

固相法合成上转换荧光粉及光谱测量虚拟仿真实验,考察学生荧光粉组分设计、实验准备、安全煅烧处理、上转换发光性能测试与分析等理论知识的应用能力。上转换发光机制是课程的基本原理。

### 1) 稀土离子上转换发光的基本原理

上转换材料的发光机理是基于双光子或多光子过程。发光中心相继吸收两个或多个光子,经过无辐射弛豫达到发光能级,由此跃迁到基态放出一可见光子。为了有效实现双光子或多光子效应,发光中心的亚稳态需要有较长的能级寿命。稀土离子能级之间的跃迁属于禁戒的 f-f 跃迁,因此有长的寿命,符合此条件。图 3-4-1 简略地表示出上转换过程的基本原理。

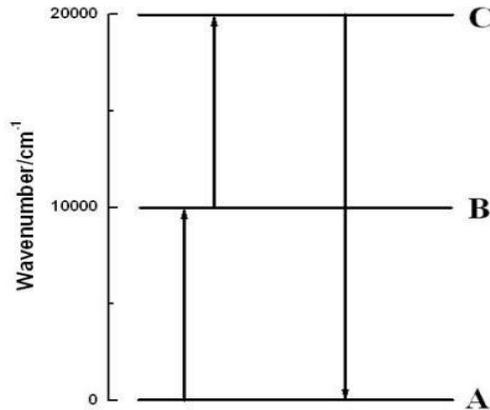


图 3-4-1 上转换发光原理图

图中 A 为基态能级, B 和 C 为激发态能级。能级 B 与 A 间的能量差与能级 C 与 B 间的能量差相等。当激发能量与上述能量差一致时,离子会从基态能级 A 激发到能级 B。如果能级 B 的寿命足够长,离子将被进一步激发到能级 C,最终产生能级 C 到 A 的发射。

### 2) 实现上转换发光的跃迁机制

上述过程是一种理想化的上转换情况,实际上存在着多种上转换过程,如图 3-4-2 所示:

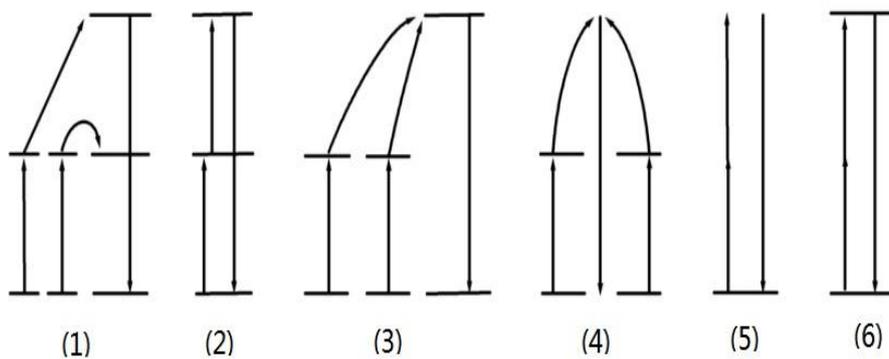


图 3-4-2 几种上转换过程的能级示意图

① 能量传递: 离子 A 将其激发能量传递给离子 B, 接受能量后的离子 B 被激发到高能级, 并由此辐射跃迁回基态, 产生上转换发光。

② 两步吸收: B 离子通过两次吸收激发能量被激发到高能级, 并辐射跃迁回基态, 产生上转换发光。

③ 协同敏化: 两个处于激发态的 A 离子同时将能量传递给 C 离子, 使其激发到更高的能级, 最后, 由 C 的激发能级产生发射。

④ 协同发光：将两个 A 离子的激发能量相结合，产生一个发射光子。在发射光子处没有真正的能级。

⑤ 二阶谐波（倍频）机理：辐射光频率被加倍，在此过程中，没有发生任何吸收跃迁。

⑥ 双光子吸收：在不借助任何中间能级情况下，双光子被同时吸收。随后从激发能级产生一个发射光子。

### 3) 上转换发光吸收光子数的判定

上转换发光强度与激发功率之间有如下关系：

$$I_{up} \propto I_p^n \quad (1)$$

其中  $I_{up}$  表示样品的发光强度， $I_p$  表示激发源的激发功率， $n=(1,2,3,\dots)$  表示到达相应的激发态所需要的光子数量。根据上述关系式，如果能够获得上转换发光材料在不同激发功率  $I_p$  下的发射光谱，做发射峰积分强度  $I_{up}$ （实验中近似使用发射峰强度）随激发功率  $I_p$  的变化曲线，将横纵坐标均变换为对数坐标后进行直线拟合，所得拟合直线的斜率即为该发射峰对应的上转换过程所需吸收的激发光光子数量  $n$ 。

知识点：共 12 个

1. 荧光粉的组分设计
2. 荧光粉基质、激活剂和敏化剂的基本概念和作用
3. 电子天平的使用方法和注意事项
4. 化学药品称量规则
5. 高温固相合成工艺——混料与煅烧
6. 马弗炉的控制与使用
7. 荧光光谱仪光路结构与原件
8. 荧光光谱仪激发与发射光谱测量
9. 上转换发光测量与分析技术
10. 稀土离子能级特性与跃迁机制
11. 线性拟合在稀土离子多光子吸收判定中的应用
12. 稀土离子能量传递过程分析与评价

(2) 核心要素仿真设计（对系统或对象的仿真模型体现的客观结构、功能及其运动规律的实验场景进行如实描述，限 500 字以内）

(1) 实验场景。实验中，实验者以第一视角可在药品工具间、样品制备间、热处理间和光学检测间之间自由行走，面向实际工艺过程和光谱测试设计仿真操作，逼真的仿真效果保障了真实的临场体验。

(2) 仪器设备。仪器设备力求外观、界面、指令、运行的高度还原，提供充分的自由度。例如，电子天平的调平需逐次逼近；称量药品时称量纸的使用、去皮操作、剩余药品的处理等具有多个路径；烘箱、马弗炉的温控程序可自由设置，允许重置。高度还原的仪器设备大幅提升了实操体验。

(3) 光谱仪光学元件的拆解。采用 3D 仿真模拟光谱仪光路部分的元件拆解和组装，可更直观地了解光谱仪基本构造，学习光路中主要光学元件的功能和作用。深入理解光谱仪参数设置所针对的关键部件的改变，结合扫描模拟动画掌握光谱扫描的本质。对实体实验具有很好的拓展和完善作用。

(4) 光谱仪参数设置。光谱仪参数设置充分自由化，且所有参数设置结果均会对应光谱输出。但输出光谱的正确性和有效性需学生自行判断，并作出合理的调整和改变，直到获得正确的光谱。对于无光谱输出等明显错误，学生需要自行查找原因。参数设置的高自由度和光谱测量的高交互性，为实验的设计性和科学性提供了充分保障。