



物理学专业基础实验——红外荧光光谱

刘元彻 PB21020505 21 级物理学院 1 班

2024 年 5 月 31 日

摘要：红外荧光光谱提供了一种无需放射性标记的检测手段，在生物医学研究、材料科学和环境监测等领域有着广泛的应用前景。本实验通过红外荧光光谱实验，帮助理解其工作原理和测试流程。

关键词：红外荧光光谱，稀土离子。

1 实验目的

1. 学习使用光谱测量尤其是弱光测量中常用的仪器设备
2. 测量样品在所需波段的激发光谱与发射光谱
3. 学习处理分析荧光光谱数据

2 实验原理 [1]

2.1 荧光的产生

荧光是光致发光的冷发光现象，是一种辐射跃迁，是物质从高能态向低能态跃迁所释放的辐射。

使用能量较高的光子激发原子，原子核周围的一些电子从基态跃迁到激发态，而激发态并不稳定，因此电子会跃迁回到基态，并放出光子，发出荧光。这里，原子处于基态时，所有的电子都遵从构造原理，当不遵守时即处于激发态。实际上，电子的激发态具有多重度：

$$M = 2S + 1$$

其中， M 为多重度， S 是电子自旋量子数的代数和。

激发态到基态存在两种传递途径，一种是通过系间跨越、内转移、外转移、振动弛豫等耗散，属于无辐射跃迁；另一种是辐射跃迁，伴随荧光、延迟荧光、磷光等现象。荧光是由第一激发单重态的最低振动能级向基态跃迁产生的，持续时间大概在 $10^{-7} - 10^{-9}$ s，而磷光是由第一激发三重态的最低振动能级向基态跃迁产生的，持续时间大概在 $10^{-4} - 10$ s。荧光由于激发态停留时间短、返回速度快，因此发生的几率大、发光强度相对大。为了更方便地解释各种现象与机制，我们利用电子能级图介绍：

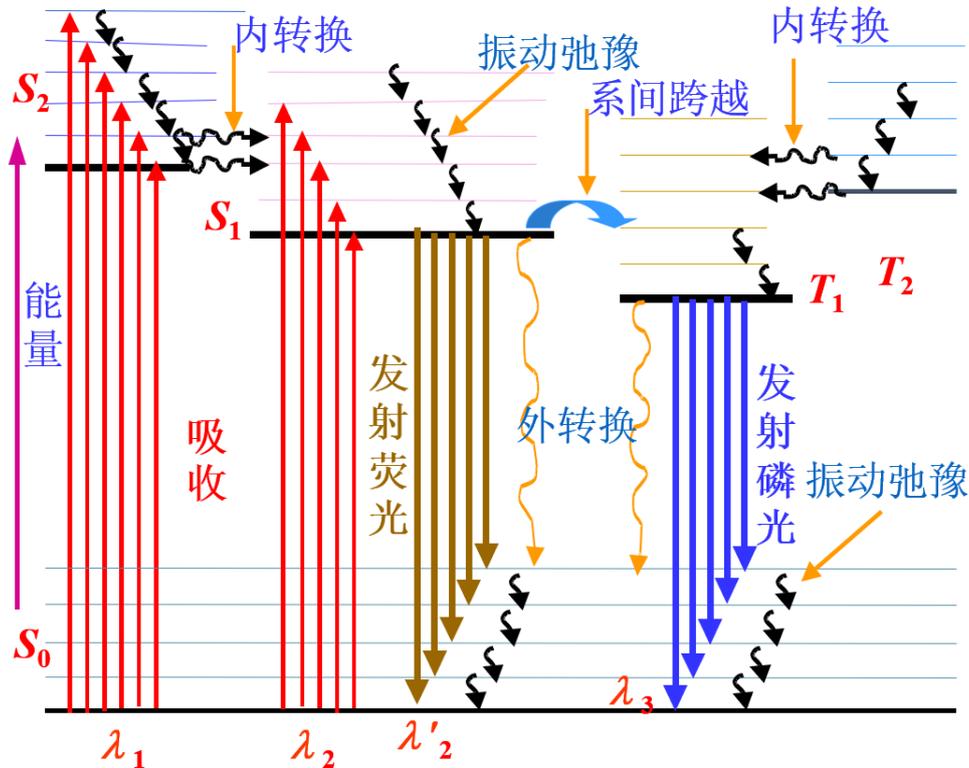


图 1: 电子能级图

由于每一个能级存在一定的宽度，电子在吸收光子后会跃迁到略高于最低振动能级的位置，而后通过**振动弛豫**耗散能量，逐步降低能量；在能量降低过程、结束能量降低时，其能量可能会处于另一激发能级的能量区间内，此时可能会发生**内转换**，即电子转换到另一个能级上，再通过振动弛豫降低能量，降低到该能级的最低振动能级；而在降低能量过程中，其能量可能处于另一系的能级范围内，比如 S_1 降低时可能处于 T_1 范围内，此时可能会发生**系间跨越**，电子则转移到了 T_1 的激发态。在每一个能级上，电子都可能直接发生辐射跃迁，跃迁到低能级并发射光子。可见，荧光的能量较高，波长较短，发光时间较短；磷光能量较低，波长较长，发光时间较长。

2.2 荧光激发光谱

每一种荧光化合物都具有两种特征光谱——激发光谱和发射光谱。

- 荧光激发光谱：荧光激发光谱（激发光谱），是通过测量荧光体的发光通量随波长变化而获得的光谱，它反映了不同激发光引起荧光的相对效率。激发光谱可供鉴别荧光物质，在进行荧光测定时供选择适宜的激发波长。
- 荧光发射光谱：荧光发射光谱又称荧光光谱，如果激发光的波长和强度保持不变，而让荧光物质所产生的荧光通过发射单色器后，照射于检测器上，扫描发射单色器并检测各种波长下相应的荧光强度，然后通过记录仪记录荧光强度对发射波长的关系曲线，所得到的谱图，称为荧光光谱。荧光光谱表示在所发射的荧光中各种波长组分的相对强度。荧光光谱可供鉴别荧光物质，并作为在荧光测定时选择适当的测定波长或滤色片的根据。

2.3 稀土离子发光特性

稀土离子的发射光谱较为特别，其由于具有未充满的 $4f$ 电子壳层，且 $4f$ 电子被外层的全满 $5s$ 、 $5p$ 电子壳层屏蔽，使稀土离子能带结构受环境的影响较小，使稀土离子具有类原子的光谱性质，容易发生能级跃迁，发射大量不同



波长的光。

- +3 价稀土离子 $f - f$ 跃迁呈现尖锐的线状光谱，发光的色纯度高。

- 荧光寿命跨越从纳秒到毫秒 6 个数量级。
- 吸收激发能量的能力强，转换效率高。
- 物理化学性质稳定，可承受大功率的电子束、高能辐射和强紫外光的作用。

3 实验仪器

- 荧光光谱仪：利用 UV-VIS 光源以及激发单色仪可以得到较好的单色光，范围大致在 260 – 700nm 间，激光照射位于样品仓的样品，样品发出的光通过发射单色仪，并通过探测器，即可得到其发射光谱。
- 滤光片：使待定波长的光通过，其他波段的光反射或衰减的光学元件。其优点为具有高峰值透射率，平坦的通带光谱，在很宽的波段范围内具有极好的截止，并且湿温度稳定性较好。滤光片有多种分类：这里我们选取波长 350nm 的长波截止滤光片，只有波长大于 350nm 的光可以通过。
- 待测样品：固体样品 ($Y_2O_3:Eu$) 和液体样品（罗丹明溶液）。

4 实验内容

1. 粗测发射谱：根据吸收谱确定激发波长，或直接选用能量较高的蓝紫光（这里选取 350nm）作为激发波长，测试预期波长范围的发射光谱。
2. 测试激发谱：根据发射谱确定发射波长，测试不同波长激发下该发射波长的荧光强度。
3. 测试发射谱：根据激发谱确定最佳激发波长，测试发射谱。

5 实验结果

5.1 固体样品——稀土材料

首先考虑波长为 350nm 的激发光，并且入口狭缝为 5nm，测量其在可见光范围内的发射光谱。注意到实验中使用了长波截止滤光片，只有波长大于 350nm 的光可以通过，而如果波长到达两倍即 700nm，又可能因为二级干涉造成干扰；因此发射光谱测量范围设置为 380 – 680nm，步长为 1nm。由此可以得到如下的发射光谱：

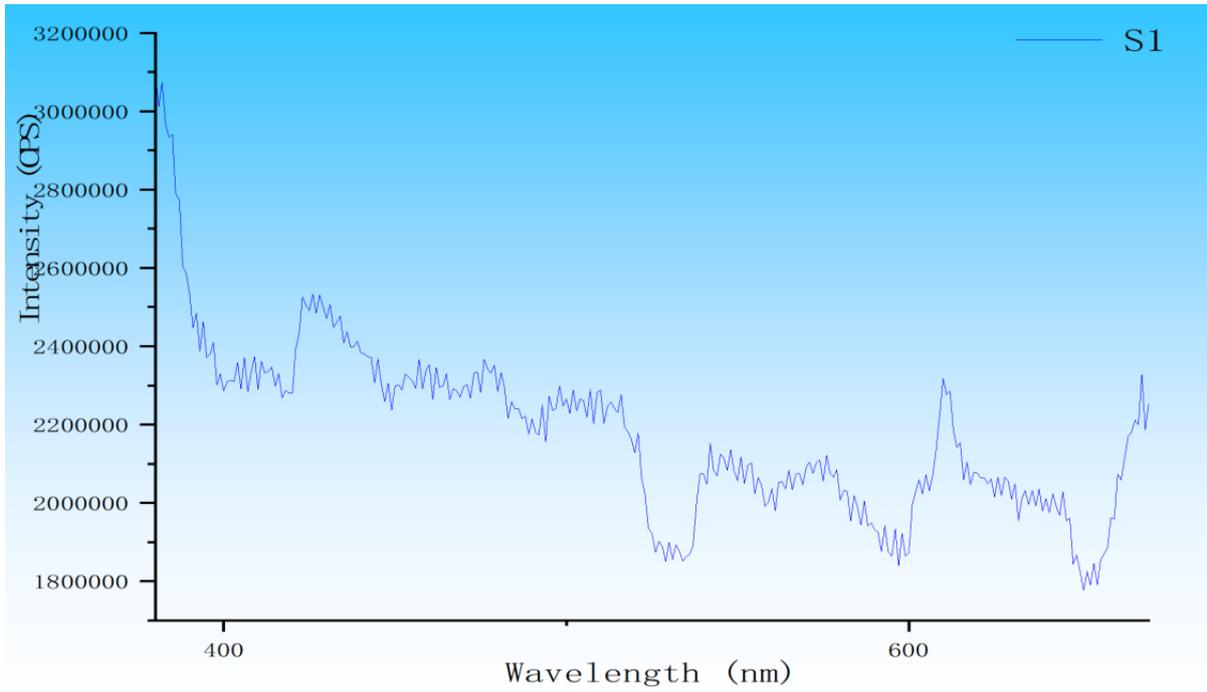


图 2: 固体 $Y_2O_3:Eu$ 粗测发射光谱

从图中可以读出，峰值为 610nm 处。按照上面的波段选择原则，在 330nm – 580nm 测试激发谱：

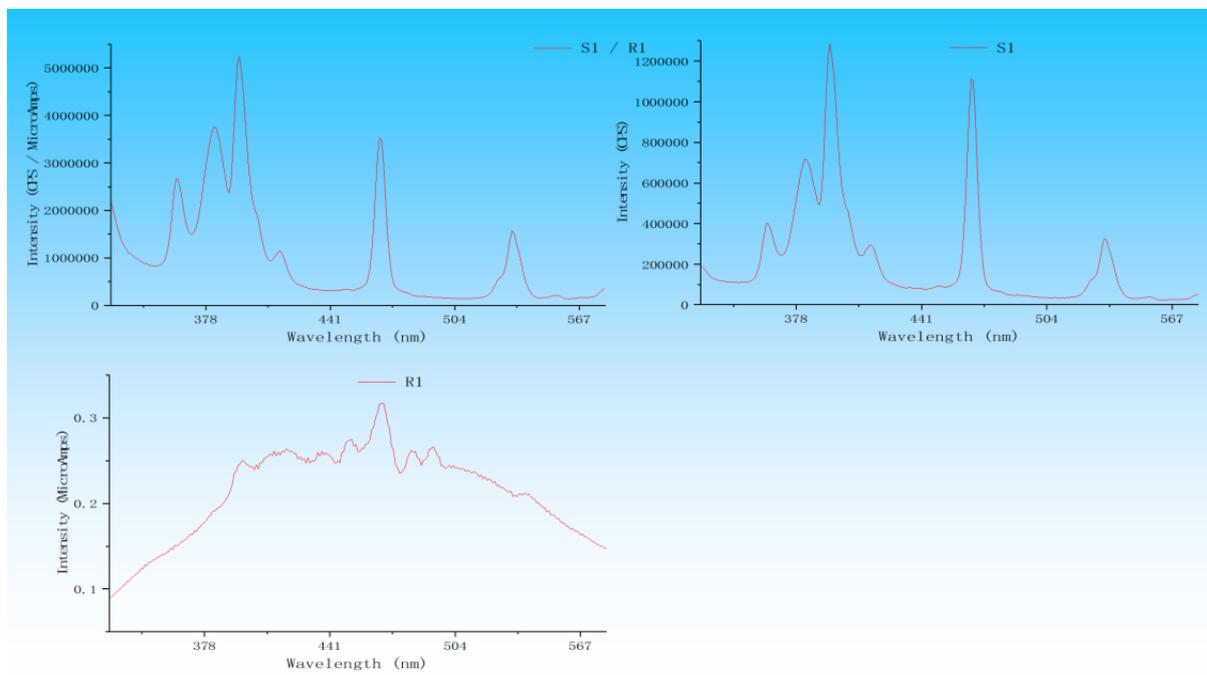


图 3: 固体 $Y_2O_3:Eu$ 激发光谱

图像上可以读出效率峰值在 466nm，以此为基础，选择在 496nm – 902nm：

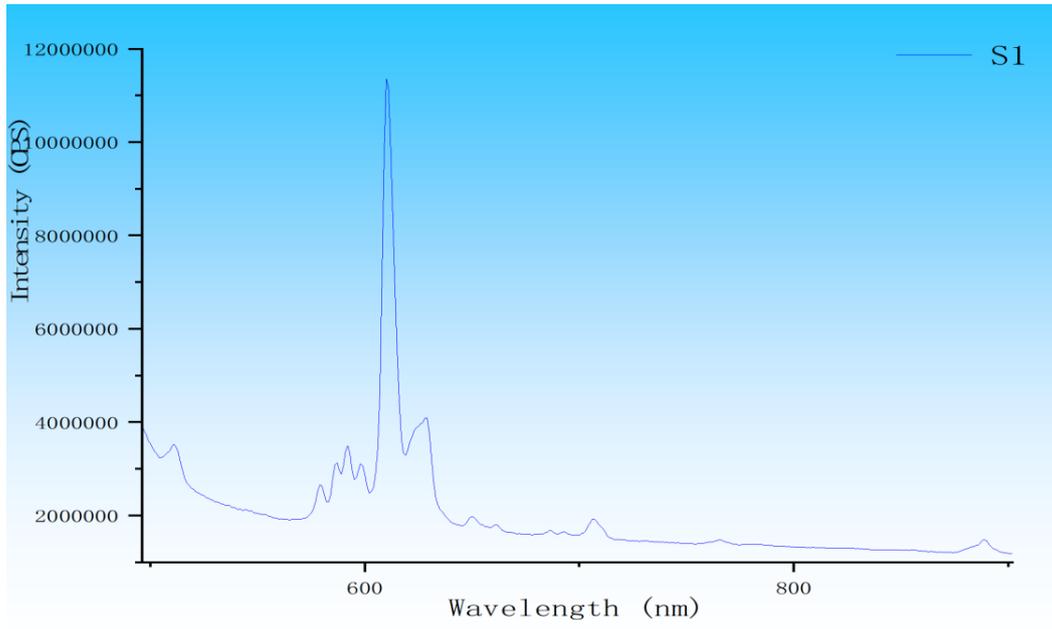


图 4: 固体 $Y_2O_3:Eu$ 细测发射光谱

5.2 液体样品：罗丹明溶液

发射光谱测量范围设置为为 380 – 680nm，步长为 1nm。由此可以得到如下的发射光谱：

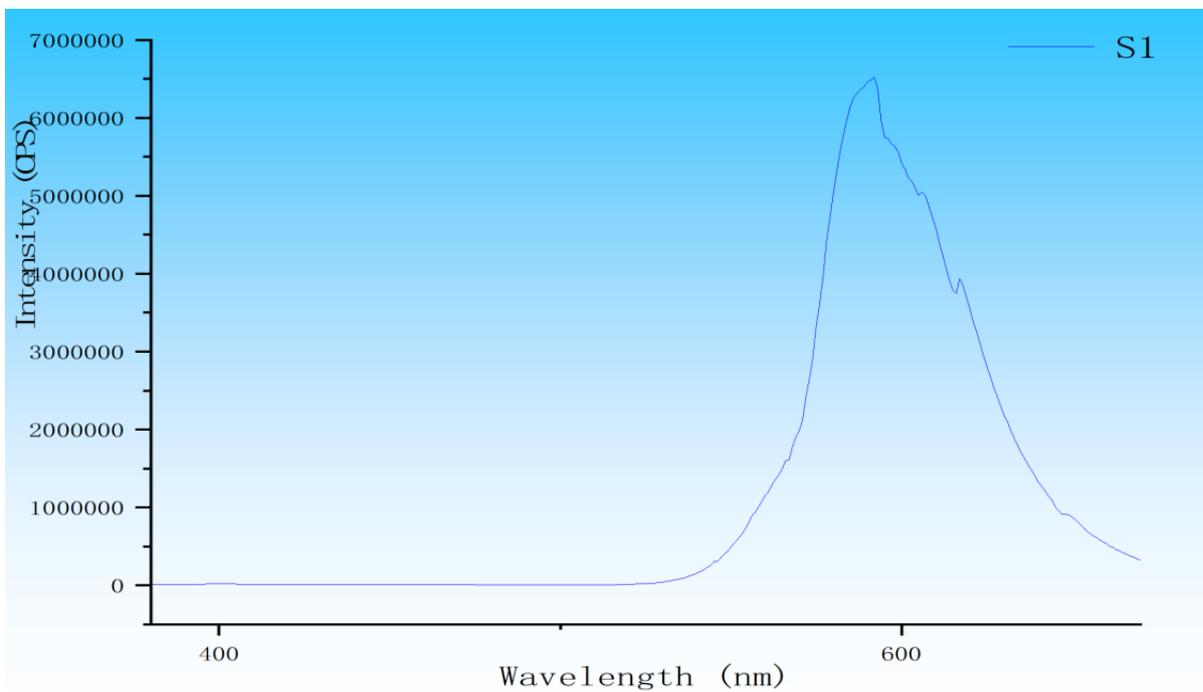


图 5: 液体罗丹明溶液粗测发射光谱

从图中可以读出，峰值为 592nm 处。按照上面的波段选择原则，在 330nm – 560nm 测试激发谱：

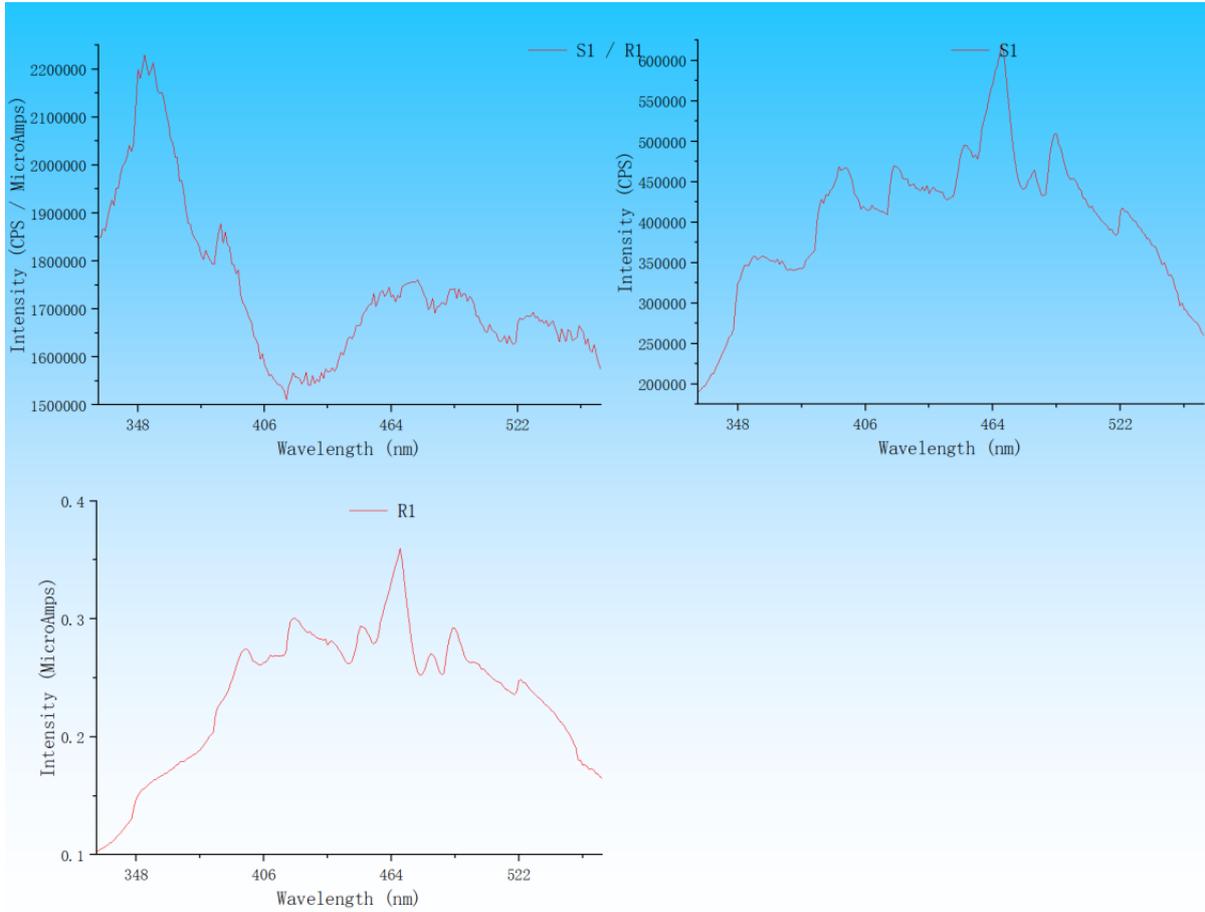


图 6: 液体罗丹明激发光谱

图像上可以读出效率峰值在 468nm，以此为基础，选择在 498nm – 906nm：

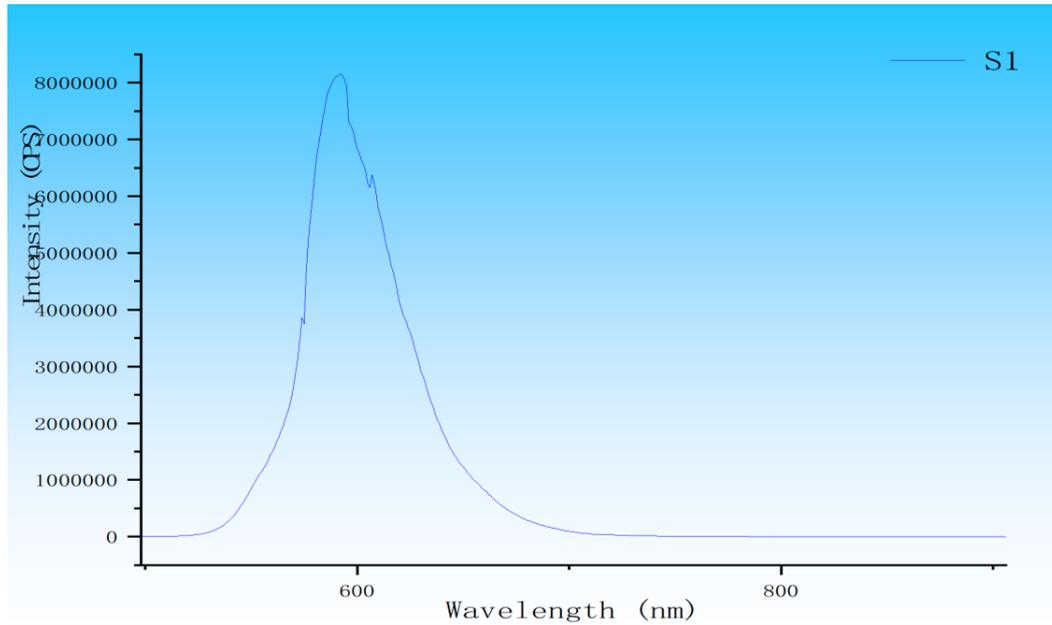


图 7: 液体罗丹明溶液细测发射光谱

6 思考题

6.1 滤光片的选择

JB510 对 500nm 以上的光基本都能透射, ZWB2 透射紫外光。实验中需要将光源光滤去, 留下荧光, 而光源基本上在 300nm – 400nm 范围, 所以应选择 JB510 作为滤光片。

6.2 光栅的分辨

对于透射光栅, 光栅方程为:

$$d \sin \theta = m\lambda \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

其中 d 为光栅常数, 这里分别为:

$$d_1 = \frac{1}{1200} \text{mm} \approx 833 \text{nm} \quad d_2 = \frac{1}{600} \text{mm} \approx 1667 \text{nm}$$

因此可以得到, 对于两块光栅, 波长满足:

$$\lambda_1 = \frac{d_1}{m} = \frac{833}{m} \text{nm} \quad m = 1, 2, 3 \dots$$

$$\lambda_2 = \frac{d_2}{m} = \frac{1667}{m} \text{nm} \quad m = 1, 2, 3 \dots$$

因此第一块是可见光栅, 第二块为红外光栅。

光栅的色分辨本领为:

$$R = mN = m \frac{D}{d}$$

其中, D 为光栅的尺寸, d 为光栅常数。因此实际上, 对于相同大小的光栅, 显然刻槽密度 1200条/mm 的光栅分辨率较高。



6.3 改进测量灵敏度

- 提高进入探测器光线的单色性。
- 提高光线的光强。
- 选用合适的滤光片。

参考文献

- [1] 中国科学技术大学物理实验教学中心. 红外荧光光谱实验讲义. Sept. 10, 2020. URL: <http://pems.ustc.edu.cn/uploads/project/20200910/dd9828fc079b70d6e189727059a61d89.ppt> (visited on 05/30/2024).