

红外荧光光谱预习报告

王启骅 PB20020580

2023 年 4 月 3 日

1 实验目的

测量红外荧光光谱

2 实验原理

荧光：光致发光的冷发光现象，是辐射跃迁的一种，是物质从高能态向低能态跃迁所释放的辐射。

分子能级：

基态：一个分子中的所有电子的排布都遵从构造原理。

激发态：当一个分子中的电子排布不完全都遵从构造原理时，分子被称为处于激发态。

构造原理：能量最低原理；泡利不相容原理；洪特规则。

跃迁特点：

基态 (S_0) → 激发态 (S_1 、 S_2 、激发态振动能级)：吸收特定频率的辐射；量子化；跃迁一次到位；

激发态 (S_1 、 S_2 、激发态振动能级) → 基态 (S_0)：多种途径和方式 (见能级图)；速度最快、激发态寿命最短的途径占优势；

电子激发态的多重度： $M=2S+1$ ， S 为电子自旋量子数的代数和 (0 或 1)；平行自旋比成对自旋稳定 (洪特规则)，三重态能级比相应单重态能级低；大多数有机分子的基态处于单重态；

激发态停留时间短、返回速度快的途径，发生的几率大，发光强度相对大；荧光： $10^{-7} \sim 10^{-9}$ s，第一激发单重态的最低振动能级 → 基态；磷光： $10^{-4} \sim 10$ s；第一激发三重态的最低振动能级 → 基态；

2.1 辐射能量传递过程

荧光发射：电子由第一激发单重态的最低振动能级 → 基态 (多为 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁)，发射波长为 λ'_2 荧光； $10^{-7} \sim 10^{-9}$ s。发射荧光的能量比分子吸收的能量小，波长长； $\lambda'_2 > \lambda_2 > \lambda_1$ ；

磷光发射：电子由第一激发三重态的最低振动能级 → 基态 ($T_1 \rightarrow S_0$ 跃迁)：电子由 S_0 进入 T_1 的可能过程： $(S_0 \rightarrow T_1 \text{ 禁阻跃迁}) S_0 \rightarrow \text{激发} \rightarrow \text{振动弛豫} \rightarrow \text{内转移} \rightarrow \text{系间跨越} \rightarrow \text{振动弛豫} \rightarrow T_1$ 发光速度很慢： $10^{-4} \sim 100$ s。光照停止后，可持续一段时间。

2.2 光致发光

概念：如果分子因吸收外来辐射的光子能量而被激发，所产生的发光现象称为光致发光。

光致发光的过程：

当外部光源如紫外光，可见光甚至激光照射到光致发光材料时，发光材料就会发射出特征光如可见光，紫外光等，实际上光致发光材料的发光过程较复杂，一般由以下几个过程构成。基质晶格或激活剂（或称激发中心）吸收激发能，基质晶格将吸收的激发能传递给激活剂，被激活的激活剂发出荧光而返回基态，同时伴随有部分非发光跃迁，能量以热的形式散发。

2.3 荧光激发光谱和发射光谱

任何因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（激发光谱），就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光片的根据。

2.4 稀土离子发光

稀土元素由于具有未充满的 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。

2.5 上转换荧光

斯托克斯定律认为材料只能受到高能量的光激发，发出低能量的光。但是后来人们发现，其实有些材料可以实现与上述定律正好相反的发光效果，于是我们称其为反斯托克斯发光，又称上转换发光。

目前的主要应用为红外光激发发出可见光的红外探测，生物标识，和长余辉发光的警示标识，防火通道指示牌或者室内墙壁涂装充当夜灯的作用等

2.6 光谱测试步骤

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。

2.7 实验内容

- 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。

2.8 实验设备与材料

Horiba Fluorolog - 模块式荧光光谱仪、
YVO4: Er³⁺, Yb³⁺

2.9 实验方案

方案一：

选择合适的参数测量 YVO4: Er³⁺ 粉末样品的可见以及近红外激发光谱与发射光谱

方案二：（选做）

选用 980 nm 的激光器测试 YVO4: Er³⁺ 粉末样品的上转换发光，根据选择合适的参数测量样品的可见波段的发射光谱