

文章编号: 0253-2239(2006)10-1580-5

## 乙醇水溶液荧光发射的时域和频域特性研究\*

刘莹<sup>1,2</sup> 刘诚<sup>1</sup> 倪晓武<sup>1,2</sup> 骆晓森<sup>2</sup> 陆建<sup>2</sup> 沈中华<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 徐州师范大学物理系, 徐州 221116)  
(<sup>2</sup> 南京理工大学理学院, 南京 210094)

**摘要:** 针对乙醇水溶液荧光发射的四个特征参量进行了研究, 得出了该溶液发射荧光光子的时域和频域特征参量。发射光谱和激发光谱表明乙醇水溶液中含有三个结构不同的发光物质, 其发射峰分别位于 290 nm, 305 nm 和 330 nm 处, 与其相对应的最佳吸收峰为 265 nm, 280 nm 和 236 nm。荧光强度随溶液中乙醇与水体积混合比的变化规律也证实了三种不同发光结构的存在。在荧光光谱峰值波长处分别监测其荧光强度随时间的衰变过程, 将获得的荧光衰减动力学曲线采用指数方法拟合并进行解卷积处理, 测试的荧光寿命分别对应 8 ns, 12 ns, 25 ns。结合乙醇水溶液荧光发射的四个特征参量可以看出: 乙醇分子和水分子发生团簇作用形成了三个新的分子结构从而可发射具有不同能量的荧光光子。该研究结果能为乙醇-水分子的团簇结构研究提供参考。

**关键词:** 光谱学; 频域和时域; 荧光寿命; 乙醇-水分子

中图分类号: O433.4 文献标识码: A

## Frequency-Domain and Time-Domain Characteristic of Fluorescence Spectrum of Ethanol-Water Solution

Liu Ying<sup>1,2</sup> Liu Cheng<sup>1</sup> Ni Xiaowu<sup>1,2</sup> Luo Xiaosen<sup>2</sup> Lu Jian<sup>2</sup> Shen Zhonghua<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Physics, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221116)  
(<sup>2</sup> College of Science, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

**Abstract:** The four characteristic parameters of the fluorescence spectrum of ethanol-water solution have been studied. Their time-domain and frequency-domain characteristics have been obtained too. The emission and excitation spectra have indicated that there are three luminescent substances with different molecular structures in the ethanol-water solution. The fluorescence peaks center at 290 nm, 305 nm and 330 nm with the corresponding optimal absorptive peaks located at 265 nm, 280 nm and 236 nm, respectively. The variation of the fluorescent intensity with the volume fraction of ethanol also attests to the existence of the three different luminescent substances. The decay process of fluorescent intensity is detected at the center of the emission peaks, and it is fitted by an exponential function and the analyzed data are obtained by deconvolution. The fluorescence lifetimes are 8 ns, 12 ns, and 25 ns, respectively. From the four fluorescence characteristic parameters of ethanol-water solution, it can be concluded that when ethanol and water molecules are gathered together the clusters with new structures are formed which can emit fluorescence photons with different energy. The research contributes to the study of the molecular structure characteristic of ethanol-water cluster.

**Key words:** spectroscopy; frequency-domain and time-domain; fluorescence lifetime; ethanol-water molecule

\* 江苏省自然科学基金(BK2005010)、江苏省研究生创新培养计划(2004)和国家教育部青年高校教师奖励计划(2003-2008)资助课题。

作者简介: 刘莹(1970~), 女, 江苏徐州人, 副教授, 博士研究生, 主要从事光与生物分子、有机分子相互作用的实验和理论研究。E-mail: liuying70@126.com

导师简介: 倪晓武(1955~), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事激光武器毁伤机理、激光与物质相互作用物理、光子生物医学及其作用机理及测试方法等方面的研究。E-mail: nxw@njjust.edu.cn

收稿日期: 2005-12-26; 收到修改稿日期: 2006-03-07

## 1 引言

醇类分子的结构特点以及醇分子和水分子混合会形成新的分子结构,该课题是近期国外学者研究的热点之一<sup>[1~5]</sup>。醇类分子在气相、液相和固相下分子结构会发生明显的改变,即使最简单的醇类-甲醇分子的分子结构在不同的实验技术条件下研究者也会得出不同的结论。一般认为新的分子结构是一种由团簇作用形成的类似冰晶或窗格型的分子结构,但新的分子结构仍具有不确定性。对更复杂的醇类分子,如乙醇分子,固态时乙醇分子的结构已经有了比较统一的结论。液态下乙醇的分子结构比液态甲醇和固态乙醇结构更为复杂,因为液态乙醇分子中含有 6 个相对独立的原子和 21 个易受影响的局部结构因素,通过氢键相连可形成环状的团簇分子,或开放的链式结构。当乙醇和水分子形成混合溶液时,其结构更具有不确定度,其结构特点尚处于研究之中<sup>[6,7]</sup>。国外学者已经采用中子衍射、X 射线吸收和发射光谱等研究了乙醇-水的分子结构,但尚未得出公认的结论。

荧光光谱特别是单光子计数荧光光谱技术是研究分子结构较灵敏的分析方法之一。发光材料结构特征一般由荧光光谱的五个参量决定:激发光波长,发射光波长,发射强度,偏振度和衰变时间。荧光发射包括光谱(频域)特性和时间(时域)行为两方面的信息。稳态激发光谱和发射光谱已经被广泛地应用于鉴定化学、物理和生物过程中<sup>[8~10]</sup>,主要研究荧光光子的频域特征。和荧光强度衰变时间相关的是时间分辨荧光光谱,主要反映了物质发射荧光的时域特征。利用稳态和时间分辨荧光光谱可以研究分子荧光光谱特性、荧光寿命、荧光量子产率,并进而研究分子的结构<sup>[11,12]</sup>。乙醇和水均为非荧光物质,但乙醇和水混合形成水溶液,在紫外光的照射下,其吸收波长明显长于乙醇和水各自的极限吸收波长,而且吸收入射光后向外发射荧光<sup>[13,14]</sup>。分析认为是由于乙醇和水分子通过氢键相连形成了新分子,该分子具有发射荧光的特性。乙醇分子和水分子通过氢键相连形成了开放式的链式结构,并利用有机分析理论讨论了新团簇分子的可能类型<sup>[15]</sup>。但对其发射荧光机理和分子结构特点尚未有定论。本文利用相关单光子计数荧光光谱技术进行乙醇-水溶液的时域和频域光谱特征研究,从荧光发射的四个特征参量讨论乙醇水溶液的发光特点,并对其分子结构进行了初步的探讨。

## 2 实验仪器和方法

实验中采用的是英国 Edinburgh Instruments 公司生产的 FLS900 型稳态和时间分辨荧光光谱仪,其中稳态光谱测量的光源为波长连续可调的氙灯,激发光波长取 230~300 nm,发射谱扫描区间为 300~500 nm。荧光寿命测量采用时间相关单光子计数方法,充有氮气的高频放电脉冲闪光氙灯作为激发光源。选取输出的激发光脉冲波长为 236 nm,重复频率为 40 kHz,脉宽是 1.0~1.6 ns。在荧光光谱峰值波长处监测,累积计数 2000 次左右。将获得的荧光衰减动力学曲线采用指数拟合方法进行解卷积处理。实验样品为美国 TEDIA 公司生产的高性能液体色谱乙醇(HPLC ethanol),体积分数不低于 99.5%,并用三次蒸馏水稀释形成不同体积混合比的乙醇水溶液, $V_{\text{eth}}:V_{\text{w}}$  为 9:1,8:2,7:3, ..., 1:9, 其  $V_{\text{eth}}$  中为混合溶液中乙醇的体积, $V_{\text{w}}$  为混合溶液中水的体积,总混合体积为 3 ml 不变。

## 3 实验结果

### 3.1 乙醇水溶液的发射光谱和激发光谱

当采用波长短于 300 nm 的紫外光照射乙醇水溶液时,得到了其稳态荧光光谱图,具体实验结果已在文献<sup>[15]</sup>中详细讨论。从乙醇水溶液的稳态荧光光谱和发射光谱可以看出,300 nm 以内的紫外光照射乙醇水溶液可以引起荧光发射,荧光的中心波长分别为 290 nm,305 nm,330 nm,激发产生三种荧光光子的最大量子产率的人射光波长分别为 265 nm,280 nm,236 nm。不同荧光团吸收不同波长的激励光或发射不同波长的荧光,因此,乙醇分子和水分子形成的配合物有三种可能情形:第一种配合物的最佳吸收光波长为 236 nm,所发射荧光的中心波长为 330 nm;第二种可能的配合物吸收入射光光子的能量后发射的荧光中心波长为 305 nm,对应最佳激励光波长为 280 nm;第三种可能的配合物吸收入射光光子的能量后发射的荧光中心波长为 290 nm,其最佳激励光波长为 265 nm。

### 3.2 荧光强度和乙醇溶液体积混合比之间的关系

发射荧光的强度和激励光波长之间的关系基本同其激发光谱的变化规律,由于 330 nm 处的荧光发射远离激发光,受激励光的干扰较小,实验中主要研究了 330 nm 荧光光子的强度随乙醇与水的体积混合比的改变规律。

实验中采用具有最佳荧光量子产率、波长为

236 nm的激励光照射不同体积混合比的乙醇-水溶液,其稳态荧光光谱三维图以及荧光强度和乙醇-水

的体积混合比之间的关系如图 1 所示。

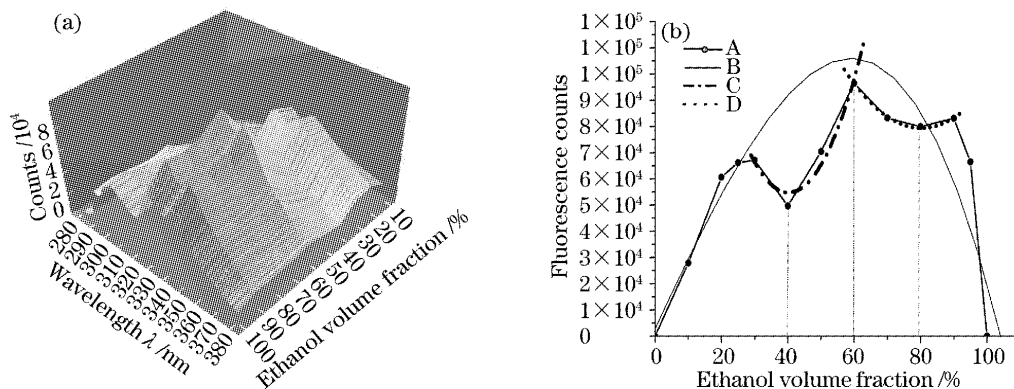


图 1 荧光光子数, 荧光波长和乙醇体积分数关系的三维图(a)以及数据处理曲线(b)

Fig. 1 Three-dimensional map of fluorescence photon number, emission wavelength and the volume fraction of ethanol in water (a) and the data processing curve (b)

图 1(a)为乙醇水溶液发射 330 nm 荧光光子强度(光子数)随乙醇体积分数变化的三维图,从图中明显看出当乙醇的体积的百分比大约为 60%时,荧光光子数最多,此时荧光发射强度最大,当体积分数小于 60%时,荧光光子数目减少,但在体积分数为 40%左右,荧光光子数目出现锐减,明显少于体积分数为 30%的溶液所发射的荧光光子数目,即此时出现了荧光强度猝灭的现象;同样当溶液中乙醇的体积分数大于 60%时,溶液所发射的荧光光子数目总体趋势减少,但在体积分数为 70%~80%时荧光光子数目锐减,其数目少于体积分数为 90%的溶液所发射的荧光光子数目,即当溶液中乙醇溶液的体积分数为 70%~80%时也出现了荧光猝灭现象。

图 1(b)是 330 nm 处的荧光光子数和乙醇与水的体积混合比率之间的关系图。图中 A 是实际测量的数据点连成的图形;B 是去掉变异点(40%和 80%的数据点)后经多次拟合曲线法处理得到的曲线;C 是将 40%附近的数据点拟合成的曲线;D 是将 80%附近的数据点进行拟合所得到的曲线。根据分析化学中的摩尔比率法<sup>[16]</sup>:两个非荧光物质混合后成为可以发射荧光的物质,由荧光强度和相对浓度间的关系曲线,可求得分子间的结合常数。由于形成新的团簇分子对浓度有很大的依赖性,不同浓度形成的新团簇分子的浓度不同。根据以上分析,从曲线 B 可以看出当乙醇的体积混合比率为 60%时,对应形成了第一种新团簇分子结构,此时发射 330 nm 的荧光光子量子产率最高,溶液中该分子的浓度也最大,故 330 nm 处的荧光光子数目最多;曲线 C 和曲线 D 对应另外的新的分子结构,形

成两个新分子结构的最佳浓度为 40%和 80%,此时新分子的浓度和发射 290 nm 和 305 nm 荧光光子的量子产率分别达到最大值。当浓度变为 40%时,第一种团簇分子因偏离其最佳形成浓度而使得溶液中浓度变小,此时对应形成第二中团簇分子的浓度最大,但第二种团簇分子的发射中心波长不在 330 nm 处,而是位于 290 nm,所以此时检测到的 330 nm 处的荧光光子数目会出现锐减而形成了图中的荧光强度的猝灭;同样当浓度变为 80%时,因此时是形成第三种团簇分子的最佳浓度,该分子的发射中心波长位于 305 nm 处,且第一种团簇分子的浓度变小,使得 330 nm 的荧光光子数目减少,出现荧光猝灭现象。综上所述,根据荧光强度随乙醇和水的体积混合比的改变规律可以得出乙醇水溶液中含有三种不同结构的团簇分子。

### 3.3 荧光强度的衰减过程曲线

为了详细研究乙醇分子和水分子配合形成的分子结构情形,我们对其荧光光子的寿命进行了研究,由于波长为 330 nm 的荧光光子远离入射光波长,故实验中主要研究该荧光光子的寿命。

荧光分子的平均寿命表示分子停留在激发态上的平均时间。当探测荧光光子的寿命时,如果发射该荧光光子只有一种物质,则实验中衰变过程的对数曲线为直线,该直线的斜率的负倒数即为分子的荧光寿命。当发光物质由两个以上组成时,整个曲线含有多个部分,因为不同的荧光寿命对应不同的直线斜率,故多个不同斜率的直线相连在一起形成的曲线就会发生弯曲,将曲线分成不同的部分再分别进行拟合成不同的直线,根据不同直线的条数和斜率就可以计算

出发射荧光的物质种类和各自不同的荧光寿命。混合物中含有多种配合物,所以对数衰变曲线弯曲。若荧光光谱有所重叠,但它们的荧光寿命不同,可以利用上述方法进行混合物联合测定。

乙醇水溶液产生 290 nm, 305 nm 和 330 nm 荧光光子强度随时间的实际衰变过程曲线如图 2 所示。图 2(a)中为 290 nm 荧光光子的强度随时间衰变的过程曲线,图中对数衰减曲线为直线,说明此时只有一种物质发射了该波段的荧光光子,对应的荧光寿命大约为  $\tau_1 = 8.00 \text{ ns}$ ;由于 305 nm 的荧光峰和 290 nm 峰有所重叠,故图 2(b)中,305 nm 处的荧光强度随时间的实际衰变过程对数曲线发生弯曲不再是一条直线,对应的两种荧光物质的荧光寿命分别为  $\tau_1 = 2.50 \text{ ns}$ ,  $\tau_2 = 10.85 \text{ ns}$ ,由于此时荧光寿

命的检测中心在 305 nm 处,故短寿命部分实验值明显变小。图 2(c)中,330 nm 处的荧光强度随时间的衰变过程曲线发生了明显的弯曲,而且由计算机拟合的数据得出三个不同的荧光寿命分别为  $\tau_1 = 2.45 \text{ ns}$ ,  $\tau_2 = 12.12 \text{ ns}$ ,  $\tau_3 = 25.24 \text{ ns}$ 。从过程曲线可以看出,在 15 ns 之后,长寿命组分占优势而呈直线,  $\tau_3 = 25.24 \text{ ns}$ ,把这段直线延长至零时间,从混合曲线中扣除该曲线得到短寿命组分的线性对数衰变曲线,该曲线斜率和图 2(b)中的两个寿命大体一致。从上述荧光寿命的实验数据可以看出:长寿命对应的荧光物质的发射中心波长为 330 nm,次长寿命对应着 305 nm 处的荧光光子,最短寿命对应着 290 nm 荧光光子,并根据实验数据可以进行混合物中不同配合物的组分分析。

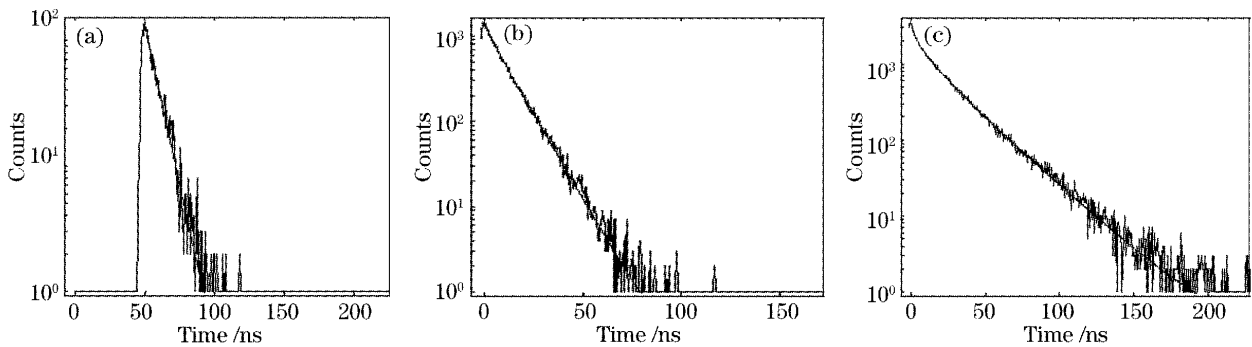


图 2 不同荧光峰处检测的荧光光子强度随时间的实际衰变过程曲线

Fig. 2 Decay process of fluorescence photon number

## 4 结 论

由紫外光激励不同体积混合比的乙醇水溶液并发射出荧光光子实验结果,可以得出乙醇分子和水分子在混合溶液中发生团簇形成了新的分子结构从而成了能发射荧光的物质。根据所得到的稳态荧光光谱和瞬态时间分辨荧光光谱实验结果,得到了新分子发射荧光光子的四个光谱特征参量:

1) 发射光波长 稳态发射光谱中含有三个荧光发射峰,峰值分别位于 290 nm, 305 nm 和 330 nm 处。

2) 激发光波长 稳态激发光谱表明,发射 290 nm 的荧光光子对应的荧光量子产率最高的激励光波长为 265 nm,而 305 nm 的最佳激励光波长为 280 nm, 330 nm 的最佳激励光波长为 236 nm。

3) 发射强度 荧光强度随溶液中乙醇和水的体积混合比的改变规律表明:溶液中对三种不同的荧光物质,其形成的最佳浓度不同,对应发射 330 nm 的荧光光子的物质形成的最佳浓度为 60%,对应另外形成两种发光物质的最佳浓度为 40% 和 80%。

4) 衰变时间 荧光强度随时间的衰减过程曲线进一步证实溶液中含有三种不同的荧光物质,其荧光寿命分别为:长寿命部分对应 330 nm 的荧光光子,寿命大约为  $\tau_3 = 25.24 \text{ ns}$ ;次长寿命对应 305 nm 的荧光光子,寿命大约为  $\tau_2 = 12.12 \text{ ns}$ ,最短的寿命对应着 290 nm 处的荧光光子,寿命大约为  $\tau_1 = 8.00 \text{ ns}$ 。

5) 根据紫外吸收理论,不同的吸收峰和发射峰对应不同的发光机构,初步得出结论:溶液中含有三种不同的发光物质分别对应不同的分子结构,分别对应三个不同的荧光寿命。

本文仅从实验上讨论了乙醇水溶液中的三种可能的团簇分子类型,以及各自对应的四个光谱学特征参量,进一步的理论研究尚待进行。

## 参 考 文 献

- 1 C. J. Benmore, Y. L. Loh. The structure of liquid ethanol: A neutron diffraction and molecular dynamics study[J]. *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**(13): 5877~5883
- 2 C. Talon, M. A. Ramos, S. Vieira. Low-temperature specific heat of amorphous, orientational glass, and crystal phases of

- ethanol[J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **66**(1): 012201-1~012201-3
- 3 A. Matic, C. Masciovecchio, D. Engberg and *et al.*. Crystal-like nature of acoustic excitations in glassy ethanol[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**(14): 145502-1~145502-4
- 4 N. V. Surovtsev, S. V. Adichtchev, J. Wiedersich *et al.*. Fast relation in the structural glass and glassy crystal of ethanol and cyano cyclohexane: a quasielastic light scattering study[J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**(23): 12399~12408
- 5 R. S. Taylor, R. L. Shields. Molecular-dynamics simulations of the ethanol liquid-vapor interface[J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**(23): 12569~12576
- 6 T. Sato, A. Chiba, R. Nozaki. Dynamical aspects of mixing schemes in ethanol-water mixtures in terms of the excess partial molar activation free energy, enthalpy, and entropy of the dielectric relaxation process[J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**(5): 2508~2521
- 7 J.-H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson *et al.*. Molecular structure of alcohol-water mixtures[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**(15): 157401-1~157401-4
- 8 Zhao Nanjing, Liu Wenqing, Cui Zhicheng *et al.*. Analysis of dissolved organic matter in water using spectral fluorescent signature [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(5): 687~690 (in Chinese)  
赵南京, 刘文清, 崔志成等. 用特征光谱荧光标记技术分析水中溶解有机物特性[J]. *光学学报*, 2005, **25**(5): 687~690
- 9 Sun Weilin, Zhang Jianzhong, Yu Lei *et al.*. Fitting method of fluorescence lifetime based on fast Fourier transform arithmetic [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **24**(6): 838~841 (in Chinese)  
孙伟民, 张建中, 于蕾等. 荧光寿命的快速傅里叶变换拟合方法[J]. *光学学报*, 2004, **24**(6): 838~841
- 10 Zhou Minghua, Sui Chenghua. Application of the quasi-Weibull distribution density function to data analysis of fluorescence lifetime imaging[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(6): 835~840 (in Chinese)  
周明华, 隋成华. 拟威尔分布密度函数在荧光寿命成像数据分析中的应用[J]. *光学学报*, 2005, **25**(6): 835~840
- 11 Yanli Mao, Mingju Huang, Changshun Wang. Temperature effect on emission lines and fluorescence lifetime of the  $^4F_{3/2}$  state of Nd:YVO<sub>4</sub>[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2004, **2**(2): 102~105
- 12 Rao Haibo, Cheng Jianbo, Huang Zonglin. Sensitization of Ga<sup>3+</sup> ion on the characteristic fluorescence of Tb<sup>3+</sup>:YAG layers grown by LPE[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(2): 264~267 (in Chinese)  
饶海波, 成建波, 黄宗琳. Tb<sup>3+</sup>:YAG 单晶荧光层中掺杂 Ga<sup>3+</sup> 的荧光敏化作用[J]. *光学学报*, 2004, **24**(2): 264~267
- 13 Liu Ying, Lan Xiufeng, Shen Zhonghua *et al.*. Influence of excitation light wavelength on the fluorescence spectra of ethanol solutions[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(2): 242~245 (in Chinese)  
刘莹, 兰秀凤, 沈中华等. 激励光波长对乙醇溶液荧光光谱特性的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(2): 242~245
- 14 Lan Xiufeng, Liu Ying, Liu Jian'gang *et al.*. Fluorometric determination of ethanol solution [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(11): 1371~1374
- 15 Liu Ying, Peng Changde, Lan Xiufeng *et al.*. Fluorescence spectrum characteristics of ethanol-water clusters [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(11): 5455~5461 (in Chinese)  
刘莹, 彭长德, 兰秀凤等. 乙醇和水分子形成配合物与荧光光谱特性研究[J]. *物理学报*, 2005, **54**(11): 5455~5461
- 16 The Centre of Analysis and Test of Sichuan University. *Analytical Chemistry* [M]. Beijing: Science Press, 2001. 241 (in Chinese)  
四川大学分析测试中心. *分析化学* [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 241