

· 师生笔谈 ·

doi: 10.3866/PKU.DXHX201603019

www.dxhx.pku.edu.cn

反斯托克斯荧光是荧光吗

米 程*

(云南师范大学化学化工学院, 昆明 650500)

摘要: 阐释了反斯托克斯光的发光原理。根据荧光的定义, 得出反斯托克斯光不属于荧光的结论。指出了仪器分析课程中存在的概念性错误, 简要分析了错误原因。

关键词: 反斯托克斯荧光; 发光机理; 仪器分析

中图分类号: G64; O657.31

Does Anti Stokes Fluorescence Belong to Fluorescence

MI Cheng*

(Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, P. R. China)

Abstract: The luminescence mechanism of anti stokes light is explained in this paper. According to the definition of fluorescence, it is concluded that the anti stokes fluorescence does not belong to fluorescence. This paper points out the conceptual mistakes in the teaching materials of instrumental analysis, and briefly analyzes the causes of the mistakes.

Key Words: Anti stokes fluorescence; Luminescence mechanism; Instrumental analysis

在现行化学专业仪器分析课程的教学计划中, 原子荧光分析法属于选讲内容, 大部分学校教师都按照课本讲授。其中原子荧光的发光类型里有一种被称之为反斯托克斯荧光的非共振荧光^[1]。这是一种发射波长小于激发波长的电磁辐射且使用光热两种能量激发, 所以这种发光又被称为“热助阶跃线荧光”。1970年首次在实验中观测到了铟的反斯托克斯荧光^[2], 铟有一个较低的亚稳能级。吸收热能后处在这一能级上的原子可吸收 451.13 nm 辐射后而被进一步激发, 然后跃迁至基态而发射 410.18 nm 的荧光。1981年, 首次成功实现由激光作为激发源的气态 CO₂ 反斯托克斯荧光发射, 并由此打开了反斯托克斯荧光新的应用之大门, 即反斯托克斯荧光制冷技术。这种制冷技术是缘于反斯托克斯荧光和激发光之间的能量差, 发光体发射反斯托克斯荧光后, 会借助外界热源或降低自身温度来补齐这部分能量差, 从而达到制冷的宏观表现。然而, 严格来讲, 反斯托克斯荧光并不属于荧光, 其发光机理与荧光有本质的区别。

1 原子荧光中反斯托克斯光发光的机理

这种发光有两种发光机理^[3], 一种是受热助激发(H1)至亚稳态(E1)的原子核外电子被光辐射激发至较高的激发态(E2), 由激发态(E2)跃迁回基态(E0)时所发出的光, 如图1中的A与B; 另一种是基态(E0)原子核外电子被光辐射激发至较高的激发态(E2)受热助(H1)过程进一步激发至激发态(E3), 由激

*通讯作者, Email: 1641744978@qq.com

发态(E3)跃迁回基态(E0)时所发出的光,如图1中的C与D。

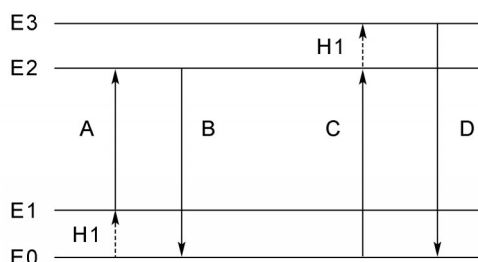


图1 反斯托克斯发光产生机理示意图

2 反斯托克斯荧光是荧光吗

按照荧光的定义,荧光属于光致发光,所谓光致发光是指处于基态的电子吸收激发光的能量后,跃迁到高能级,在高能级不稳定,处于激发态的电子以发出光的形式释放能量回到基态,这种光被称为荧光。而在发射反斯托克斯光的过程中,使用了热能辅助激发,即热和光共同参与了激发,显然不符合荧光光致发光的定义。基于上述观点,严格说来,原子荧光中的反斯托克斯发光不属于荧光。这是一种错误归类,然而这两种发光类型只有在物理学专著中才有区分,在很多现行化学专业教材中并没有严格加以区分,其中不乏“十二五”国家级规划教材。

3 错误归类的原因浅析

反斯托克斯发光最早是在1928年拉曼研究光散射^[4]现象中发现的,当波长为 λ_0 的单色光入射到介质上时,除了被介质吸收、反射和透射外,总会有一部分光被散射,这部分散射光中有一类就是波长比入射光波长小的光,这种散射线被称为反斯托克斯线。1964年原子荧光分析法正式建立,前人在研究发现了发射光波长比激发光波长短的发光现象,可能受到当时早期文献的影响,照搬了拉曼散射中有同样现象的反斯托克斯线的定义,造成定义上的不严谨。

4 结 语

显而易见,原子荧光中的一种发光类型“反斯托克斯荧光”不属于荧光,建议将其改为反斯托克斯发光。这一结论对正确区分原子荧光中的发光类型、澄清以往的错误归类有重要的指导意义。

参 考 文 献

- [1] 孙汉文. 原子光谱分析. 北京: 高等教育出版社, 2002: 225–228.
- [2] 西赫拉, V. 原子荧光光谱学. 吕尚景, 蒋敬佩, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1979: 5–8.
- [3] 武汉大学. 分析化学(下册). 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2007: 119–120.
- [4] 陶少华, 刘国根. 现代谱学. 北京: 科学出版社, 2015: 128–132.