеет и еще одно преимущество перед теми, которые в качестве регистрирующего устройства применяют один фотоумножитель. Оно заключается в том, что использование двух фотоумножителей и подсчет импульсов лишь в течение промежутка времени, когда строб «открывает» фотоумножитель одиночных фотонов, позволяет резко увеличить отношение сигнала к шуму (при определенных условиях до $10^4$ раз).

б) *Техника эксперимента.* До сих пор для исследования затухания люминесценции применялось сравнительно мало методов задержанных совпадений. Такие устройства использовались в основном для детального изучения формы сцинтилляционных импульсов в чрезвычайно широком диапазоне интенсивностей (изменяющихся на 4—6 порядков), а также для исследования разрешенных по времени сцинтилляционных спектров [195–203].

Схема типичной экспериментальной установки, предназначенной для измерения времен затухания флуоресценции, возбуждаемой ультрафиолетовым светом, приведена на рис. 16. В ней используются два фотоумножителя, на один из которых свет поступает прямо от импульсной разрядной лампы, чем точно фиксируется начало отсчета времени. Второй фотоумножитель обладает чрезвычайно высоким переменным коэффициентом усиления, таким, чтобы можно было без труда наблюдать одиночные фотоэлектронные импульсы. Ослабитель света регулируется до тех пор, пока вероятность анодного импульса, соответствующего более чем одному фотону, не станет пренебрежимо малой. Сигналы от обоих фотоумножителей обычно имеют форму импульсов, и разрешение по времени всей установки улучшается при использовании схемы с нулевым пересечением, которая позволяет точно определить время каждого импульса. Одиночные фотоны считаются лишь, когда открыт затвор, стоящий перед преобразователем временны́х интервалов в амплитуду; для веществ с малыми временами жизни можно выбирать период порядка 20 *нсек*.

Подсчитывается число импульсов от одиночных фотонов, формируемых за период стробирования, в зависимости от времени их запаздывания по отношению к импульсу, фиксирующему начало отсчета времени; для этого используются преобразователь временны́х интервалов в амплитуду и многоканальный анализатор. Подсчет импульсов продолжается до тех пор, пока их число не обеспечит статистическую надежность результатов.

Разрешение по времени этой установки будет определяться не пролетным временем малоинерционного фотоумножителя, которое составляет $2 \cdot 10^{-9}$ *сек*, а гораздо меньшей величиной — статистической дисперсией $\varepsilon$ (обычно равной примерно $0{,}3 \cdot 10^{-9}$ *сек*). Временна́я дисперсия $\varepsilon$ описывает разброс во временах запаздывания между испусканием фотоэлектрона с катода и попаданием на анод соответствующего электронного импульса.

При такой методике нужно использовать тщательно отлаженную электронику, но тем не менее она позволяет получать разрешение по времени, сравнимое с тем, которое получается с помощью фазового флуорометра или электронно-оптического преобразователя, обладая при этом гораздо большей чувствительностью. Кроме того, кривую затухания можно разбить на отдельные участки, соответствующие разным интервалам времени, которые определяются подбором электрической задержки. Следовательно, мы получаем удобный способ построения кривой в области от $10^{-9}$ до $10^{-6}$ *сек*.

### В. Косвенные методы определения времени жизни

В литературе описаны различные косвенные методы определения времени жизни флуоресценции некоторых соединений. Помимо вычисления излучательного времени на основе исследования спектров поглощения, для оценки времен жизни флуоресценции использовались измерения деполяризации флуоресценции и тушения растворителем [37, 204].

Измерения деполяризации опираются на соотношение, полученное Перреном из теории броуновского вращения молекул в растворе. Определяя степень деполяризации, вносимой флуоресценцией раствора в пучок линейно поляризованного света, путем вычислений можно получить среднее время жизни возбужденного состояния молекулы. Несмотря на то, что этот метод обладает малой чувствительностью и применим лишь к растворам, с его помощью были найдены значения некоторых времен затухания, которые находятся в разумном согласии с результатами, полученными посредством фазово-флуорометрических измерений [8, 101, 131, 205-211].

## VI. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

### А. Времена жизни флуоресценции в слабом растворе

Опубликованные экспериментальные данные по временам жизни флуоресценции $\tau_M$ и по квантовым эффективностям флуоресценции $q_M$ различных органических соединений в слабых растворах приведены в табл. II (конденсированные ароматические углеводороды и их производные), в табл. III (другие ароматические соединения) и в табл. IV (красители и другие органические соединения). Все измерения, кроме оговоренных случаев, проводились при комнатной температуре. Звездочкой отмечены те растворы, которые подвергались деаэрации для удаления растворенного в них кислорода.

Помимо данных, приведенных в табл. II—IV, результаты измерений величин $\tau_M$ и $g_M$ были описаны также для следующих классов соединений в растворе:

1) мезопроизводные антрацена ([212] — см. табл. V);
2) некоторые замещенные полиены [213, 214];
3) молекулы различных красителей при температурах 20° С и —180° С [215].

### Б. Излучательные времена жизни. Сравнение с теорией

Черкасов и др. [212] измеряли величины $q_M$ и $\tau_M$ для некоторых мезопроизводных антрацена в спиртовом растворе, подвергавшемся деаэрации. Излучательные времена жизни эти авторы определяли из соотношения

$$\tau_{FM} = \tau_M / q_M \tag{6}$$

и сравнивали их с теоретическими значениями $(\tau_{FM})_{\text{теор}}$, полученными путем анализа спектров поглощения и из соотношений (12) и (13). Соотношение (13), основывающееся на зеркальной симметрии, приводит к значениям $(\tau_{FM})_{\text{теор}}$, превышающим примерно на 50% значения, полученные из «атомного» соотношения (12); с экспериментальными данными

Таблица II

Времена жизни флуоресценции и квантовые эффективности конденсированных ароматических углеводородов и их производных в слабых растворах (звездочкой отмечены растворы, которые подвергались деаэрации)

| Соединение | Растворитель | $\tau_M$, нсек | Литература | $q_M$ | Литература |
|---|---|---|---|---|---|
| Бензол | Гексан* | 26,0* | 216 | (0,11*)<br>0,050* | 218<br>64 |
| | Спирт | 13,0 | 216 | | |
| | Гексан | 5,7 | 216 | | |
| Толуол | Гексан* | 26,0* | 217 | (0,23*)<br>0,12* | 218<br>64 |
| | Спирт * | 24,0* | 216 | | |
| | Гексан | 5,8 | 216, 217 | | |
| | Спирт | 12,4 | 216 | | |
| Этилбензол | » | 11,1 | 216 | | |
| | Гексан | 5,7 | 216 | 0,12* | 64 |
| *н*-пропилбензол | Спирт | 10,0 | 216 | | |
| | Гексан | 5.2 | 216 | | |
| Бутилбензол | Спирт | 10,0 | 216 | | |
| | Гексан | 6,8 | 216 | | |
| *р*-ксилол | Гексан* | 28,0* | 216 | (0,415*)<br>0,20* | 218<br>64 |
| | Октан* | 27,0* | 216, 217 | | |
| | Спирт* | 23,0* | 216 | | |
| | Спирт | 13,0 | 216 | | |
| | Гексан | 6,1 | 216 | | |
| *о*-ксилол | Спирт | 13,2 | 216 | | |
| | Гексан | 6,0 | 216 | 0,15* | 64 |
| | Октан | 7,5 | 217 | | |
| *т*-ксилол | Спирт | 12,4 | 216 | | |
| | Гексан | 6,0 | 216 | 0,13* | 64 |
| | » | 8,6; 7,5 | 204 | | |
| Кумол (изопропилбензол) | Спирт | 10,6 | 216 | | |
| | Гексан | 6,0 | 216 | 0,09* | 64 |
| | » | 8,8; 7,7 | 204 | | |
| Псевдокумол (1,2,4-триметилбензол) | Спирт | 12,6 | 216 | | |
| Пентаметилбензол | » | 4,3 | 216 | | |
| | Гексан | 3,9 | 216 | | |
| Гексаметилбензол | Гексан* | 6,0* | 216 | 0,037* | 218 |
| | Гексан | 2,0 | 216 | | |
| Нафталин | Жидкий парафин* | 117* | 219 | | |
| | Толуол* | 110* | 219 | | |
| | Циклогексан* | 120* | 219 | | |
| | Гексан | 103* | 216 | 0,38* | 218 |
| | | 110* | 219 | | |
| | » | 8,3 | 216 | 0,12 | 221 |
| | Ацетонитрил* | 118* | 219 | | |
| 1-метилнафталин | Гексан* | 77* | 219 | | |
| | Толуол* | 83* | 219 | | |
| 1,6-диметилнафталин | Гептан* | 50* | 173 | | |
| | Циклогексан* | 53* | 173 | | |
| | Фенилциклогексан* | 25* | 173 | | |
| Фенантрен | Спирт | 19,0 | 216 | 0,10 | 221 |

Продолжение табл. II

| Соединение | Растворитель | $\tau_M$, нсек | Литература | $q_M$ | Литература |
|---|---|---|---|---|---|
| Антрацен | Ацетон* | 5,7* | 39 | | |
| | Бензол* | 4,2* | 39 | 0,24* | 218 |
| | » | 4,0* | 135 | | |
| | » | 4,1* | 46 | 0,26* | 220 |
| | » | 3,9* | 105 | 0,26* | 222, 223, 224, 225 |
| | » | 4,26* | 220 | | |
| | » | 4,0* | 17 | 0,24* | 226, 227 |
| | Диоксан* | 4,8* | 39 | | |
| | Этанол* | 5,8* | 39 | 0,27* | 228, 229 |
| | » | 5,5* | 135 | | |
| | » (95%) | 5,2* | 17 | 0,27* | 223, 224 225, 220 |
| | *н*-гептан* | 5,8* | 39 | | |
| | Изобутиловый спирт* | 5,5* | 39 | | |
| | Изопропиловый спирт* | 6,0* | 39 | | |
| | Метанол* | 5,7* | 39 | | |
| | *н*-октиловый спирт* | 5,6* | 39 | | |
| | Толуол* | 4,2* | 39 | | |
| Антрацен | *р*-ксилол* | 4,2* | 39 | | |
| | Бензол | 2,0 | 97, 99 | | |
| | Пары | 5,7* | 230 | | |
| | » | 4,3* | 231 | | |
| 9,10-дифенилантрацен | Ацетон* | 9,7* | 39 | | |
| | Бензол* | 7,37* | 220 | | |
| | | 8,2* | 39 | 0,86* 0,85* | 142 |
| | | 7,3* | 17 | 0,84* | 220 |
| | Диоксан* | 8,9* | 39 | | |
| | Этанол (95%) | 7,91* | 86 | | |
| | Этанол* | 9,4* | 39 | 0,74 | 232 |
| | | 9,2* | 135 | | |
| | | 8,8* | 105 | | |
| | *н*-гептан | 8,9* | 39 | | |
| | Изобутиловый спирт* | 9,0* | 39 | | |
| | Изопропиловый спирт* | 9,2* | 39 | | |
| | Метанол* | 9,7 | 39 | | |
| | *н*-октиловый спирт* | 8,8* | 39 | | |
| | Толуол* | 8,1* | 39 | | |
| | *р*-ксилол* | 8,3* | 39 | | |
| 9,10-дихлороантрацен | Ацетон | 7,7* | 39 | | |
| | Бензол | 10* | 39 | | |
| | Бензол* | 9,6* | 46 | 0,65* | 220, 233 |
| | | 9,98* | 220 | | |
| | Диоксан* | 10,6* | 39 | | |
| | Этанол* | 8,7* | 39 | | |
| | *н*-гептан* | 8,3* | 39 | | |
| | Изобутиловый спирт* | 9,2* | 39 | | |
| | Изопропиловый спирт* | 8,6* | 39 | | |
| | Метанол* | 8,3* | 39 | | |
| | *н*-октиловый спирт* | 10,1* | 39 | | |
| | Толуол* | 10,4* | 39 | | |
| | *р*-ксилол* | 11,4* | 39 | | |
| 1,2-бензантрацен | Циклогексан | 44,1* | 143 | 0,19* | 142, 143 |
| | | 17,8 | 142 | | |

Продолжение табл. II

| Соединение | Растворитель | $\tau_M$, нсек | Литература | $q_M$ | Литература |
|---|---|---|---|---|---|
| 2′-метил-1,2-бензантрацен | Циклогексан | 39,0*<br>17,7 | 143<br>142 | | |
| 3′-метил-1,2-бензантрацен | » | 48,5*<br>17,0 | 143<br>142 | | |
| 4′-метил-1,2-бензантрацен | » | 30,5*<br>15,6 | 143<br>142 | | |
| 3-метил-1,2-бензантрацен | » | 43,0*<br>14,5 | 143<br>142 | | |
| 4-метил-1,2-бензантрацен | » | 37,3*<br>16,9 | 143<br>142 | | |
| 5-метил-1,2-бензантрацен | » | 43,0*<br>15,9 | 143<br>142 | 0,20* | 142, 143 |
| 6-метил-1,2-бензантрацен | » | 56,5*<br>18,5 | 143<br>142 | 0,14* | 142, 143 |
| 7-метил-1,2-бензантрацен | » | 38,0*<br>18,8 | 143<br>142 | | |
| 8-метил-1,2-бензантрацен | » | 42,0*<br>17,0 | 143<br>142 | | |
| 9-метил-1,2-бензантрацен | » | 31,5*<br>14,4 | 143<br>142 | | |
| 10-метил-1,2-бензантрацен | » | 54,2*<br>19,9 | 143<br>142 | 0,25* | 142, 143 |
| 2′,4-диметил-1,2 бензантрацен | » | 48,7*<br>17,8 | 143<br>142 | | |
| 2′,6-диметил 1,2-бензантрацен | » | 50,0*<br>17,8 | 143<br>142 | | |
| 9,10-диметил-1,2 бензантрацен | » | 26,5*<br>13,5 | 143<br>142 | | |
| Перилен | Ацетон* | 6,1* | 39 | | |
| | Бензол* | 5,02 | 220 | | |
| | | 5,2* | 39 | 0,98* | 222 |
| | | 4,9* | 17, 142 | 0,89* | 17, 142 |
| | | 4,79* | 14, 104 | 0,89* | 224 |
| | Диоксан* | 5,9* | 39 | | |
| | Этанол* | 6,0* | 39 | 0,87* | 224 |
| | *н*-гептан* | 5,7* | 39 | | |
| | Изобутиловый спирт* | 6,0* | 39 | | |
| | Изопропиловый спирт* | 6,1* | 39 | | |
| | Метанол* | 6,2* | 39 | | |
| | *н*-октиловый спирт* | 5,8* | 39 | | |
| | Толуол* | 5,5* | 39 | | |
| | Ксилол* | 5,7* | 39 | | |
| Тетрацен | Бензол* | 5,5* | 142 | | |
| Рубрен | Бензол | 16,4 | 104 | 1,0* | 218 |
| | | 15,4 | 46 | | |
| Пирен | Бензол* | 300* | 142 | 0,80* | 142 |
| | Циклогексан* | 480* | 36, 148 | 0,68* | 142 |
| | | 435* | 142 | | |

Таблица III

Времена жизни флуоресценции и квантовые эффективности других ароматических соединений в слабых растворах (звездочкой отмечены растворы, которые подвергались деаэрации)

| Соединение | Растворитель | $\tau_M$ нсек | Литература | $q_M$ | Литература |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,2′-*p*-фенилен-бис-5-фенилоксазол | Бензол* | 1,3* | 142 | 0,86* | 17, 142 |
| Дифенил | Спирт | 10 | 216 | | |
| | Циклогексан* | 16,0* | 183 | 0,18* | 183 |
| Дифенил (пердейтерированный) | » | 17,6* | 183 | 0,17* | 183 |
| 4-метилдифенил | » | 15,2* | 183 | 0,17* | 183 |
| Моноизопропилдифенил | » | 13,7* | 183 | 0,25* | 183 |
| 4-бензилдифенил | » | 13,9* | 183 | 0,20* | 183 |
| 1,4-дифенил-1,3-бутадиен | Бензол* | 0,8* | 17 | 0,44* | 17 |
| 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен | » | 6,9* | 17 | 0,80* | 17 |
| | Бензол | 6,0 | 234 | 0,75 | 224 |
| | Толуол | 3,6 | 203 | | |
| 1,8-дифенил-1,3,5,7-октатетраен | Бензол* | 7,4* | 17 | 0,15* | 17 |
| | Циклогексан* | 7,2* | 142 | | |
| 2,5-дифенилоксазол | » | 2,0* | 235 | | |
| | Толуол* | 1,7* | 235 | | |
| | | 1,6 | 203 | | |
| | Ксилол | 1,6 | 188 | | |
| 2-(1-нафтил)-5-фенилоксазол | Циклогексан* | 2,7* | 235 | | |
| | Бензол | | | | |
| | Толуол | 2,6 | 203 | | |
| Олигофенилены | | | | | |
| $2^1,3^3$-диметил-*p*-терфенил | *o*-ксилол | 2,6 | 236 | | |
| $3^1,2^4$-диметил-*p*-кватерфенил | » | 1,5 | 236 | | |
| $2^1,3^2,2^3,3^4$-тетраметил-*p*-кватерфенил | » | 1,8 | 236 | | |
| $3^1,2^5$-диметил-*p*-квинквифенил | » | 1,2 | 236 | | |
| 2-фенил-5-(4-дифенилил)-оксадиазол 1,3,4 | Бензол* | 2,2* | 235 | | |
| | | 2,2* | 234 | | |
| | Циклогексан | 1,9 | 235 | | |
| | Толуол | 1,7 | 203 | | |
| | | 5,7—7,2 | 235 | | |
| *p*-терфенил | Бензол* | 2,2 | 235 | | |
| | Циклогексан* | 2,2* | 235 | | |
| | Толуол* | 1,9*; 4,2* | 235 | | |
| | Бензол | 1,6 | 235 | | |
| | | 2,2 | 194 | | |
| | Циклогексан | 1,85 | 235 | | |
| | Толуол | 2,7 | 235 | | |
| | | 2,4 | 203 | | |
| $1,1^1,4,4^1$-тетрафенил-1,3-бутадиен | Бензол* | 0,5* | 142 | | |
| | Циклогексан | 1,9* | 17, 142 | 0,48* | 17 |
| | | 2,9* | 235 | | |
| | Толуол * | 2,9* | 235 | | |
| Трифенилметан | Спирт | 9,6 | 216 | | |

Таблица IV

Времена жизни флуоресценции и квантовые эффективности красителей и других органических соединений в растворах (звездочкой отмечены растворы, которые подвергались деаэрации)

| Соединение | Растворитель | $\tau_M$, *нсек* | Литература | $q_M$ | Литература |
|---|---|---|---|---|---|
| Акридин | Вода | 7,0 (28° C) | 68, 104, 215, 14 | Зависит от температуры | 237 |
| | | до 2,3 (92° C) | | | |
| | | 30 | 125 | | |
| | NaOH (0,03*M*) | 13,5 | 33 | | |
| | $1N H_2SO_4$ | 32* | 17, 142 | 0,53* | 17, 142 |
| | | 2,3 | 142 | | |
| 9-аминоакридин | Этанол* | 15,15* | 220 | | |
| Акридинораж | Бензол | 5,5 | 109 | | |
| Акридон | Вода (нейтр. насыщ. раствор) | 15,9 | 102 | | |
| | | 14,5 | 105 | | |
| | | 15,1 | 142 | | |
| | | 15,7* | 135 | | |
| | | 15,54* | 86 | | |
| | | 15,2* | 220 | | |
| | Этанол | 11,8 | 104 | 0,87 | 222 |
| | | 12,48* | 220 | 0,82 | 224 |
| | | 14,4* | 135 | | |
| | Этанол (95%)* | 13,0* | 220 | | |
| | | 13,1* | 17 | | |
| Анилин | Спирт | 2,7 | 216 | | |
| Хлорофилл | Спирт | 30 | 211 | | |
| Хлорофилл a | Бензол | 7,8 | 67, 238 | 0,32 | 221 |
| | Этанол (95%) | 5,55 | 86 | | |
| | Этанол | 5,3 | 241 | | |
| | Этиловый эфир | 5,1 | 67, 238 | 0,33 | 239, 240 |
| | | 5,1 | 239 | 0,25 | 242 |
| | | | | 0,32 | 221 |
| | Метанол | 6,9 | 67, 238 | 0,32 | 240 |
| | | | | 0,23 | 221 |
| | Анацистит | 1,2 | | 0,08 | 67 |
| | Хлорелла | 1,6 | | 0,11 | 67 |
| | Порфиридиум | 1,5 | | 0,10 | 67 |
| Хлорофилл b | Бензол | 6,3 | 67, 238 | 0,15 | 221 |
| | Эфир | 3,9 | 67, 238 | 0,17 | |
| | | 3,9 | 239 | 0,16 | 239 |
| | | | | 0,12 | 221 |
| | | | | 0,11 | 242 |
| | Метанол | 5,9 | 67, 238 | 0,06 | 242 |
| | | | | 0,10 | 221 |
| Метилхлорофиллид (a+b) | Бензол | 6,7 | 67, 238 | | |
| | Этиловый эфир | 4,8 | 67, 238 | | |
| | Метанол | 6,5 | 67, 238 | | |
| Эозин | Вода | 4,7 | 140 | 0,15 | 227 |
| | » | 4,7 | 95 | 0,12 | 242 |
| | » | 5,1 | 91 | | |
| | » | 4,7 | 91 | | |
| | Глицерин | 2,06 | 91 | | |
| Эозин 5B | Вода | 1,9 | 74 | | |
| | Метанол | 3,4 | 74 | | |

Продолжение табл. IV

| Соединение | Растворитель | $\tau_M$, нсек | Литература | $q_M$ | Литература |
|---|---|---|---|---|---|
| Эритрозин | Глицерин | 2,4 | 74 | | |
| | | 0,03—14 | 243 | | |
| | Метанол | 2,6 | 74 | | |
| | Вода | 1,8 | 74 | 0,02 | 227 |
| | | 1,8 | 101 | | |
| Флуоресцеин | Водный NaOH | 4,4 | 142 | 0,65 | 221 |
| | | 4,8 | 68 | 0,92 | 221 |
| | | 4,5 | 102 | | |
| | | 4,02 | 104 | 0,79 | 242 |
| | | 4,8 | 67 | 0,91 | 67 |
| | | 5,5 | 125 | | |
| | | 4,82 | 95 | 0,91 | 240 |
| | | 4,02 | 14 | 0,93 | 14 |
| | | 4,8 | 91 | | |
| | | 4,93—5,13 | 79 | 0,80 | 244 |
| | | 4,62 | 220 | | |
| | | | 79 | | |
| | | | 101 | | |
| | | | 106 | | |
| Флуоресцеин | 0,01*N* KOH | 3,83 | 86 | | |
| | Борный глицерин | 4,35 | 245 | | |
| | Этанол | 5,7 | 131 | 0,66 | 244 |
| | | 0,18—6,7 | 243 | | |
| | | 4,3 | 7 | | |
| | Метанол | 5,0 | 74 | 0,74 | 244 |
| Гидрохинон $C_6H_4 \cdot 1,4\,(OH)_2$ | Спирт | 2,0 | 216 | | |
| Мононафтоизоцианин | Вода | $<1$ | 95 | | |
| Монотолуизоцианин | » | $<1$ | 95 | | |
| Псевдоизоцианин | » | $<1$ | 95 | | |
| Фенол | Этанол* | 4,7 | 216 | 0,19 | 228 |
| Фикоцианин | $pH=6,2$ | 1,3 | 239 | | |
| | | 1,8 | 238 | | |
| Фикоэритрин | Фосфатная буферная смесь | 7,1 | 67, 238 | 0,85 | 67, 238 |
| | $pH=6,0$—$6,2$ | | | 0,85 | 240 |
| | In vivo ($pH=6,2$) | 1,2 | 238 | | |
| Куннинсульфат | Вода | 22,8 | 102 | 0,55 | 247 |
| | | 46 | 80 | | |
| | | 75 | 246 | | |
| | | 22,8 | 102 | 0,55 | 247 |
| | | 46 | 80 | | |
| | | 75 | 246 | | |
| | $1N H_2SO_4$ | 19,4 | 220 | | |
| | | 20,1 | 17 | 0,54 | 17 |
| | $10^{-2}N HNO_3$ | 20,3 | 141 | | |
| | | 21,2 | | | |
| | | 20,5 | 105 | | |
| | | 20,8* | 135 | | |
| Резорцинол $C_6H_4 \cdot 1,3\,(OH)_2$ | Спирт | 2,3 | 216 | | |
| Родамин B | Этанол | 6,16 | 104 | 0,97 | 221 |
| | Этанол-HCl | 4,65 | 104 | | |
| | Глицерин | 5,2 | 97, 99 | | |
| | | 3,5—4,7 | 65 | | |

Продолжение табл. IV

| Соединение | Растворитель | $\tau_M$, *нсек* | Литература | $q_M$ | Литература |
|---|---|---|---|---|---|
| Родамин В | Глицерин | 4,2 | 74 | | |
| | | 2,8 | | | |
| | | 4,5 | 101 | | |
| | | 4,3 | | | |
| | | 3,87; 4,73 | 79 | | |
| | 95%-глицерол | 5,2 | 131 | | |
| | Изоамиловый спирт | 4,0 | 101 | | |
| | Изобутиловый спирт | 3,5 | 101 | | |
| | Вода | 3,3 | 125 | 0,76 | 247 |
| | » | 2,5 | 97, 99 | 0,3 | 227 |
| | | 2,2 | 246 | 0,25 | 244 |
| Родамин 5G | » | 4,9 | 125 | 0,37 | 244 |
| Родулинoранж | Глицерин | 4,4 | 74 | | |
| Сафранин Т | Пиридин с 5% воды | 2,29* | 86 | | |
| Толуидин $CH_3C_6H_4NH_2$ | Спирт | 3,0 | 216 | | |
| Трипафлавин | Метанол | 5,2 | 130 | | |
| | | 5,0 | 103 | | |
| Ураниновый краситель (динатриевая соль флуоресцеина) | Глицерин | 4,4 | 74 | | |
| | | 3,0 | 65, 66 | | |
| | Вода | 5,2 | 246 | | |
| | | 4,5 | 91 | | |
| | | 2,3 | 65, 66 | | |
| | | 4,5 | 74 | | |

Таблица V

Времена жизни и квантовые эффективности флуоресценции и экспериментальные и теоретические значения излучательных времен жизни для мезозамещенных антраценов в спиртовых растворах [212] (значения $\tau_{FM})_{теор}$ получены из (13))

| Раствор | $\tau_M$, *нсек* | $q_M$ | $\tau_{FM}$, *нсек* | $(\tau_{FM})_{теор}$, *нсек* | Раствор | $\tau_M$, *нсек* | $q_M$ | $\tau_{FM}$, *нсек* | $(\tau_{FM})_{теор}$, *нсек* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Антраден (А) | 4,5 | 0,22 | 20,5 | 13,6 | 9-этил-10-бромо А | 2,1 | 0,11 | 19,1 | 12,8 |
| 9-метил А | 5,2 | 0,29 | 18,3 | 15,5 | 9 *н*-пропил-10-бромо А | 2,3 | 0,12 | 19,2 | 11,8 |
| 9-этил А | 5,1 | 0,30 | 17,0 | 14,4 | | | | | |
| 9-*н*-пропил А | 5,5 | 0,31 | 17,7 | 14,9 | 9-фенил 10 бромо А | 2,1 | 0,16 | 13,1 | 11,0 |
| 9-*н*-бутил А | 5,7 | 0,35 | 16,3 | 15,3 | 9-Амино А | 10,0 | 0,29 | 34,5 | 17,9 |
| 9-изобутил А | 5,9 | 0,39 | 15,1 | 14,7 | 9-моноацетил-амино А | 5,5 | 0,44 | 12,5 | 14,0 |
| 9,10-диметил А | 11,0 | 0,63 | 17,5 | 14,3 | | | | | |
| 9-метил-10-этил А | 10,1 | 0,53 | 19,0 | 13,0 | 9 диацетиламино А | 5,7 | 0,35 | 16,3 | 14,2 |
| 10-ди-*н*-пропил А | 10,5 | 0,76 | 13,8 | 12,5 | 9-метокси А | 3,9 | 0,17 | 23,0 | 16,1 |
| 9-фенил А | 5,1 | 0,45 | 11,3 | 11,5 | 9,10-диметокси А | 9,2 | 0,41 | 22,4 | 12,6 |
| 9 *н*-толил А | 5,9 | 0,44 | 13,4 | 11,8 | 9-метил-10-метокси А | 5,1 | 0,24 | 21,2 | 12,9 |
| 9-*н*-бромофенил А | 4,2 | 0,27 | 15,5 | 11,5 | | | | | |
| 9,10-дифенил А | 6,8 | 0,84 | 8,1 | 9,0 | 9-метокси-10-хлоро А | 1,0 | 0,05 | 20,0 | 12,3 |
| 9,10-ди-*о*-толил А | 7,6 | 0,57 | 13,3 | 10,9 | | | | | |
| 9,10-ди-*т*-толил А | 6,8 | 0,64 | 10,6 | 8,7 | 9-метокси-10-бромо А | 2,2 | 0,06 | 36,8 | 12,0 |
| 9,10-ди-*н*-толил А | 6,6 | 0,73 | 9,0 | 9,3 | | | | | |
| 9,10-ди-*н*-бромфенил А | 6,3 | 0,55 | 11,5 | 9,8 | 9-ацетокси А | 3,0 | 0,15 | 20,0 | 15,4 |
| | | | | | 9,10-диацетокси А | 9,4 | 0,44 | 21,4 | 13,2 |
| 9-фенил-10-α-нафтил А | 6,1 | 0,66 | 9,2 | 10,5 | 9-антраценкарбоксильная кислота | 4,1 | 0,04 | 10,2 | 13,0 |
| 9,10-ди α нафтил А | 5,2 | 0,49 | 10,6 | 8,0 | | | | | |
| 9-хлоро А | 2,8 | 0,11 | 25,4 | 14,6 | 9-хлоро-10-антраден-карбоксильная кислота | 6,3 | 0,33 | 19,0 | 12,5 |
| 9-бромо А | 1,1 | 0,017 | 65,0 | 13,8 | | | | | |
| 9,10-дихлоро А | 7,2 | 0,48 | 15,0 | 13,3 | 9-бромо-10-антраден-карбоксильная кислота | 3,0 | 0,11 | 27,2 | 10,2 |
| 9,10-дибромо А | 1,9 | 0,095 | 20,0 | 12,5 | | | | | |
| 9-метил-10-бромо А | 2,1 | 0,10 | 21,0 | 12,1 | | | | | |

они согласуются лучше. Значения величин $q_M$, $\tau_M$, $\tau_{FM}$ и $(\tau_{FM})_{теор}$ [последние вычислены на основе соотношения (13)] приведены в табл. V.

Экспериментальные значения $\tau_{FM}$ в большинстве случаев выше теоретически вычисленных. Так как во многих мезозамещенных антраценах зеркальная симметрия между их спектрами поглощения и спектрами флуоресценции проявляется достаточно явственно, невозможно объяснить это расхождение тем, что вместо более точного соотношения (27) использовалась формула (13).

Заслуживает внимания уменьшение значений $q_M$ и $\tau_M$ при замещении бромом, обусловленное «внутренним влиянием тяжелого атома» (см. раздел III,B). Черкасов и др. [212] указали, что для таких соединений различие между $\tau_{FM}$ и $(\tau_{FM})_{теор}$ максимально, причем величина $q_M$ принимает наименьшие значения (примерами могут служить 9-бромантрацен и 9-антраценкарбоксильная кислота). Эти авторы полагают, что в подобных соединениях имеется дополнительный процесс тушения, который происходит за время, гораздо меньшее $\tau_M$, и который не изменяет $\tau_M$. Природа этого тушения непонятна.

Штиклер и Берг [14], Биркс и Дайсон [17] и Вейр и Болдуин [220] измерили величины $q_M$ и $\tau_M$ для разнообразных органических соединений в разбавленных растворах, подвергавшихся деаэрации (некоторые из веществ у этих групп исследователей были одинаковыми). Авторы вычислили излучательные времена жизни $\tau_{FM}$ и сравнили их с $(\tau_{FM})_{теор}$, полученными из теоретического соотношения (27). Соответствующие результаты приведены в табл. VI.

Экспериментальные данные Вейра и Болдуина [220], в работе которых использовался импульсный флуорометр, и данные Биркса и Дайсона [17], которые применяли модуляционно-фазовый флуорометр, находятся в удовлетворительном согласии между собой. Величины $\tau_M$, полученные Штиклером и Бергом при использовании импульсного флуорометра, оказались несколько ниже; предполагается [220], что эти авторы допускают некоторую систематическую ошибку. Экспериментальные значения $\tau_{FM}$ для трех растворов (рубрен в бензоле, *N*-метилакридинхлорид в воде и родамин B в этанолгидрохлористой кислоте) могут оказаться также слишком низкими из-за предположения, что квантовая эффективность флуоресценции равна единице.

Для нескольких соединений, а именно для акридона, 9-амино-акридина, родамина B и 9,10-дифенилантрацена теоретическое соотношение (27) дает удовлетворительное согласие с экспериментальными значениями $\tau_{FM}$. Для этих соединений характерна хорошая зеркальная симметрия между спектрами флуоресценции и поглощения [17], благодаря чему предположение, которое делается при выводе соотношения (27), о несущественности различия между ядерными конфигурациями основного и возбужденного состояний, является достаточно оправданным.

Для других соединений $\tau_{FM} > (\tau_{FM})_{теор}$, причем с увеличением нарушения зеркальной симметрии это расхождение имеет тенденцию к возрастанию [17]. Это указывает на релаксацию возбужденного состояния в состояние с более устойчивой ядерной конфигурацией посредством франк-кондоновского перехода с поглощением. Особенно ярко подобные эффекты проявляются для высших дифенилполиенов — для дифенилгексатриена и дифенилоктатетраена.

Флуоресценция этих замещенных полиенов имеет и другие необычные черты [213, 214]. Наблюдаемые излучательные времена жизни в алифатических и в ароматических растворителях заметно различаются, хотя спектры поглощения в растворителях этих двух типов одинаковы. Это наводит на мысль [214], что между возбужденными фенильными группами

Таблица VI

Сравнение экспериментальных и теоретических значений излучательных времен жизни (все времена жизни выражены в наносекундах)

| Соединение | Растворитель | $\tau_M$ | $q_M$ | $\tau_{FM}$ | $(\tau_{FM})_{теор}$ | $\frac{(\tau_{FM})_{теор}}{\tau_{FM}}$ | Литература |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Перилен | Бензол | 4,79 | 0,89 | 5,38 | 4,82 | 0,90 | 14 |
| | » | 4,9 | 0,89 | 5,5 | 5,1 | 0,93 | 17 |
| | » | 5,02 | 0,89 | 5,65 | 5,06 | 0,90 | 220 |
| Антрацен | » | 4,0 | 0,256 | 15,6 | 14,3 | 0,92 | 17 |
| | » | 4,26 | 0,256 | 16,7 | 13,5 | 0,81 | 220 |
| | 95% *Et*OH | 5,2 | 0,27 | 19,2 | 17,6 | 0,93 | 17 |
| 9,10-дифенилантрацен | Бензол | 7,3 | 0,85 | 8,6 | 8,5 | 0,99 | 17 |
| | » | 7,37 | 0,84 | 8,77 | 8,9 | 0,98 | 220 |
| Акридон | Абс. *Et*OH | 11,80 | 0,83 | 14,2 | 14,5 | 1,02 | 14 |
| | Абс. *Et*OH | 12,48 | 0,825 | 15,1 | 15,9 | 1,05 | 220 |
| | 95% *Et*OH | 13,1 | 0,83 | 15,7 | 15,9 | 1,01 | 17 |
| | 95% *Et*OH | 13,0 | | | | | 220 |
| | Вода | 15,4 | | | | | 17 |
| | » | 15,2 | | | | | 220 |
| Акридин | Водный раствор $H_2SO_4$ | 32,0 | 0,53 | 60 | 48 | 0,80 | 17 |
| | 50% *Et*OH: 50% 0,1*N* NaOH | 2,3 | 0,066 | 35 | 17 | 0,49 | 17 |
| 9-аминоакридин | Абс. *Et*OH | 15,15 | 0,99 | 15,30 | 15,60 | 1,02 | 220 |
| | *Et*OH | 13,87 | 0,99 | 14,0 | 15,6 | 1,15 | 14 |
| | *Et*OH — HCl | 14,07 | (1,0) | 14,07 | 14,19 | 1,01 | 14 |
| | Вода | 16,04 | 0,98 | 16,36 | 16,74 | 1,02 | 14 |
| | $H_2O$ — HCl | 15,45 | (1,0) | 15,45 | 16,67 | 1,08 | 14 |
| Флуоресцеин | $H_2O$ — NaOH | 4,02 | 0,93 | 4,32 | 4,70 | 1,09 | 14 |
| | 0,1 *N* NaOH | 4,62 | 0,93 | 4,96 | 4,70 | 0,95 | 220 |
| Родамин B | *Et*OH | 6,16 | 0,97 | 6,34 | 6,19 | 0,98 | 14 |
| | *Et*OH — HCl | 4,65 | (1,0) | 4,65 | 5,55 | 1,19 | 14 |
| Рубрен | Бензол | 16,42 | 1,00 | 16,42 | 24,22 | 1,37 | 14 |
| *N*-метилакридинхлорид | Вода | 34,78 | 1,00 | 34,78 | 44,27 | 1,27 | 14 |
| Куининсульфат | 1 *N* $H_2SO_4$ | 20,1 | 0,54 | 37,2 | 27 | 0,73 | 17 |
| | 1 *N* $H_2SO_4$ | 19,4 | 0,54 | 35,9 | 27 | 0,75 | 220 |
| 9,10-дихлороантрацен | Бензол | 9,98 | 0,65 | 15,4 | 11,0 | 0,72 | 220 |
| 2,2¹-фенилен-бис-5-фенилоксазол | » | 1,3 | 0,86 | 1,5 | 1,4 | 0,93 | 17 |
| 1,4-дифенил-1,3-бутадиен | Циклогексан | 0,8 | 0,44 | 1,8 | 1,5 | 0,83 | 17 |
| 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен | Бензол | 6,9 | 0,80 | 8,6 | 1,5 | 0,18 | 17 |
| 1,8-дифенил-1,3,5,7-октатетраен | » | 7,4 | 0,15 | 4,9 | 2,3 | 0,046 | 17 |
| 1,1¹,4,4¹-тетрафенил-1,3-бутадиен | Циклогексан | 1,9 | 0,48 | 4,0 | 3,2 | 0,80 | 17 |

и ароматическими молекулами растворителя имеет место взаимодействие, которое приводит к изменению конфигурации возбужденного состояния, излучательного времени жизни и спектра флуоресценции. Спектры флуоресценции различных соединений в бензоле [17] согласуются с наличием подобного взаимодействия «эксимерного» типа между раствором и растворителем.

Для дифенила обнаружено большое различие между $\tau_{FM}$ (80 *нсек*) и $(\tau_{FM})_{\text{теор}}$ (2,9 *нсек*) [183]; аналогичное расхождение имеет место и для других бифенильных производных (см. табл. III). Авторы работы [183] Берлман и Стейнграбер приписывают это расхождение существованию слабого «скрытого» синглетного перехода, который замаскирован в спектре поглощения из-за его близости к интенсивному широкому пику. Существуют и другие аргументы в пользу этого объяснения, но следует также учитывать возможное воздействие различия в ядерных конфигурациях основного и возбужденного состояний, обусловленного вращением вокруг фенил-фенильной связи.

## В. Молекулярная и эксимерная флуоресценция

Экспериментальные данные по мономерным и эксимерным константам скорости для различных ароматических соединений в растворе при комнатной температуре приведены в табл. VII. Эти константы вычислялись путем определения вида функций $i_M(t)$ и $i_D(t)$ (см. раздел IV) или при фиксированной концентрации, или при концентрациях, изменяющихся в некоторых пределах (см. рис. 2).

Спектры мономерной и эксимерной флуоресценции, а также излучательные времена жизни и квантовые эффективности флуоресценции бензола и некоторых его алкильных производных в гексановом растворе при 20° С были определены [29, 64] путем анализа спектров флуоресценции и квантовых выходов при использовании данных по временам жизни, полученных Ивановой и др. [216, 217]. Более надежные данные, основанные на заново измеренных значениях $q_M$, приведены в табл. VIII. Недавно были проведены также измерения эксимерных времен жизни некоторых производных антрацена [248].

В работе [31] были исследованы времена жизни флуоресценции растворов 1,6-диметилнафталина в области концентраций от $10^{-4}$ до 6,4 *м* (чистая жидкость) в *н*-гептане при температурах от 200 до 295° К, а также в циклогексане и фенилциклогексане при температуре 295° К. Для растворов с концентрациями примерно до 1 *М* данные по временам жизни согласуются с общепринятой мономер-эксимерной схемой реакций (см. раздел IV), причем константы скорости оказываются не зависящими от концентрации. Для более высоких концентраций константы скорости, в особенности константы скорости внутреннего тушения, уже зависят от концентрации. В слабом *н*-гептановом растворе (а также в чистой жидкости, значения констант для которой приведены в скобках) соответствующие мономерные и эксимерные константы скорости равны

$$k_{FM} = 5 \cdot 10^6 \ \text{сек}^{-1},$$
$$k_{FD} = 1{,}4 \cdot 10^6 \ \text{сек}^{-1} \ (2{,}2 \cdot 10^6 \ \text{сек}^{-1})$$

для флуоресценции и

$$k^0_{IM} = 11{,}6 \cdot 10^6 \ \text{сек}^{-1},$$
$$k^0_{ID} = 5{,}1 \cdot 10^6 \ \text{сек}^{-1} \ (4{,}2 \cdot 10^6 \ \text{сек}^{-1})$$

Таблица VII

Мономерные и эксимерные константы скорости [(а) — измерения на основе модуляционно-фазовой флуорометрии, (б) — измерения с применением импульсного источника света]

| Соединение | Растворитель | Концентрация | $k_M$, $10^7$ $сек^{-1}$ | $k_{FM}$, $10^7$ $сек^{-1}$ | $k_D$, $10^7$ $сек^{-1}$ | $k_{FD}$, $10^7$ $сек^{-1}$ | $k_{DM}$, $10^9$ $сек^{-1} \cdot л \cdot моль^{-1}$ | $k_{MD}$, $10^7$ $сек^{-1}$ | Литература |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Пирен | Циклогексан * | $10^{-5}$—$10^{-2}$ $M$ (а) | 0,23 | 0,15 | 1,7 | 1,16 | 7,0 | 0,6 | 36 |
| | 95%-этанол * | $10^{-5}$—$10^{-2}$ $M$ (б) | 0,34 | | 2,0 | | 7,0 | 0,7 | 30 |
| | Ацетон * | $10^{-5}$—$10^{-2}$ $M$ (б) | 0,30 | | 2,3 | | 14,0 | 1,2 | 30 |
| 1,2-бензантрацен | Циклогексан * | $1,1 \cdot 10^{-2}$ $M$ (а) | 2,22 | 0,42 | 2,42 | 1,13 | 2,85 | 10,1 | 142, 143 |
| | | $1,1 \cdot 10^{-2}$ $M$ (б) | 2,22 | | 1,80 | | 6,5 | 6,5 | |
| 5-метил-1:2-бензантрацен | » | $5,7 \cdot 10^{-3}$ $M$ (а) | 2,33 | 0,47 | 1,15 | 0,50 | 4,56 | 3,08 | 142, 143 |
| | | $5,7 \cdot 10^{-3}$ $M$ (б) | 2,30 | | 1,17 | 0,55 | 4,90 | 2,90 | |
| | | $1,1 \cdot 10^{-2}$ $M$ (а) | 2,33 | | 1,09 | 0,52 | 3,94 | 2,77 | |
| | | $1,1 \cdot 10^{-2}$ $M$ (б) | 2,30 | | 0,99 | 0,51 | 3,8 | 2,50 | |
| 6-метил-1:2-бензантрацен | » | $1,05 \cdot 10^{-2}$ $M$ (а) | 1,77 | 0,25 | 2,60 | 0,85 | 2,98 | 4,20 | 142, 143 |
| | | $1,05 \cdot 10^{-2}$ $M$ (б) | 1,8 | | 2,23 | | 3,20 | 5,10 | 142, 143 |
| 10-метил-1:2-бензантрацен | » | $1,15 \cdot 10^{-2}$ $M$ (а) | 1,85 | 0,46 | 0,95 | 0,68 | 5,50 | 3,95 | 142, 143 |
| | | $1,15 \cdot 10^{-2}$ $M$ (б) | 1,85 | | 1,04 | 0,63 | 5,20 | 3,0 | |
| 3:4-бензпирен | » | $0,87 \cdot 10^{-2}$ $M$ (б) | 2,03 | | 9,51 | | 6,5 | 0,3 | |

Таблица VIII

Характеристики флуоресценции алкилбензолов в гексановом растворе при 20° С (растворы подвергались деаэрации)

| Соединение | $q_M$ | $\tau_M$, $нсек$ | $k_{FM}$, $10^6$ $сек^{-1}$ | $q_D$ | $\tau_D$, $нсек$ | $k_{FD}$, $10^6$ $сек^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Бензол | 0,05 | 26 | 1,9 | 0,012 | 12 | 1,0 |
| Толуол | 0,12 | 26 | 4,5 | 0,027 | 15 | 1,8 |
| *p*-ксилол | 0,20 | 28 | 7,2 | 0,05 | 12 | 4,0 |

для компоненты внутреннего тушения, не зависящей от температуры. Соответствующие константы скорости мономерного и эксимерного внутреннего тушения, зависящего от температуры, имеют частотные факторы

$$k'_{IM} = 2,7 \cdot 10^8 \ сек^{-1},$$

$$k'_{ID} = 6,0 \cdot 10^9 \ сек^{-1} \ (3,2 \cdot 10^{10} \ сек^{-1})$$

и энергии активации

$$W_{IM} = 0,11 \ эв,$$

$$W_{ID} = 0,16 \ эв \ (0,19 \ эв).$$

Таблица IX

Времена жизни флуоресценции органических кристаллов

| Соединение | Время жизни, *нсек* | Тип кристалла | Литература |
|---|---|---|---|
| Нафталин | 82±5 | | 185 |
| | 1000 | | 250 |
| | 82±5 | | 148 |
| Фенантрен | 5,2 | | 97, 99 |
| | 13 | | 126 |
| 2-метилбенз(*c*)фенантрен | 17,7 | Микрокристаллы | 139, 251 |
| 3-метилбенз(*c*)фенантрен | 18,3 | » | 139, 251 |
| 4-метилбенз(*c*)фенантрен | 19,9 | » | 139, 251 |
| 5-метилбенз(*c*)фенантрен | 20,9 | » | 139, 251 |
| 6-метилбенз(*c*)фенантрен | 20,6 | » | 139, 251 |
| Хризен | 22,0 | » | 97, 99 |
| | 17,6 | » | 139 |
| Антрацен | 15,7 и 31,8 | (Неэкспоненциальное затухание) | 147, 148 |
| | 25,8 | Старые кристаллы со свежими сколами | 147, 148 |
| | 14±2 | 1 *см*³ | 53 |
| | 4,8±1,5 | Порошок | 53 |
| | 3,5±1,0 | Микрокристалл | 53 |
| | 17,0; 14,0 | | 97, 99 |
| | 31±3 | | 185 |
| | 24,2 | Новый толстый кристалл | 140 |
| | 12,6 | Старый толстый кристалл | 140 |
| | 6,4 | Чистый микрокристалл | 140 |
| | 3,1 | Микрокристалл с примесями | 140 |
| | 15 | Выдержанный кристалл | 126 |
| | 26,1 | Кристалл со свежими сколами | 128 |
| | 250 | | 211 |
| | 13 | Очищенный рекристаллизацией | 108 |
| | 18±0,5 | | 252 |
| 1,2-бензантрацен | 11,6 | Микрокристаллы | 139 |
| 2′-метил-1,2-бензантрацен | 11,1 | » | 139 |
| 3′-метил-1,2-бензантрацен | 10,1 | » | 139 |
| 4′-метил-1,2-бензантрацен | 13,7 | » | 139 |
| 3-метил-1,2-бензантрацен | 15,3 | » | 139 |
| 4-метил-1,2-бензантрацен | 10,1 | » | 139 |
| 5-метил-1,2-бензантрацен | 12,5 | » | 139 |
| 6-метил-1,2-бензантрацен | 12,9 | » | 139 |
| 7-метил-1,2-бензантрацен | 8,8 | » | 139 |
| 8-метил-1,2-бензантрацен | 99,1 | » | 139 |
| 9-метил-1,2-бензантрацен | 10,1 | » | 139 |
| 9,10-диметил-1,2-бензантрацен | 5,2 | » | 139 |
| 2′,6-диметил-1,2-бензантрацен | 15,2 | » | 139 |
| 2′,7-диметил-1,2-бензантрацен | 13,1 | » | 139 |
| 3′,6-диметил-1,2-бензантрацен | 11,5 | » | 139 |
| 1,2,3,4-дибензантрацен | 7,9 | » | 139 |
| 1,2,5,6-дибензантрацен | 14,7 | » | 139 |
| 3-метил-1,2,5,6-дибензантрацен | 14,7 | » | 139 |
| 9,10-диметилантрацен | 6,1 | » | 139 |

Продолжение табл. IX

| Соединение | Время жизни, *нсек* | Тип кристалла | Литература |
|---|---|---|---|
| Тетрацен | 18,8 | | 108 |
| Пирен | 25—120 | (Широкий интервал значений определяется чистотой) | 36, 142, 148, 173 |
| | 46,5 | Микрокристаллы | 139 |
| | 113±2 | Чистый монокристалл | 253 |
| 3,4-бензпирен | 8,6 | Микрокристаллы | 139 |
| Перилен | 12 | | 99 |
| Коронен | 25 | | 126 |
| Дифенил | 1,5±0,5 | | 115 |
| Дифенилацетилен (толан) | 3,0±0,8 | Толщина 2 *мм* | 53 |
| | 2,5 | | 97, 99 |
| | 4,9 | Толстый кристалл | 140 |
| | 15 | | 126 |
| Дифенилбутадиен | 1,5 | | 254 |
| | 2,0 | | 97, 99 |
| | 5,4 | Микрокристаллы | 139, 140 |
| 1,6-дифенилгексатриен-1,3,5 | 4,6 | | 254 |
| Флуорентин | 46 | | 97, 99 |
| Флуорен | 8,8 | | 97, 99 |
| | 15 | | 126 |
| | 39,2 | | 112 |
| *p*-кватерфенил | 3,8 | | 97, 99 |
| Транс-стильбен | 4±1 | | 255 |
| | 3,0±0,8 | Толщина 2 *мм* | 53 |
| | 1,7±0,6 | Микрокристаллы | 53 |
| | 2,5±0,5 | | 97, 99 |
| | 4,8 | Толстый кристалл | 140 |
| | 3,9 | Микрокристаллы | 140 |
| | 6 | | 126 |
| | 5,8±0,5 | | 36 |
| *p*-терфенил | 3,8±1,0 | Толщина 2 *мм* | 53 |
| | 3,5±1,0 | Тонкий порошок | 53 |
| | 2,5 | | 97, 99 |
| | 5,5 | Толстый кристалл | 140 |
| | 5,5 | Микрокристаллы | 140 |
| | 6,2±0,5 | | 36 |
| Карбазол | 7 | | 97, 99 |

## Г. Времена жизни флуоресценции органических кристаллов

Данные по временам жизни фотофлуоресценции органических кристаллов приведены в табл. IX. Данные по сцинтилляционным временам жизни большинства этих веществ систематизированы в работе Биркса [47]. Надежные результаты, касающиеся характеристик флуоресценции веществ в кристаллической фазе, получить более трудно, чем в случае слабого раствора. Из-за высокой молекулярной концентрации и из-за процесса миграции экситонов, при котором энергия возбуждения быстро переносится между молекулами кристалла, кристаллическая флуоресценция подвержена примесному тушению, тушению дефектами, эффектам перепоглощения, поверхностному окислению, влиянию глубины возбуждения и влиянию конечных размеров кристалла. Это многообразие

факторов и объясняет разброс в результатах, полученных разными исследователями.

Биркс [249] проанализировал имеющиеся экспериментальные данные по кристаллам антрацена и описал их, исходя из того, что время жизни молекулярной флуоресценции равно 10 *нсек*, квантовый выход молекулярной флуоресценции равен 0,9, а излучательное время жизни составляет 11,1 *нсек*. В случае порошков и микрокристаллов времена жизни флуоресценции уменьшаются, что приписывается влиянию конечных размеров кристалла: когда они по порядку величины совпадают со средней длиной свободного пробега экситона, имеет место поверхностное тушение.

В работе [253] были измерены времена жизни и квантовые выходы флуоресценции монокристаллов пирена при температурах от 100 до 350° К. Пирену, обладающему димерной кристаллической структурой, в кристаллической фазе свойственна чисто эксимерная флуоресценция. В качестве воспроизводимого критерия чистоты кристалла использовалось возрастание времени жизни эксимерной флуоресценции $\tau_D$ с повышением чистоты. Зонная плавка, микровозгонка и адсорбционная хроматография давали вещества с одинаковыми высокими значениями $\tau_D = 113 \pm 2$ *нсек* при температуре 293° К. При этом наблюдались два эффекта, связанные с поверхностным кислородным тушением,— обратимый и необратимый, которые были исключены. Для констант скорости флуоресценции и внутреннего тушения (интеркомбинационной конверсии) получены следующие значения:

$$k_{FD} = 5{,}55 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1},$$
$$k_{ID}^0 = 0,$$
$$k_{ID} = 4{,}7 \cdot 10^7 \exp[-0{,}066 \text{ эв}/kT] \text{ сек}^{-1}.$$

Значения $\tau_D$ для микрокристаллических слоев с толщиной порядка 5 *мкм* оказались более низкими, чем в случае монокристаллов, что может быть

Таблица X

Исследования по флуоресценции смешанных кристаллов

| Соединение | | Литература | Соединение | | Литература |
|---|---|---|---|---|---|
| Примесь | Основа | | Примесь | Основа | |
| Антрацен | Нафталин | 100, 108, 126, 256, 257 | Перилен | 2,3-диметилнафталин | 115 |
| | | | Пирен | То же | 114 |
| Тетрацен | » | 103 | Тетрацен | Фенантрен | 103 |
| Пирен | » | 112 | » | Хризен | 103 |
| Антраниловая кислота | » | 254 | » | Антрацен | 103, 108 |
| | | | Пентацен | » | 103, 108 |
| 1,4-дифенилбутадиен | » | 254 | Хризен | Перилен | 113 |
| | | | Тетрацен | Дибензил | 114, 115 |
| 1,6-дифенилгексатриен-1,3,5 | » | 254 | Пирен | Дифенил | 112 |
| | | | » | Дурол | 112 |
| | | | » | Флуорен | 112, 113 |
| Пирен | 2-метилнафталин | 115 | Акридинораж | Сахарный леденец | 245 |
| Перилен | То же | 115 | Эскулин | То же | 245 |
| Тетрацен | Диметилнафталин | 103 | | | |
| » | Триметилнафталин | 103 | | | |
| Антрацен | 2,3-диметилнафталин | 115 | | | |
| Пирен | То же | 115 | | | |

обусловлено влиянием конечных размеров кристалла, ограничивающих время жизни экситонов. Уменьшение значений $\tau_D$ сопровождается появлением в спектре флуоресценции поверхностной молекулярной полосы.

### Д. Исследование смешанных кристаллов

Полученные в результате измерений времена жизни флуоресценции использовались для анализа процессов передачи энергии в смешанных кристаллических системах. Различные излучающие системы указаны в табл. X. Полученные результаты являются достаточно сложными, и за подробностями мы отсылаем читателя к оригинальным работам.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА


1. T. Forster, K. Kasper, Zs. Elektrochem. **59**, 976 (1955).
2. J. B. Birks, L. G. Christophorou, Nature **196**, 33 (1962).
3. J. B. Birks, L. G. Christophorou, Nature **197**, 1064 (1963).
4. J. B. Birks, L. G. Christophorou, Proc. Roy. Soc. **A274**, 552 (1963).
5. J. B. Birks, L. G. Christophorou, Proc. Roy. Soc. **A277**, 571 (1964).
6. A. Einstein, Phys. Zs. **18**, 121 (1917).
7. M. F. Perrin, J. phys. et radium **7**, 390 (1926).
8. M. F. Perrin, Fluorescence, Hermann, Paris, 1931.
9. G. N. Lewis, M. Kasha, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 694 (1945).
10. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **7**, 14 (1939).
11. R. Ladenburg, Zs. Phys. **4**, 451 (1921).
12. R. C. Tolman, Phys. Rev. **23**, 693 (1924).
13. E. J. Bowen, W. S. Metcalf, Proc. Roy. Soc. **A206**, 437 (1951).
14. S. J. Strickler, R. A. Berg, J. Chem. Phys. **37**, 814 (1962).
15. T. Forster, Fluoreszenz organische Verbindungen, Vandenhoek and Ruprecht, Göttingen, 1951.
16. W. L. Levshin, Zs. Phys. **43**, 230 (1931).
17. J. B. Birks, D. J. Dyson, Proc. Roy. Soc. **A275**, 135 (1955).
18. M. Beer, H. C. Longuet-Higgins, J. Chem. Phys. **23**, 593 (1955).
19. J. D. Laposa, E. C. Lim, R. E. Kellogg, J. Chem. Phys. **42**, 3025 (1965).
20. R. G. Bennett, P. J. McCartin, J. Chem. Phys. **44**, 1969 (1966).
21. C. A. Parker, C. G. Hatchard, J. Phys. Chem. **66**, 2506 (1962).
22. A. Jablonski, Zs. Phys. **94**, 38; **95**, 53 (1935); **103**, 526 (1936).
23. G. Porter, M. R. Wright, Disc. Farad. Soc. **17**, 178 (1959).
24. C. A. Parker, C. G. Hatchard, Trans. Farad. Soc. **59**, 284 (1963).
25. C. A. Parker, Adv. Photochem. **2**, 305 (1964).
26. M. Kasha, Disc. Farad. Soc. **9**, 14 (1950).
27. M. Kasha, Radiation Res. Suppl. **2**, 243 (1960).
28. R. Pariser, J. Chem. Phys. **24**, 250 (1956).
29. J. B. Birks, C. L. Braga, M. D. Lumb, Proc. Roy. Soc. **A283**, 83 (1965).
30. J. B. Birks, M. D. Lumb, I. H. Munro, Proc. Roy. Soc. **A280**, 289 (1964).
31. J. B. Birks, T. A. King, Proc. Roy. Soc. **A 291**, 244 (1966).
32. A. Weller, Zs. phys. Chem. **A13**, 335 (1957).
33. A. Weller, Progress in Reaction Kinetics **1**, 187 (1961).
34. J. Q. Umberger, V. K. La Mer, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1099 (1945).
35. B. Williamson, V. K. La Mer, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 717 (1948).
36. J. B. Birks, D. J. Dyson, I. H. Munro, Proc. Roy. Soc. **A275**, 575 (1963).
37. B. Stevens, J. T. Dubois, Trans. Farad. Soc. **59**, 2813 (1963).
38. J. L. Kropp, M. Burton, J. Chem. Phys. **37**, 1752 (1962).
39. W. R. Ware, J. Phys. Chem. **66**, 455 (1962).
40. T. Forster, Disc. Farad. Soc. **27**, 7 (1959).
41. T. Forster, Ann. Phys. **2**, 55 (1948).
42. T. Forster, Zs. Naturforsch. **4a**, 321 (1949).
43. E. J. Bowen, B. Brocklehurst, Trans. Farad. Soc. **51**, 774 (1955).
44. E. J. Bowen, R. Livingstone, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 6300 (1954).
45. W. H. Melhuish, J. Phys. Chem. **67**, 1681 (1963).
46. W. R. Ware, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4374 (1961).
47. J. B. Birks, The Theory and Practice of Scintillation Counting, Pergamon, Oxford, 1964.
48. Т. П. Беликова, М. Д. Галанин, Оптика и спектроскопия **1**, 168 (1956.)
49. R. Voltz, G. Laustriat, A. Coche, Compt. Rend. **257**, 1473 (1963).

50. R. Voltz, J. Klein, C. Tanielian, H. Lami, F. Heisel, G. Laustriat, A. Coche, Congrés d'Electronique Nucléaire, Paris, 1963, p. 71.
51. J. B. Birks, J. M. de C. Conte, G. Walker, IEEE Trans. Nucl. Sci. **13**, 148 (1966).
52. J. B. Birks, Phys. Rev. **94**, 1567 (1954).
53. J. B. Birks, W. A. Little, Proc. Phys. Soc. **A66**, 921 (1953).
54. В. М. Агранович, Оптика и спектроскопия **3**, 84 (1957).
55. В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев, Оптика и спектроскопия **6**, 648 (1959).
56. A. Budo, I. Ketskemety, J. Chem. Phys. **25**, 595 (1956).
57. A. Budo, L. Szalay, Zs. Naturforsch. **18a**, 90 (1963).
58. М. Д. Галанин, Ю. В. Конобеев, З. А. Чижикова, Оптика и спектроскопия **13**, 386 (1962).
59. T. D. S. Hamilton, Proc. Phys. Soc. **78**, 743 (1961).
60. С. Ф. Килин, И. Я. Розман, Оптика и спектроскопия **6**, 70 (1959).
61. А. М. Самсон, Оптика и спектроскопия **8**, 89 (1960).
62. J. B. Birks, G. T. Wright, Proc. Phys. Soc. **B67**, 657 (1954).
63. B. Stevens, Nature **192**, 725 (1961).
64. J. B. Birks, M. D. Lumb, D. A. Weyl, Proc. Roy. Soc. **A 291**, 300 (1966).
65. E. Gaviola, Zs. Phys. **35**, 748 (1926).
66. E. Gaviola, Ann. d. Phys. **81**, 681 (1926).
67. S. S. Brody, Rev. Sci. Instr. **28**, 1021 (1957).
68. R. G. Bennett, Rev. Sci. Instr. **31**, 1275 (1960).
69. A. Abraham, C. Lemoine, Compt. Rend. **129**, 206 (1899).
70. P. F. Gottling, Phys. Rev. **22**, 566 (1923).
71. L. G. Hoxton, J. W. Beams, Phys. Rev. **27**, 245 (1926).
72. R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. **A99**, 362 (1921).
73. E. Gaviola, Phys. Rev. **33**, 1023 (1929).
74. E. Gaviola, Zs. Phys. **42**, 853, 862 (1927).
75. Л. А. Кузнецова, Б. Я. Свешников, В. И. Широков, Оптика и спектроскопия **2**, 578 (1957).
76. S. W. Cram, Zs. Phys. **103**, 551 (1936).
77. W. Kapuscinski, Acta Phys. Polon. **5**, 39 (1936).
78. W. Kessel, Zs. Phys. **103**, 125 (1936).
79. W. Szymanowski, Zs. Phys. **95**, 450, 460, 466 (1935).
80. L. Bruninghaus, Compt. Rend. **204**, 118 (1937); **211**, 253 (1940).
81. F. Duschinsky, Zs. Phys. **78**, 586 (1932).
82. F. Duschinsky, Zs. Phys. **81**, 23 (1933).
83. F. Duschinsky, Acta Phys. Polon. **4**, 435 (1935); **5**, 255 (1936).
84. B. H. Billings, J. Opt. Soc. Amer. **39**, 797, 802 (1949); **42**, 12 (1952).
85. R. O. B. Carpenter, J. Opt. Soc. Amer. **40**, 225 (1950).
86. A. Muller, R. Lumry, H. Kokubun, Rev. Sci. Instr. **36**, 1214 (1965).
87. P. Debye, F. W. Sears, Proc. Nat. Acad. Sci. Wash. **18**, 410 (1932).
88. H. E. R. Becker, W. Hanle, O. Maercks, Phys. Zs. **11**, 951 (1936).
89. W. Hanle, O. Maercks, Ver. Dtsch. Phys. Ges. **19**, 40 (1938).
90. O. Maercks, Phys. Zs. **15**, 562, 955 (1936).
91. O. Maercks, Zs. Phys. **109**, 685 (1938).
92. Л. А. Тумерман, J. Phys. USSR, **4**, 151 (1941).
93. Л. А. Тумерман, В. Шимановский, ДАН СССР **15**, 325 (1937).
94. G. Goudet, Thesis (Paris, 1942).
95. W. Kirchhoff, Zs. Phys. **116**, 115 (1940).
96. K. Bau, Optik **5**, 277 (1949).
97. S. H. Liebson, M. E. Bishop, J. O. Elliott, Phys. Rev. **80**, 907 (1950).
98. J. O. Elliott, S. H. Liebson, C. F. Ravilious, Phys. Rev. **79**, 393 (1950).
99. S. H. Liebson, Nucleonics 29 (1952).
100. S. H. Liebson, R. T. Farrar, Phys. Rev. **79**, 733 (1950).
101. C. F. Ravilious, R. T. Farrar, S. H. Liebson, J. Opt. Soc. Amer. **44**, 238 (1954).
102. E. A. Bailey, G. K. Rollefson, J. Chem. Phys. **21**, 1315 (1953).
103. A. Schmillen, Zs. Phys. **135**, 294 (1953).
104. L. Brewer, C. G. James, R. G. Brewer, F. E. Stafford, R. A. Berg, G. M. Rosenblatt, Rev. Sci. Instr. **33**, 1450 (1962).
105. W. S. Metcalf, J. Chem. Soc. 3726 (1960); 3729 (1960).
106. B. D. Venetta, Rev. Sci. Instr. **30**, 450 (1959).
107. A. R. Frey, Phys. Rev. **49**, 305 (1936).
108. A. Schmillen, F. Rohde, Zs. Naturforsch. **8a**, 213 (1953).
109. A. Schmillen, Zs. Naturforsch. **9a**, 1036 (1954).

110. A. Schmillen, Zs. angew. Phys. 6, 260 (1954).
111. A. Schmillen, Zs. Phys. 150, 123 (1958).
112. A. Schmillen, Zs. Naturforsch. 16a, 5 (1961).
113. A. Schmillen, Luminescence of Organic and Inorganic Materials (Kallman and Spruch, Eds.), 1962.
114. A. Schmillen, J. Z. Kohlmannsperger, Zs. Naturforsch. 18a, 627 (1963).
115. A. Schmillen, R. Legler, Zs. Naturforsch. 18a, 1 (1963).
116. A. Schmillen, J. Phys. Chem. 69, 751 (1965).
117. R. Bauer, M. Rozwadowski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. M.A.P., 7, 765 (1959).
118. R. Bauer, Zs. Naturforsch. 18a, 718 (1963).
119. H. Blume, Zs. Naturforsch. 15a, 743 (1960).
120. А. М. Бонч-Бруевич, И. В. Каразин, В. А. Молчанов, В. И. Широков, ПТЭ, № 2, 53 (1959).
121. А. М. Бонч-Бруевич, В. П. Ковалев, ПТЭ, № 2, 49 (1959).
122. А. Ю. Борисов, Л. А. Тумерман, Изв. АН СССР, сер. физ. 23, 97 (1959).
123. L. Brewer, R. A. Berg, G. M. Rosenblatt, J. Chem. Phys. 38, 1381 (1963).
124. H. B. Briggs, J. Opt. Soc. Amer. 31, 543 (1941).
125. М. Д. Галанин, ДАН СССР 73, 925 (1950).
126. W. Hanle, O. Kotschak, A. Scharmann, Zs. Naturforsch. 6a, 202 (1951).
127. С. Ф. Килин, Г. П. Прошин, И. М. Розман, ПТЭ, № 2, 57 (1959).
128. С. Ф. Килин, Оптика и спектроскопия 12, 733 (1962).
129. H. Knau, Zs. Naturforsch. 12a, 881 (1957).
130. A. Scharmann, Zs. Naturforsch. 11a, 398 (1956).
131. R. F. Steiner, A. J. McAlister, J. Polymer Sci. 24, 105 (1957).
132. R. Carbone, P. Longaker, Appl. Phys. Lett. 4, No. 2 (1964).
133. R. A. Myers, P. S. Pershan, J. Appl. Phys. 36, 22 (1965).
134. E. Fink, K. H. Welge, Zs. Naturforsch. 19a, 1193 (1964).
135. W. S. Metcalf, D. R. S. Natusch, S. G. Page, E. D. Shipley, P. M. Wiggins, J. Sci. Instr. 42, 603 (1965).
136. А. М. Бонч-Бруевич, УФН 58, 85 (1956).
137. L. J. Basile, A. Weinreb, J. Chem. Phys. 33, 1028 (1960).
138. W. Hanle, Zs. Naturforsch. 9a, 370 (1954).
139. T. D. S. Hamilton, M. Sci Thesis (Rhodes University, 1957).
140. T. D. S. Hamilton, Proc. Phys. Soc. B70, 144 (1957).
141. J. B. Birks, D. J. Dyson, J. Sci. Instr. 38, 282 (1961).
142. D. J. Dyson, Ph. D. Thesis (Manchester University, 1963).
143. J. B. Birks, D. J. Dyson, T. A. King, Proc. Roy. Soc. A277, 270 (1964).
144. С. В. Волков, Л. А. Лимарева, В. И. Широков, Изв. АН СССР 27, 558 (1963).
145. H. B. Phillips, R. K. Swank, Rev. Sci. Instr. 24, 611 (1953).
146. J. H. Malmberg, Rev. Sci Instr. 28, 1027 (1957).
147. J. B. Birks, T. A. King, I. H. Munro, Proc. Phys. Soc. 80, 355 (1962).
148. I. H. Munro, Ph. D. Thesis (Manchester University, 1962).
149. W. R. Falk, L. Katz, Canad. J. Phys. 40, 978 (1962).
150. L. Frommhold, Zs. Naturforsch. 18a, 590 (1963).
151. A. M. Zarem, F. R. Marshall, S. M. Hauser, Rev. Sci. Instr. 29, 1041 (1958).
152. M. Garbuny, T. P. Vogl, J. R. Hansen, Rev. Sci. Instr. 28, 826 (1957).
153. O. C. Jones, J. Sci. Instr. 41, 653 (1964).
154. R. L. Williams, J. Sci. Instr. 37, 205 (1960).
155. H. S. Caplan, D. T. Stewart, J. Sci. Instr. 38, 133 (1961).
156. A. Eckhardt, W. Dietel, R. Prager, Exper. Techn. Phys. 12, 63 (1964).
157. H. Fischer, J. Opt. Soc. Amer. 51, 543 (1961).
158. K. A. Gczargon, Exper. Techn. Phys., 219 (1965).
159. R. Grunberg, Zs. Naturforsch. 20a, 202 (1965).
160. S. L. Gupta, N. K. Saha, Nucl. Instr. Meths, 15, 95 (1962).
161. R. C. Mackey, S. A. Pollack, R. S. Witte, Rev. Sci. Instr. 36, 1715 (1965).
162. И. С. Маршак, УФН 77, 229 (1962).
163. K. Nygaard, S. Malmskog, Nucl. Instr. Meths 22, 262 (1963).
164. W. R. Pendleton, Rev. Sci. Instr. 36, 1645 (1965).
165. G. Pfefer, H. Lami, G. Laustriat, A. Coche, Nucl. Instr. Meths 23, 74 (1963).
166. G. Porter, E. R. Wooding, J. Sci. Instr. 36, 147 (1959).

167. G. Porter, E. R. Wooding, Conference on Flash-Light Sources, Bristol, 1960.
168. Н. А. Толстой, М. В. Епифанов, Оптика и спектроскопия **13**, 291 (1962).
169. Н. А. Толстой, А. М. Ткачук, Оптика и спектроскопия **15**, 698 (1963).
170. М. П. Ванюков, А. А. Мак, УФН **66**, 301 (1958).
171. A. Whetstone, Rev. Sci. Instr. **30**, 447 (1959).
172. J. Yguerabide, Rev. Sci. Instr. **36**, 1734 (1965).
173. T. A. King, Ph. D. Thesis (Manchester University, 1964).
174. Q. A. Kerns, F. A. Kirsten, G. C. Cox, Rev. Sci. Instr. **30**, 31 (1959).
175. T. G. Innes, G. C. Cox, Lawrence Radiation Lab., Berkeley, Rep. No. CC8-31 (1961).
176. M. Bonitz, Nucl. Instr. Meths **29**, 309 (1964).
177. C. Cernigoi, I. Gabrielli, G. Iernetti, Nucl. Instr. Meths **9**, 303 (1960).
178. G. A. Grin, J. F. Loude, J. P. Petroud, Helv. Phys. Acta **27**, 227 (1964).
179. J. T. D'Alessio, P. K. Ludwig, M. Burton, Rev. Sci. Instr. **35**, 1015 (1964).
180. J. T. D'Alessio, P. K. Ludwig, IEEE Trans. Nuc. Sci. **NS-12**, 351 (1965).
181. K. W. Dolan, J. P. Hurley, J. M. Mathiesen, Nucl. Instr. Meths **39**, 232 (1966).
182. I. B. Berlman, O. J. Steingraber, IEEE Trans. Nucl. Sci. **NS-11**, 27 (1964).
183. I. B. Berlman, O. J. Steingraber, J. Chem. Phys. **43**, 2140 (1965).
184. G. C. Brown, Rev. Sci. Instr. **34**, 414 (1963).
185. М. Д. Галанин, З. А. Чижикова, Оптика и спектроскопия **11**, 172 (1961).
186. K. Patek, Czech. J. Phys. **7**, 744 (1957).
187. F. P. Shafer, K. Rollig, Zs. phys. Chem. N.F. **40**, 198 (1964).
188. O. J. Steingraber, I. B. Berlman, Rev. Sci. Instr. **34**, 524 (1963).
189. G. B. Zarowin, Rev. Sci. Instr. **34**, 1051 (1963).
190. I. B. Birks, I. H. Munro, Luminescence of Organic and Inorganic Materials (Kallman and Spruch, Eds.), 1962.
191. C. F. Hendee, W. B. Brown, Philips Tech. Rev. **19**, 50 (1957).
192. G. E. Peterson, P. M. Bridenbaugh, J. Opt. Soc. Amer. **53**, 1129 (1963).
193. H. Dreeskamp, M. Burton, Phys. Rev. Lett. **2**, 45 (1959).
194. M. Burton, H. Dreeskamp, Zs. Elektrochem. **64**, 165 (1960).
195. L. M. Bollinger, G. E. Thomas, Rev. Sci. Instr. **32**, 1044 (1961).
196. V. Koechlin, Thesis (Paris, 1961).
197. J. S. Dixon, S. Ness, Diploma Report (Manchester University, 1964).
198. R. Henck, A. Coche, J. de phys. **24**, 166 (1963).
199. Y. Koechlin, Compt. Rend. **252**, 391 (1961).
200. Y. Koechlin, A. Raviart, Nucl. Instr. Meths **29**, 45 (1964).
201. G. Laustriat, G. Pfeffer, H. Lami, A. Coche, Compt. Rend. **257**, 434 (1963).
202. R. L. McGuire, E. C. Yates, D. G. Crandall, C. R. Hatcher, IEEE Trans. Nuc. Sci. **NS-12**, 24 (1965).
203. G. Pfeffer, H. Lami, G. Laustriat, A. Coche, Compt. Rend. **254**, 1035 (1962); **257**, 434 (1963).
204. J. S. Dubois, R. L. Van Hemert, J. Chem. Phys. **40**, 923 (1964).
205. И. Агарбичану, И. Кукурезяну, И. Попеску, В. Василиу, Оптика и спектроскопия **14**, 18 (1963).
206. C. S. Chadwick, P. Johnson, E. G. Richards, Nature **186**, 239 (1960).
207. A. Jablonski, Acta Phys. Polon. **16**, 471 (1957).
208. A. Jablonski, Zs. Naturforsch. **16a**, 1 (1961).
209. A. Jablonski, Luminescence of Organic and Inorganic Materials (Kallman and Spruch, Eds.), 1962, p. 110.
210. F. Perrin, Thesis (Paris, 1929).
211. F. Perrin, Ann. de phys. **12**, 169 (1929).
212. А. С. Черкасов, В. А. Молчанов, Т. М. Вембер, К. Г. Волдайкина, ДАН СССР **19**, 292 (1956).
213. А. Н. Никитина, М. Д. Галанин, Г. С. Тер-Саркисян, Б. М. Михайлов, Оптика и спектроскопия **6**, 354 (1959).
214. А. Н. Никитина, Г. С. Тер-Саркисян, Б. М. Михайлов, Л. Е. Минченкова, Оптика и спектроскопия **14**, 655 (1963).
215. H. Rammensee, V. Zanker, Zs. angew. Phys. **12**, 237 (1960).
216. Т. В. Иванова, П. И. Кудряшов, Б. Я. Свешников, ДАН СССР **138**, 572 (1961).
217. Т. В. Иванова, Г. А. Мокеева, Б. Я. Свешников, Оптика и спектроскопия **12**, 586 (1962).

218. E. J. Bowen, A. H. Williams, Trans. Farad. Soc. **35**, 44 (1939).
219. N. Mataga, M. Tomura, H. Nishimura, Molec. Phys. **9**, 367 (1965).
220. W. R. Ware, B. A. Baldwin, J. Chem. Phys. **40**, 1703 (1964).
221. G. Weber, F. W. J. Teale, Trans. Farad. Soc. **53**, 646 (1957).
222. W. H. Melhuish, N.Z.J. Sci. Tech. **B37**, 142 (1955).
223. W. H. Melhuish, J. Opt. Soc. Amer. **51**, 278 (1961).
224. W. H. Melhuish, J. Phys. Chem. **65**, 229 (1961).
225. W. H. Melhuish, J. Opt. Soc. Amer. **52**, 1256 (1962).
226. B. L. Van Duuren, Chem. Rev. **63**, 625 (1963).
227. E. J. Bowen, F. Wokes, Fluorescence of Solutions, Longmans, 1953.
228. C. A. Parker, Anal. Chem. **34**, 502 (1962).
229. C. A. Parker, W. T. Rees, Analyst 85, 587 (1960).
230. W. R. Ware, P. T. Cunningham, J. Chem. Phys. **43**, 3826 (1965).
231. K. H. Hardtl, A. Scharmann, Zs. Naturforsch. **12a**, 715 (1957).
232. Н. Г. Бакшиев, В. П. Клочков, Б. С. Непорент, А. С. Черкасов, Оптика и спектроскопия **12**, 582 (1962).
233. W. R. Ware, B. A. Baldwin, J. Chem. Phys. **43**, 1194 (1965).
234. Y. Koechlin, A. Raviart, M. Furst, Compt. Rend. **256**, 1096 (1963).
235. M. Burton, P. Ludwig, J. T. D'Allessio, Acta Phys. Polon. **26**, 517 (1964).
236. M. Furst, A. Greenberg, H. Kallman, H. O. Wirth, Rev. Sci. Instr. **33**, 1131 (1962).
237. E. J. Bowen, N. J. Holder, G. B. Woodger, J. Phys. Chem. **66**, 2491 (1962).
238. S. S. Brody, E. Rabinowitch, Science **125**, 555 (1957).
239. S. S. Brody, Zs. Elektrochem. **64**, 187 (1960).
240. P. Latimer, T. T. Bannister, E. Rabinowitch, Science **124**, 585 (1956).
241. Л. А. Тумерман, ДАН СССР **117**, 605 (1957).
242. L. S. Forster, R. Livingstone, J. Chem. Phys. **20**, 1315 (1952).
243. W. L. Levshin, Zs. Phys. **32**, 307 (1925).
244. S. J. Vavilov, Zs. Phys. **22**, 266 (1924).
245. Г. А. Мокеева, В. Я. Свешников, Оптика и спектроскопия **10**, 86 (1961).
246. S. J. Vavilov, Zs. Phys. **53**, 665 (1929).
247. H. V. Drushel, A. L. Sommers, R. C. Cox, Anal. Chem. **35**, 2166 (1963).
248. Н. С. Базилевская, А. С. Черкасов, Оптика и спектроскопия **18**, 58 (1965); Н. С. Базилевская, Л. А. Лимарева, А. С. Черкасов, В. И. Широков, Оптика и спектроскопия **18**, 354 (1965).
249. J. B. Birks, Proc. Phys. Soc. **79**, 494 (1962).
250. M. Kasha, R. V. Nauman, J. Chem. Phys. **17**, 516 (1949).
251. J. B. Birks, A. J. W. Cameron, Proc. Roy. Soc. **A249**, 297 (1959).
252. G. T. Wright, Proc. Phys. Soc. **B68**, 241 (1955).
253. J. B. Birks, A. A. Kazzaz, T. A. King, Proc. Roy. Soc. **A291**, 556 (1966).
254. А. М. Бонч-Бруевич, Б. П. Ковалев, Л. М. Беляев, Г. С. Беликова, Оптика и спектроскопия **11**, 623 (1961).
255. S. Singer, L. K. Neher, R. A. Ruehle, Rev. Sci. Instr. **27**, 40 (1956).
256. E. J. Bowen, E. Mikiewicz, F. W. Smith, Proc. Phys. Soc. **A62**, 26 (1949).
257. З. А. Чижикова, М. Д. Галанин, ЖЭТФ **30**, 187 (1956).