

## 乙醇-水溶液中团簇分子的基元荧光光谱研究

吴斌<sup>1</sup>, 刘莹<sup>2</sup>, 韩彩芹<sup>1,2</sup>, 骆晓森<sup>1\*</sup>, 陆建<sup>1</sup>, 倪晓武<sup>1</sup>

1. 南京理工大学理学院, 江苏 南京 210094  
2. 徐州师范大学物理与电子工程学院, 江苏 徐州 221116

**摘要** 采用高斯分解法对 236 nm 的紫外光激发乙醇体积浓度为 10%~95% 的乙醇-水二元混合物产生的荧光光谱进行分解, 得到了荧光谱线里面所包含的基元峰, 发现每种浓度溶液的谱线都是由 8 个基元高斯峰组成的, 并获得了每个基元谱线的相对强度、峰值位置数据。对这些高斯峰及相应参数进行分析, 并结合乙醇-水混合物的荧光发射机理得到了各种发光团簇的相对大小以及构象信息, 进一步计算了它们各自的荧光主发射跃迁能。另外, 还对高斯峰半高宽与溶液中分子间缔合形态之间的联系做了初步探讨。研究结果可为进一步研究乙醇-水二元混合物的微观结构和特性提供理论和实验依据。

**关键词** 基元; 荧光光谱; 团簇; 乙醇-水溶液

**中图分类号**: O433.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)05-1285-05

### 引言

乙醇是一种小分子有机物, 深入研究它的性质对能源、制药与生物技术等领域具有重要意义。乙醇往往要与其他物质特别是水相结合而发生作用, 比如在乙醇对生物体产生毒性过程中, 生物体内的水环境就起着重要作用, 因而研究乙醇与水混合物的性质具有更为实际的意义。乙醇是一种典型的两性分子, 其中既含有疏水成分, 又含有亲水成分, 它们在水中溶解和扩散的方式非常复杂, 混合后诸多宏观性能(密度、偏振度、热力学性质等)的改变已被公认是由于分子结构的改变引起的, 又由于醇类分子和水分子中氢键类型的不同, 混合后分子结构的不确定性更大, 但液态乙醇内部分子间及其与水混合后会通过氢键缔合作用形成团簇结构已得到大多数研究者认可<sup>[1-4]</sup>。在相关研究中, 学者们采用不同的实验方法, 如近红外光谱<sup>[1]</sup>、质谱分析<sup>[3]</sup>、拉曼光谱<sup>[5]</sup>等, 并结合计算模拟<sup>[4,6]</sup>得到了较多有关团簇结构特征和动力学特性的信息, 但尚未有公认的结论。

荧光分析法作为一种研究分子结构较灵敏的分析方法在此项研究中的应用很少。我们用荧光分析法对乙醇-水混合物的结构做了研究<sup>[7-11]</sup>, 认为多个乙醇和水分子在溶液中由氢键相连形成了环式或链式结构, 这种结构具有镶嵌型的平面结构特点和高度有序的空间结构。

但在常规荧光光谱分析中, 表征谱线中存在的谱带重叠问题可能会掩盖掉部分荧光发射信息。本文采用高斯分解法对 236 nm 紫外光激发 10 种不同体积浓度乙醇-水溶液产生的荧光光谱进行分解, 清楚地再现了荧光光谱线的各组成成分, 进而得到了二元混合物中各种发光团簇所发射荧光光谱的详细参数, 并据此得到了各种发光团簇的结构和主跃迁能级信息。所得结果可以为进一步研究乙醇-水二元混合物内部的分子团簇结构提供理论和实验依据。

### 1 实验装置和方法

#### 1.1 实验仪器和材料

采用如图 1 所示的实验装置图, 其中仪器为英国 Edinburgh Instruments 公司的 FL S900 型稳态和时间分辨荧光光谱仪, 光源为波长连续可调的 Xe-900 型氙灯, 功率为 450 W, 激发光波长经激发单色仪选取, 波长连续可调范围为 190~2 600 nm, 扫描区间为 200~900 nm。

实验样品为美国 TEDIA 公司生产的、浓度不低于 99.5% 的高性能液体色谱纯 (HPLC) 乙醇和三次蒸馏水。乙醇和水的混合溶液采用不同的体积比配制, 总体积保持 3 mL 不变, 实验中乙醇和水的体积比为 9.5:0.5, 9:1, 8:2, 7:3, ..., 2:8, 1:9。

#### 1.2 实验方法

收稿日期: 2009-06-12, 修订日期: 2009-09-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (60778006) 和江苏省自然科学基金项目 (BK2007204) 资助

作者简介: 吴斌, 1984 年生, 南京理工大学理学院博士研究生 e-mail: wubinw@126.com

\*通讯联系人 e-mail: xiaosenluo@yahoo.com.cn

实验中用波长为 236 nm 的紫外光分别激发上述 10 种浓度乙醇-水二元混合物样品, 由荧光光谱仪得到其荧光光谱, 光谱接收区间为 280 ~ 400 nm。

### 1.3 实验结果

实验得到的原始荧光光谱经傅里叶低通滤波和 5 点 Savitzky-Golay 平滑得到谱线如图 2 所示, 该谱线实质是混合物内各种荧光发射团簇的总荧光光谱。

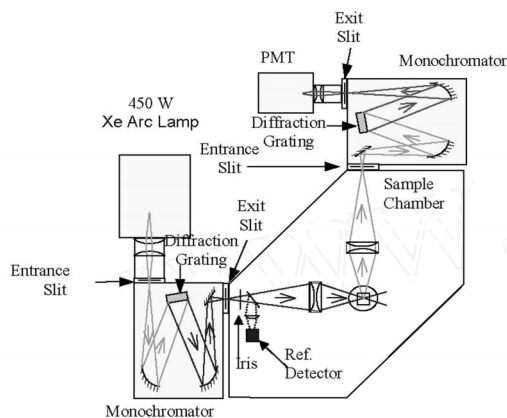


Fig 1 Diagram of the experiment equipment

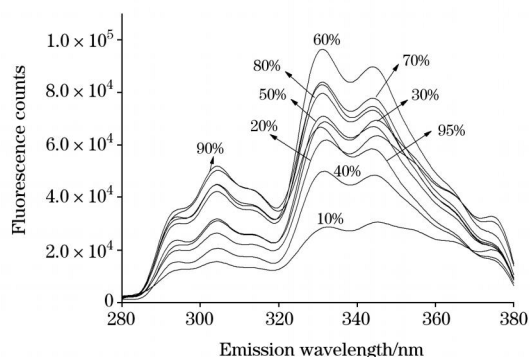


Fig 2 Fluorescence spectra of the solutions excited by 236 nm UV-light

## 2 数据分析与处理

从图 2 可看出每个浓度溶液的发射谱线在 292, 304, 330 和 345 nm 附近均有明显的荧光发射, 但由于谱线的重叠导致相互干扰比较严重, 凭观察只能得出发射峰的大概位置和数量。位于 304 nm 附近的发射峰为宽峰结构, 应该不止包括一个单峰; 另外在 365 nm 附近存在一个肩位, 这在 60% 浓度的谱线上有微弱表现, 在其他浓度谱线上很难直接观察到。可见, 通过表观荧光光谱不便于进行深入分析, 而高斯分解法可以有效地将这些叠加谱峰分解开来, 再现表观荧光光谱的组成, 有利于通过分析得到更为丰富的结论。

在这里采用 Origin7.5 自带的多峰拟合工具进行高斯分解, 得到各高斯基元峰的强度、半高宽以及中心波长等信息。以乙醇体积浓度为 60% 的溶液为例来进行分析, 其他浓度溶液的情况与此类似。其总谱线经高斯分解后结果如图 3

所示。

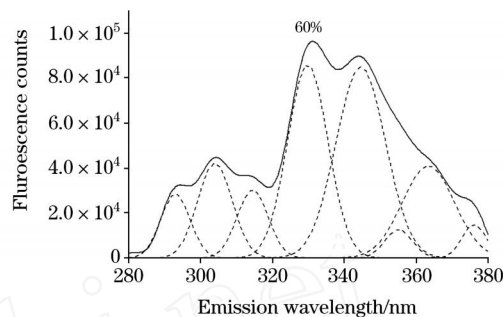


Fig 3 Spectra of the 60% concentration solution after Gaussian decomposition

图中横坐标表示荧光发射波长, 纵坐标为荧光量子数。短划线表示分解后的高斯基元峰 (从短波至长波方向依次命其为 1 ~ 8 号峰), 点状虚线表示再把这 8 个基元峰高斯拟合后的谱线, 实线表示总荧光光谱。在每幅图中点状虚线都基本与总荧光光谱重合, 因而几乎不可见, 同时也说明拟合精度较高。基元峰的强度主要取决于激发波长, 换做不同的激发波长则一定浓度混合物的荧光谱线各基元峰相对强度将发生变化, 这是因为每种发光团簇的吸收能级结构不同, 对应的最佳吸收波长也不同, 这个问题在上述研究中已经做了讨论<sup>[11]</sup>, 这里就不再赘述。在此, 我们主要关注基元峰的峰值位置和半高宽这两个参数。由于各溶液的荧光光谱中具有相同编号的基元峰具有近似相同的峰值位置, 取各相同编号基元峰峰值位置的数学期望作为相应团簇分子的发射中心波长, 如表 1 所示 ( $N$  表示高斯峰编号,  $\bar{\lambda}$  表示中心波长的数学期望值)。

Table 1 Fluorescence peak wavelengths and the corresponding emission transition energies of the clusters

| $N$ | $\bar{\lambda}$ / nm | $E$ / eV |
|-----|----------------------|----------|
| 1   | 293.4                | 4.23     |
| 2   | 304.0                | 4.08     |
| 3   | 314.1                | 3.95     |
| 4   | 330.3                | 3.75     |
| 5   | 345.0                | 3.59     |
| 6   | 354.9                | 3.49     |
| 7   | 364.0                | 3.41     |
| 8   | 376.2                | 3.30     |

由表 1 可见, 我们以前确定的 3 个峰<sup>[7]</sup> (峰值位置分别为 290, 305 和 330 nm) 都包含在高斯分解的结果里面, 分别对应第 1, 2, 4 号基元的峰值位置, 位置存在一定的偏差是因为分解后的峰消除了叠加带来的影响。

## 3 讨论

### 3.1 混合物的荧光发射机理

具有荧光发射能力的有机化合物分子通常包含以下的结

构特征:

- (1) 强共轭性的化学键;
- (2) 刚性平面分子结构;
- (3) 含给电子取代基。

在乙醇-水二元混合物缔合作用发生前, 单独的一个乙醇分子和水分子都不具备这些特征, 而混合后的溶液却可以发射出荧光, 据此可以推测混合后的溶液内部发生了分子间缔合, 形成了具备荧光发射结构的分子团簇, 这也是目前公认的观点。根据发射荧光分子所具备的结构特征可见, 乙醇与水混合后分子间通过氢键作用结合成了具有刚性平面结构的分子团簇, 这样以来扩大了化学键的共轭程度; 同时这种结构又可以减少分子的振动, 使分子与混合物中其他分子之间的相互作用减少, 减少了能量外部转移的损失, 有利于荧光的发射。

一般认为纯乙醇液体不是荧光物质, 不会发射荧光, 但在我们以往的实验中发现, 纯乙醇液体可以吸收激发光并发射出非常微弱的荧光, 可能的原因有两点:

(1) 乙醇分子间发生自缔合作用形成平面结构或共轭化学键; (2) 色谱纯乙醇里面含有微量的水分子, 两种分子间发生了缔合, 产生了能发射荧光的团簇结构。

而从实验结果可以发现, 即使是少量水分子的加入也可使发射的荧光量子数剧增, 可见乙醇分子间的自缔合行为对溶液荧光发射的贡献并不大, 水分子在二元混合物的荧光发射中起着更为重要的作用。

据此我们推测, 在纯乙醇液体中乙醇分子间通过氢键缔合成以链状为主的团簇结构, 这种结构刚性很小, 这与 2007 年加拿大学者 Wang 和 Cann<sup>[12]</sup> 提出的乙醇分子团簇具有可挠性的观点是一致的, 这种结构易于跟其他分子碰撞造成能量外部损失, 因而不利于荧光发射; 而在乙醇-水混合溶液中, 水分子的加入对液体内部发光结构产生了两方面影响: 一方面, 作为电子给予体扩大了缔合物的共轭体系; 另一方面, 水分子通过氢键把乙醇分子桥连成了闭合或不闭合的环状结构, 这是一种刚性很强的平面结构。我们以前对溶液的偏振荧光光谱做了研究, 计算出经线偏振光激发后乙醇-水团簇分子发射的荧光的偏振度为 0.674<sup>[9]</sup>, 结合此结果可以表明这种结构是具有一定空间取向性的。

### 3.2 对谱线峰值位置的分析

#### 3.2.1 峰值位置与分子团簇结构

能发射荧光的物质, 其分子都含有共轭体系。共轭体系越大, 或具有线性环结构, 荧光越容易产生, 且荧光峰越移向长波方向<sup>[13]</sup>, 可以据此对各高斯基元对应的发光结构进行定性分析。

在乙醇-水分子团簇中, 由乙醇分子通过氢键缔合成的环状结构以及此种结构点位上乙醇分子与环外其他分子间的缔合构成了共轭体系, 溶液的 8 个基元荧光光谱即是由这些共轭体系发出的。8 个基元各自的峰值位置不同, 说明溶液内部存在 8 种发光团簇结构, 基元峰值位置越靠近长波方向, 对应的发光团簇越大, 即环越大或者由几个环串联而形成了长链结构; 反之, 发光团簇越小。可见 1 号到 8 号基元分别对应的团簇大小是依次增大的。

#### 3.2.2 各团簇的发射跃迁能

根据 Franck-Condon 原理, 吸收能对应于基态结构的基态与第一激发单重态之间的单电子垂直跃迁, 而发射能则对应于激发态弛豫结构的最低振动能级与基态之间的单电子垂直跃迁。

荧光光谱峰值波数与跃迁能  $E$  的关系为<sup>[14]</sup>

$$E = hcN \quad (1)$$

其中,  $h$  为普朗克常量,  $c$  为光速,  $N$  为荧光体的荧光光谱峰值波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $N$  为阿伏伽德罗常量。将常量代入上式可得

$$E = 1.196 \times 10^{-2} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ = 1.24 \times 10^{-4} (\text{eV})$$

表 1 第二列给出了不同浓度二元混合物中各发光团簇的发射中心波长, 据此可以计算出它们的主发射跃迁能, 如表 1 第三列所示,  $E$  即表示主跃迁能。跃迁能是计算分子结构的重要参数。

#### 3.3 对谱线半高宽的讨论

分子中的荧光发射可发生在基态的任意振动能级上。每个分子振动能级为<sup>[15]</sup>

$$E(v_1, v_2, v_3, \dots) = h \left[ v_1 + \frac{1}{2} \right] + \\ h_2 \left[ v_2 + \frac{1}{2} \right] + h_3 \left[ v_3 + \frac{1}{2} \right] + \dots \quad (2)$$

其中  $\nu_i$  是简正振动  $i$  的经典振动频率,  $v_i$  是振动量子数。

振动能级包含了很多相互重叠的等间距能级系, 原子数越多, 振动能级越复杂。不同构象分子中的振动能级也有不同情况的转动能级。对多原子分子而言, 经常发生这样的情形: 振动频率与转动频率属于相同的数量级, 而电子频率与振动频率属于相同的数量级, 因此这 3 种运动的相互作用较强, 导致得到的谱线实际上是电子-振动-转动光谱, 这种谱线的展宽要远大于自然展宽和多普勒展宽。而乙醇-水分子团簇又是由多个小分子缔合而成的, 每个小分子都包含 3 个或 8 个原子, 基态振动能级结构非常丰富, 荧光发射是源自电子激发单重态  $S_1$  的最低振动能级到基态各振动能级间的辐射跃迁, 这种光谱具有较大的展宽, 我们实验得到荧光光谱的半高宽为几纳米到十几纳米。

在我们研究中也注意到, 各高斯基元半高宽会随浓度变化发生改变。而在乙醇-水二元溶液内部, 乙醇含量较低时, 溶液中水氢键网络增强, 乙醇分子间存在明显自缔合现象; 随乙醇浓度增加, 乙醇-水分子间的缔合作用加强, 而乙醇的自缔合和水分子网络的富集得到削弱<sup>[1, 4]</sup>。这些分子间缔合情况的变化是导致半高宽变化的重要因素, 据此可以通过分析半高宽与浓度的关系进一步揭示出溶液内部的团簇结构信息。

## 4 结 论

根据实验测得的荧光光谱探讨了乙醇-水二元混合物的荧光发射机理, 认为在混合物中乙醇-水分子、乙醇-乙醇分子间都存在缔合作用, 但乙醇分子间的自缔合行为对荧光发射的贡献很小, 水分子在二元混合物的荧光发射中起着更为

重要的作用。水分子把乙醇分子桥连形成闭合或不闭合的环状团簇结构,这种结构是具有一定取向性的刚性结构。

通过各基元峰峰值位置定性分析了对应团簇大小,认为 1~8 号高斯基元分别对应的团簇大小是依次增大的。8 种发光团簇结构的荧光主发射跃迁能从小到大依次为 4.23, 4.08, 3.95, 3.75, 3.59, 3.49, 3.41 和 3.30 eV, 这些数据是研究团簇分子结构的重要依据。

另外,分子间缔合情况的变化是导致半高宽变化的重要因素,结合基元峰半高宽数据,可进一步对乙醇-水溶液内部各发光团簇的结构进行研究,但具体关系尚不明确,这将做为我们下一步的研究内容。

以上结果为进一步研究乙醇-水二元混合物内部团簇分子的结构特征和动力学参数提供了理论和实验依据。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Lamanna R, Cannistraro S. *Chemical Physics*, 1996, 213: 95.
- [ 2 ] Andoh Y, Yasuoka K. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 23264.
- [ 3 ] Wakisaka A, Matsuura K. *Journal of Molecular Liquids*, 2006, 129: 25.
- [ 4 ] Zhang C, Yang X. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 231: 1.
- [ 5 ] Yu Y, Lin K, Zhou X, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111: 8971.
- [ 6 ] Tomšič M, Jamnik A, Fritz-Popovski G, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111: 1738.
- [ 7 ] LIU Ying, PENG Chang-de, LAN Xiufeng, et al(刘莹,彭长德,兰秀凤,等). *Acta Physica Sinica(物理学报)*, 2005, 54: 5455.
- [ 8 ] Liu Y, Luo X S, Shen Z H, et al. *Optical Review*, 2006, 13: 303.
- [ 9 ] LIU Ying, SONG Chun-yuan, HE Wen-liang, et al(刘莹,宋春元,何文亮,等). *Acta Physica Sinica(物理学报)*, 2007, 56: 2962.
- [ 10 ] Liu Y, Song C Y, Luo X S, et al. *Chinese Physica*. 2007, 16: 1300.
- [ 11 ] WU Bin, LIU Ying, HAN Cai-qin, et al. *Chinese Optics Letters*, 2009, 7: 159.
- [ 12 ] Wang S H, Cann N M. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 126: 214502.
- [ 13 ] XU Jin-gou, WANG Zun-ben(许金钩,王尊本). *Fluorescence Analysis: Edition Three(荧光分析法,第3版)*. Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 2006. 22.
- [ 14 ] WU Shi-kang(吴世康). *Introduction of Macromolecules Photochemistry-Principle and Application(高分子光化学导论—基础和应)*. Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 2003. 247.
- [ 15 ] Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure . Infrared and Raman Spectra of Polyatomic molecules(分子光谱与分子结构 . 多原子分子的红外光谱与拉曼光谱)*. Translated by WANG Ding-chang(王鼎昌译). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 1986. 69.

## Study on the Elements of the Fluorescence Spectra Emitted from Ethanol-Water Mixture

WU Bin<sup>1</sup>, LIU Ying<sup>2</sup>, HAN Cai-qin<sup>1,2</sup>, LUO Xiao-sen<sup>1\*</sup>, LU Jian<sup>1</sup>, NI Xiao-wu<sup>1</sup>

1. School of Science, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China

2. College of Physics & Electronic Engineering, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221116, China

**Abstract** The 236 nm UV-light was adopted to excite the 10 ethanol-water mixture samples in which the volume percent of ethanol ranges from 10 % to 95 %, and the Gaussian decomposition method was used to decompose the fluorescence spectra obtained above to Gaussian curves, where every Gaussian curve can be attributed to the fluorescence emission of a certain kind of luminescent ethanol-water cluster, which is formed by the association between water molecules and ethanol molecules. It was found that every spectrum of the certain binary mixture contains 8 Gaussian elements, and the emission density and peak wavelength of each element were also obtained. The authors studied the mechanism of the fluorescence emission of the mixtures based on the structural characters of fluorescence substances and concluded that the water molecules play an important role in the fluorescence emission: they enlarge the conjugate system as the electron donors; they bridge the ethanol molecules to form 8 kinds of new clusters at the same time, and the conformation of the clusters is rings and chains composed by several rings. Through the peak wavelengths of the Gaussian elements decomposed from the certain concentration spectrum the authors got the information about the relative size of the new clusters, i. e. the clusters are bigger or show chain structures when the peak wavelength of the Gaussian curves is located at the longer positions. The emission transition energies of the 8 kinds of new clusters were also calculated. In addition, it was found that there was a certain relation between the half-width and the association situation. The re-

search contributes to the study of ethanol-water cluster structures and their physical and chemical characteristics.

**Keywords** Element; Fluorescence spectra; Cluster; Ethanol-water binary mixture

(Received Jun. 12, 2009; accepted Sep. 16, 2009)

\*Corresponding author

## 《光谱学与光谱分析》2010 年征订启事

欢迎投稿 欢迎订阅

《光谱学与光谱分析》1981 年创刊，国内统一刊号：CN 11-2200/O4，国际标准刊号：ISSN 1000-0593，CODEN 码：GYGFED，国内外公开发行人，大 16 开本，288 页，月刊；是中国科协主管，中国光学学会主办，钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版，每期售价 35.00 元，全年 420 元；国内邮发代码 82-68，国外发行代码 M905。刊登主要内容：激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X 射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊，中国科协优秀科技期刊，中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊，中国科技论文统计源刊，“中国科学引文数据库”，“中国物理文摘”，“中国学术期刊文摘”，同时被国内外的 CSCD，SCI，AA，CA，Ei，MEDLINE 等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息，中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告（广告经营许可证：京海工商广字第 8094 号）。

《光谱学与光谱分析》的主编为黄本立院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅，若有漏订者可直接与光谱学与光谱分析期刊社联系。

联系地址：北京市海淀区学院南路 76 号，光谱学与光谱分析期刊社 邮政编码：100081

联系电话：010-62181070，62182998

电子信箱：chn\_gpxy\_gpf\_x@vip.sina.com；修改稿专用邮箱：gp2008@vip.sina.com

网 址：http://www.gpxy\_gpf\_x.com