

悬浮颗粒散射引起的荧光增强现象

贾惟义 熊季午

(中国科学院物理研究所)

1983 年 1 月 8 日收到

提 要

在含有悬浮颗粒的荧光物质溶液中,观测到由微颗粒散射引起的荧光增强现象. 这种增强效应可能是由 Rayleigh 散射和 Mie 结构共振散射引起的.

这里我们报道了首次观察到的悬浮颗粒的散射引起的荧光增强现象. 在最初的实验中,我们企图观察银粉颗粒对吡啶分子的 Raman 散射是否有增强效应,没有得到肯定的结果,但却在实验中注意到银粉散射对吡啶液体的微弱的杂质荧光背景有所增强(约 50%). 这种增强被推测为由 Rayleigh 散射或 Mie 散射引起的,应该具有某种普遍性,即任何有荧光辐射的溶液或液体中,悬浮的固体颗粒(或者更一般地,任何荧光物质中的微小异质颗粒)对光的散射都有可能使荧光激发增强. 为了证实这一推断,我们测量了悬浮于若丹明 R6G 染料的酒精溶液中 Y_2O_3 颗粒的光散射对染料荧光的增强.

在若丹明 R6G 的荧光实验中,其酒精溶液浓度为千分之一. Y_2O_3 粉是市售光谱纯试剂,在可见光范围,不存在任何吸收谱,其颗粒度估计在微米至十几微米范围. 酒精的折射率为 1.36, Y_2O_3 的折射率为 1.93. 激发光波长为 $4880\text{\AA}$, 功率约为 50mW. 光束聚焦在离液槽液面之下 10mm 处,沿 90° 方向收集荧光. 较大的 Y_2O_3 颗粒受重力和布朗运动驱动力作用缓慢地沉淀,在液槽上部溶液中的颗粒逐渐减少,由颗粒散射引起的荧光增强逐渐减弱. 图 1 为记录到的荧光衰变曲线. 当 $t \rightarrow \infty$, 荧光强度趋于一个稳定值. 此值比未加 Y_2O_3 时的荧光强度要高,这意味着溶液中仍存在着做布朗运动的微细颗粒. 这些颗粒用肉眼也能看见.

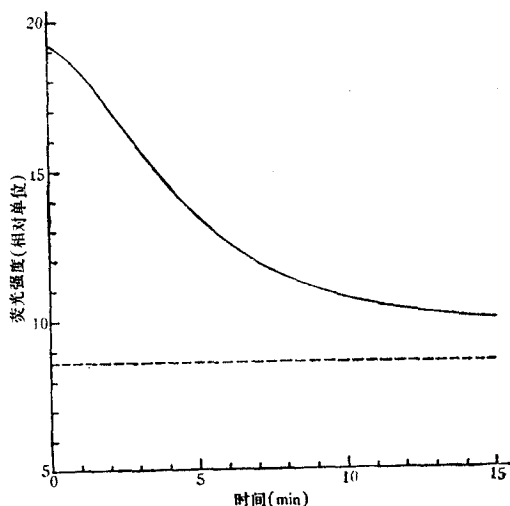


图 1

在悬浮有 Y_2O_3 颗粒的若丹明 R6G 酒精溶液中(浓度为 1×10^{-3}), 颗粒散射引起的荧光增强随颗粒的沉淀而减弱; 检测荧光波长为 $5524\text{\AA}$; 虚线表示纯 R6G 溶液的荧光强度; 激光波长为 $4880\text{\AA}$; 功率为 50mW

图 2 为纯的及含有 Y_2O_3 悬浮颗粒时 R6G 的荧光光谱。测量时,要将含 Y_2O_3 的溶液彻底搅拌,静置两分钟之后,开始测量和记录。记录整条曲线的时间约五分钟,其间悬浮液不断沉淀,因此记录到的荧光峰值要偏低一些,曲线的形状也会受到一些畸变。当溶液中混有适量的 Y_2O_3 颗粒时,峰值处的荧光可增强 2.5 至 3 倍。

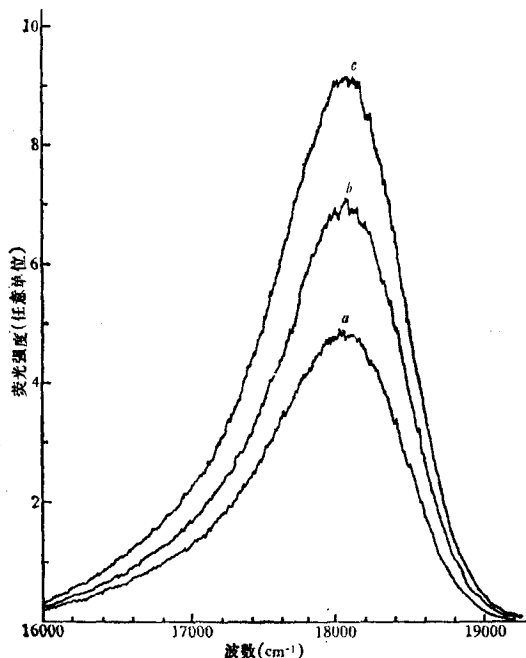


图 2

a 为纯 R6G 酒精溶液; b 为含有 $0.4\text{mg}/\text{cm}^3$ Y_2O_3 粉末; c 为含有 $1\text{mg}/\text{cm}^3$ Y_2O_3 粉末; 激光波长为 $4880\text{\AA}$; 功率为 50mW ; 光谱仪自高波数向低波数扫描

荧光强度相对于激光功率是线性的,即纯的及含有 Y_2O_3 悬浮颗粒的若丹明酒精溶液,其荧光强度都正比于激光功率。

微颗粒的散射引起的这种荧光增强可能有两种来源:直接的 Rayleigh 散射增强和 Mie 结构共振散射增强。在 Rayleigh 散射的增强机制中,光在颗粒间多次受到散射,使荧光分子受到更有效的激发。直径为 a 的球形颗粒的 Rayleigh 散射截面为^[1]

$$I = \frac{128\pi^5 a^6}{3\lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2. \quad (1)$$

这里 λ 为入射波长, m 为相对折射率,等于颗粒折射率 n_2 与液体折射率 n_1 之比,此值越大,散射越强。Rayleigh 散射和颗粒尺寸 a 的 6 次方成比例,粒子越大,

散射越强。这和图 1 所示结果并不一致。悬浮液在经历 15 分钟后,估计约有 95% 以上的颗粒都已沉淀,溶液中仅残留少量微小粒子。这部分微小粒子引起的荧光增强占总增强值的 12%,这比由 (1) 式估计的要大得多。因此,直接由 Rayleigh 散射引起的荧光增强效应可能只占很少的一部分。

微颗粒的 Mie 结构共振散射引起的非弹性发射 (Raman 散射及荧光发射) 增强近年来受到很大的重视^[2-5],它不仅有着潜在的应用前景,而且从一个很有力的角度直接阐明了表面增强 Raman 散射的微观机制^[6]。按照结构共振散射模型,介质小球具有自然谐振特征频率 $\omega_{n,r}$,它与小球的折射率和直径有关,“ n, r ”表示谐振模的“量子数”。当入射光频率 $\omega_i = \omega_{n,r}$,在介质球边界附近将产生极强的偶极场,使处于介质球内或附近的分子产生 Raman 散射或荧光的增强。当 $\omega_i \approx \omega_{n,r}$,但 Raman 散射光或荧光频率 $\omega_s = \omega_{n,r}$,也会出现这种增强。这是单共振情形。当同时满足 $\omega_i = \omega_{n,r}$, $\omega_s = \omega_{n',r'}$ 时,将出现双重共振,增强效应将更加明显^[5]。Kerker 等预言^[7,8],对于吡啶分子的 1010cm^{-1} 线,当银粉胶体颗粒直径约 $50\text{\AA}$ 时,用 $3820\text{\AA}$ 光束激发时,可以产生 10^6 数量级的 Raman 增强,可以和银表面的 Raman 增强强度相比^[9]。实验上已经观测到介质微颗粒对弹性散射的共振增强^[10],胶体银或金颗粒表面对吡啶分子 Raman 散射的增强^[11],微球形颗粒共振散

射对球内放入的染料分子荧光的增强^[3]以及细玻璃纤维的共振散射对于表面染料涂层的荧光增强^[4]。在这些共振增强实验中,都出现被增强了的锐结构谱,相对应 Raman 线或颗粒的自然谐振频率。在我们的吡啶实验中,未观测到银粉对 Raman 散射的增强,是因为银粉颗粒太大,其谐振频率远离激发光波长。

我们观测到的荧光增强可能主要是由这种 Mie 结构共振散射引起的,并可能是单共振情形,相对应 $\omega_i = \omega_{n,m}$ 。所不同的是,我们观察到的是整个荧光谱带的增强,并未看到任何锐结构。其原因可能是,我们的 Y_2O_3 粉末没有经过任何筛选,其粒度在很大的范围内变化,并以大颗粒为主。大颗粒倾向给出很宽的且弱的共振散射谱。整个荧光增强是不同尺寸的颗粒及相同颗粒的不同谐振模的共振散射的叠加,因此不出现结构是可以预料的。如果假定颗粒附近的荧光分子占溶液内分子总数的千分之一或万分之一,那么由实验估计出的荧光增强因子约为 2×10^3 或 2×10^4 。

为进一步确证这些增强机理,实验中需要有确定尺寸的球形颗粒,需要知道悬浮液的占空比。进一步的实验正在进行中。

曾和王焕元同志进行过有益的讨论,屠安同志参加过部分测量,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, New York, (1969), p. 37.
- [2] H. Chew, P. J. McNulty and M. Kerker, *Phys. Rev. A*, **13**(1976), 396.
- [3] R. E. Benner, P. W. Barber, J. F. Owen and R. K. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 475.
- [4] J. F. Owen, P. W. Barber, P. B. Dorain and R. K. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, **47**(1981), 1075.
- [5] H. Chew and D. S. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **49**(1982), 490.
- [6] S. L. McCall, P. M. Platzman and P. A. Wolff, *Phys. Lett. A*, **77**(1980), 381.
- [7] D. S. Wang, H. Chew and M. Kerker, *Appl. Optics*, **19**(1980), 2256.
- [8] M. Kerker, D. S. Wang and H. Chew, *Appl. Optics*, **19**(1980), 4159.
- [9] M. G. Albrecht and J. A. Creighton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**(1977), 5215.
- [10] A. Ashkin and J. M. Dziedzic, *Phys. Rev. Lett.*, **38**(1977), 1351.
- [11] J. A. Creighton, C. G. Blatchford and M. G. Albrecht, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **75**(1979), 751; 790.

ENHANCEMENT OF FLUORESCENCE INDUCED BY SCATTERING FROM SUSPENDED PARTICLES

JIA WEI-YI XIONG JI-WU

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In solutions of fluorescent materials containing some suspended particles, an enhancement phenomenon has been observed. The effect is supposed to be caused by Rayleigh scattering and Mie structure resonance scattering from the particles.