

用偏振荧光光谱表征乙醇-水团簇 分子的取向行为^{*}

刘莹^{1,2)} 宋春元²⁾ 何文亮²⁾ 骆晓森¹⁾ 陆建¹⁾ 倪晓武^{1,2)†}

1) 南京理工大学理学院, 南京 210094)

2) 徐州师范大学物理系, 徐州 221116)

(2006 年 8 月 19 日收到, 2006 年 9 月 27 日收到修改稿)

采用波长为 236 nm 紫外光激励乙醇水溶液获得荧光光谱并对其偏振特性进行了研究. 实验中分别改变入射光的偏振度, 在 300—400 nm 波段内进行荧光光谱、水平和垂直偏振荧光光谱检测. 实验结果表明, 当采用线偏振光照射乙醇水溶液时, 其发射的荧光具有一定的偏振性, 并计算了其偏振度. 经理论分析得到了描述荧光偏振态的四个斯托克斯矢量, 进而对该荧光的偏振状态进行了描述. 通过对乙醇-水溶液的米勒矩阵的计算, 对溶液中分子的取向特性进行了分析. 本结果能对乙醇-水团簇分子的结构提供理论参考.

关键词: 荧光光谱, 偏振光谱, 斯托克斯矢量, 米勒矩阵

PACC: 7855, 3640

1. 引言

近年来乙醇在不同相态下的分子结构特别是和水分子混合后通过氢键作用形成的新团簇分子结构是众多学者研究的热点^[1-5]. 目前对固态下的乙醇分子结构已经形成了较统一的观点, 认为分子间产生缔合现象而形成了六聚物的闭合链. 接着便有学者将研究推广到室温下的液态乙醇. 对乙醇组成的分子团簇束电偏转的研究表明分子团簇有环状和闭合链的结构, 然而却对这种由氢键连接而成的多分子缠绕在一起的链证据有限, 虽然目前对液态乙醇分子之间的缔合结构尚不能够明确, 但液态下乙醇分子的缔合现象已经被证实, 可以形成四聚物, 五聚物, 六聚物等大团簇分子^[6]. 由于醇类分子是典型的两性分子, 其中既含有疏水成分, 又含有亲水成分, 当考虑醇类分子与水形成混合物时, 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混合后分子结构的改变引起^[7]. 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

定性变得更加明显. 目前研究者主要进行了甲醇与水混合后的结构研究^[8,9], 早期的中子衍射分析表明, 在溶液中水和甲醇两种分子产生了新的有序结构, 液态甲醇中的 6 个或 8 个分子链依然存在, 只是水分子承担起了桥梁的作用将甲醇分子链连接成环状结构从而形成大团簇分子, 但目前有关甲醇在水溶液中的结构特点尚没有得到统一的认识. 而对于更加复杂的液态乙醇分子, 因其含有 6 个相对独立的原子和 21 个易受影响的局部结构因素, 当乙醇和水形成混合溶液时, 其结构和缔合现象更具有不确定度, 因而可能形成的分子结构尚待研究.

由于氢键的存在, 含有氢键的简单分子, 如水、甲醇、乙醇等的结构已经和单个分子的经典结构有所不同, 进而表现出物质宏观性能的改变, 其中涉及到另外一个非常重要但至今为止没有明确结论的问题即氢键对分子的电子结构产生了怎样的影响. 该问题的解决对了解许多化学、生物体系中的物理和化学性质具有至关重要的作用. Guo, Luo 等人^[10,11]检测了液态下水分子间的氢键作用对基态电子结构的影响. 通过比较水分子和液态水的 X 射线发射光谱发现, 在氢键中存在强烈的电子轨道间作用. 从静

^{*} 江苏省教科研基金项目、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)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: nxw@mail.njust.edu.cn

电学的角度考虑,显然无论是氢键的供体还是受体都能增加分子的瞬间偶极矩,浓缩的水分子中由于大量的同向偶极子存在,对称轨道极化率增大,从而影响了电子轨道^[12]。作为非对称的极性分子——乙醇,其中的氢键和水中氢键明显不同,它是和醇类分子中的疏水成分联系在一起的,在乙醇水溶液中,由于氢键的作用,混合后物质的绝热压缩系数、熵、焓等的变化,说明此时的分子空间结构和电子结构已经和纯乙醇分子不同^[13]。分子空间形的变化能引起分子偏振成分的改变,Paolantoni 等人^[14]对液态乙醇的偏振弛豫进行了研究,认为具有强烈方向性的氢键作用对分子偶极矩和偏振性产生了显著的影响。

在醇类分子结构研究中,国外学者主要采用了中子衍射^[9]、微波^[15]、红外光谱^[16]等技术,并结合密度泛函^[9]、从头计算^[17]等理论对分子结构进行了研究,获得了较多的有关团簇结构特点、电子结构特别是跃迁能级间隔等信息,但较少有对分子空间取向,特别是分子旋转程度的讨论。分子结构研究中,荧光光谱分析因其具有较高的灵敏度而被广泛应用^[18-20]。特别是两种非荧光物质形成具有发射荧光特点的新物质时,结合分析化学的理论可以计算两者间的结合常数,并给出新分子的结合方式,而偏振荧光光谱可以更详细地获得分子空间取向、分子偏转弛豫能力等信息,进而给出分子的空间结构。我们前期利用相关单光子计数荧光光谱技术对乙醇-水溶液的时域和频域光谱特征进行了研究,得出了乙醇和水混合后分子结构发生了变化的结论^[21],但尚不能明确分子的偏振性和偶极矩发生了怎样的变化。为此本文展开了乙醇在水溶液中的分子极性研究,首先对其荧光的偏振特性进行了实验研究,进而对分子的取向进行了分析。通过对乙醇-水溶液荧光发射的偏振实验表明,当采用线偏振光照射时,其发射的荧光具有一定的偏振性,进而通过四个 Stokes (斯托克斯矢量)参数对该荧光的偏振状态进行了描述。通过计算乙醇-水溶液的米勒矩阵,对溶液中分子的取向和特性进行了分析。本文研究能并对乙醇-水团簇分子的结构提供理论参考。

2. 实验装置和仪器

2.1. 实验装置和仪器

英国 Edinburgh Instruments 公司生产的 FLS900

型稳态和时间分辨荧光光谱仪,其中光源为波长连续可调的氙灯,经激发单色仪选取激发光中心波长为 236 nm,发射谱扫描区间为 310 nm—400 nm。起偏和检偏装置均为仪器自带的 Glan Thompson 棱镜。

2.2. 实验样品和方法

实验样品为美国 TEDIA 公司生产的、浓度不低于 99.5% 的高性能液体色谱乙醇和三次蒸馏水。乙醇和水的混合溶液采用体积比进行配制,总体积保持 3 ml 不变,实验中的乙醇和水的体积比为 6:4。实验中经激发单色仪选取激励光,此时为氙灯发出的自然光,无偏振性,经 Glan Thompson 棱镜起偏,成线偏振光后照射样品。样品发射的荧光在经过发射单色仪之前,再经过 Glan Thompson 棱镜进行检偏,检偏角分别选取为 $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$,进而检测偏振荧光的强度。

3. 实验结果

由乙醇水溶液的荧光光子(中心波长为 330 nm)的激发光谱可知^[21],具有最大荧光量子产率即最佳激励光的中心波长为 236 nm,经激发单色仪选取并通过垂直偏振片(起偏角为 0°)起偏后照射样品,实验中发现改变检偏角度时均能检测到有荧光出射,只是强度有所变化。实验中采用不同的检偏振角,分别设置为 $0^\circ, 35^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$ 等六个偏振角度进行荧光检测,其荧光光谱如图 1 所示。从图中可以看出经不同检偏角检测的出射荧光的峰位和波形基本没有变化,只是发射的荧光强度有较明显的变化,当检测角增大,检测到的荧光强度随之减弱。实验现象表明:当偏振激励光照射乙醇水溶液时,发射的荧光也有偏振性,而且乙醇水溶液荧光偏振态和偏振度较入射光发生了变化。

荧光的偏振性和荧光体的吸光对偏振激发的取向、光选择性及激发矩与发射矩是否共线等有关。如果在各向同性、均匀的玻璃化溶剂中,其分子是随机取向的,当用非偏振光照射样品时,激励光在任何方向都有偏振,其激发矩与荧光体的吸光取向也是随机的,此时发射的荧光基本无偏振性;当用线偏振光照射样品时,激励光激发矩确定,此时与荧光体的吸光取向不再是随机的,荧光的偏振性增大。如果采用偏振光照射具有各向异性、分子排列具有一定取向性的溶剂时,激励光的激发矩和分子的固定取向均

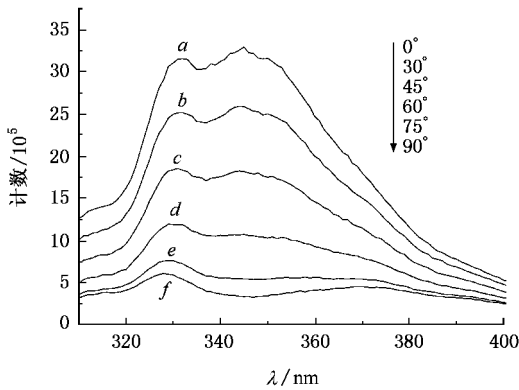


图 1 改变检偏角度获得的乙醇-水溶液偏振荧光光谱图

对发射光的发射矩产生影响,在不同的检测角下,由于吸收的入射光激发矩与检测偏振片光轴取向不同,所以吸收强度有较大区别,进而发射荧光强度也有较大变化,利用入射光和发射光强度和特征的变化可以计算荧光的偏振度以及溶剂中分子的取向行为.

4. 分析与讨论

一束光的偏振状态通常用四个 Stokes 参数 I, Q, U, V 来描述,其间的关系为^[22]

$$S = \begin{bmatrix} I = I_0 = I_{0^\circ} + I_{90^\circ} = I_{+45^\circ} + I_{-45^\circ} = I_l + I_r \\ Q = I_{0^\circ} - I_{90^\circ} \\ U = I_{+45^\circ} - I_{-45^\circ} \\ V = I_l - I_r \end{bmatrix}, \quad (1)$$

式中 S 是用光强表示的 Stokes 参数, I_0 为光波的总强度; $I_{0^\circ}, I_{90^\circ}, I_{+45^\circ}, I_{-45^\circ}, I_l$ 和 I_r 分别表示放置在光波传播路径上一理想偏振片在 $0^\circ, 90^\circ, +45^\circ, -45^\circ$ 方向上的线偏振光以及左旋(l)和右旋(r)圆偏振光强.

当光束与物质相互作用时,出射光束的四个 Stokes 参数分别与入射光束的四个 Stokes 参数成线性函数关系.写成矩阵形式就是

$$S_{out} = M \cdot S_{in}, \quad (2)$$

式中 M 是一个 4×4 阶矩阵,它表示这种物质的特性及取向,常称为米勒矩阵.因此,如果一束光逐次通过一连串装置,我们只要知道初始光束的特性,以及所通过的这些装置的特性,就能求出出射光束的特性.矩阵元素扩展后上式可以表示为

$$\begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} & m_{14} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} & m_{24} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} & m_{34} \\ m_{41} & m_{42} & m_{43} & m_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_I \\ S_Q \\ S_U \\ S_V \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S'_I \\ S'_Q \\ S'_U \\ S'_V \end{bmatrix}, \quad (3)$$

其中 m_{11} 为总强度, m_{22} 为共极化强度, m_{33} 是交叉项的强度, m_{44} 是圆偏振项.米勒矩阵中的每一个元素代表了偏振态的不同变化, m_{33} 和 m_{44} 项通常是负的.由于光散射或辐射的互易性及对称性,米勒矩阵中很多项是 0 或是相等.

实验中所用的起偏和检偏装置均为 Glan Thompson 棱镜,其作用类似于线偏振器,其对应的米勒矩阵为

$$M(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & \cos 2\theta & \sin 2\theta & 0 \\ \cos 2\theta & \cos^2 2\theta & \cos 2\theta \sin 2\theta & 0 \\ \sin 2\theta & \cos 2\theta \sin 2\theta & \sin^2 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

其中 θ 为检偏角.因而(3)式可写为

$$\begin{bmatrix} S'_I \\ S'_Q \\ S'_U \\ S'_V \end{bmatrix} = M(\theta) \begin{bmatrix} S_I \\ S_Q \\ S_U \\ S_V \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} S_I & \cos 2\theta \times S_Q & \sin 2\theta \times S_U & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}. \quad (5)$$

对应不同的检偏角 $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$, 其米勒矩阵分别为

$$M(0^\circ) = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad M(30^\circ) = \begin{pmatrix} 1 & 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ 1/2 & 1/4 & \sqrt{3}/4 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & \sqrt{3}/4 & 3/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad M(45^\circ) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$M(60^\circ) = \begin{pmatrix} 1 & -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -1/2 & 1/4 & -\sqrt{3}/4 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -\sqrt{3}/4 & 3/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, M(75^\circ) = \begin{pmatrix} 1 & -0.867 & 0.498 & 0 \\ -0.867 & 0.752 & -0.432 & 0 \\ 0.498 & -0.432 & 0.248 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, M(90^\circ) = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

在不同的检偏角 $0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$ 下进行荧光检测,得到的荧光强度值即为(2)至(5)式中的 S_{out} 或 S' , 实验中测量得到其值为

$$\begin{pmatrix} I_0 \\ I_{30} \\ I_{45} \\ I_{60} \\ I_{75} \\ I_{90} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3.12 \times 10^6 \\ 2.52 \times 10^6 \\ 1.84 \times 10^6 \\ 1.19 \times 10^6 \\ 7.58 \times 10^6 \\ 6.08 \times 10^6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S'_{I,0} \\ S'_{I,30} \\ S'_{I,45} \\ S'_{I,60} \\ S'_{I,75} \\ S'_{I,90} \end{pmatrix}. \quad (6)$$

将不同的检偏角度对应的不同米勒矩阵代入(5)式可得以下方程组:

$$S_I + S_Q = S_{I,0}, \quad (7a)$$

$$S_I + S_I + S_U = S_{I,45}, \quad (7b)$$

$$\frac{1}{2}S_Q + \frac{\sqrt{3}}{2}S_U = S_{I,30}, \quad (7c)$$

$$S_I - \frac{1}{2}S_Q + \frac{\sqrt{3}}{2}S_U = S_{I,60}, \quad (7d)$$

$$S_I - 0.867S_Q + 0.498S_U = S_{I,75}, \quad (7e)$$

$$S_I - S_Q = S_{I,90}. \quad (7f)$$

由(7)式中任意三个方程联立,即可解得发射荧光的斯托克斯矢量,并可进一步计算该荧光的偏振度.

偏振度 P 定义为全偏振分量的强度与该光波总强度的比值

$$P = (Q^2 + U^2 + V^2)^{1/2} / I. \quad (8)$$

如由(7b)(7d)和(7f)式可以得到四个 Stokes 参数和偏振度为

$$\begin{bmatrix} S'_I \\ S'_Q \\ S'_U \\ S'_V \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1.938 \times 10^6 \\ 1.33 \times 10^6 \\ -9.584 \times 10^6 \\ 0 \end{bmatrix}, P = 0.688.$$

将所有方程分别组合并求解,对所得结果求平均,得到乙醇-水溶液发射荧光的斯托克斯矢量为

$$\begin{bmatrix} S'_I \\ S'_Q \\ S'_U \\ S'_V \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1.932 \times 10^6 \\ 1.308 \times 10^6 \\ -9.56 \times 10^6 \\ 0 \end{bmatrix},$$

偏振度的平均值为 $\bar{P} = 0.679$.

同时,根据荧光偏振度的理论计算公式计算得到偏振度的值

$$p = (I_0 - I_{90}) / (I_0 + I_{90}) = \frac{3.12 \times 10^6 - 6.08 \times 10^6}{3.12 \times 10^6 + 6.08 \times 10^6} = 0.674.$$

由此可以看出利用两种计算偏振度的方法所得结果非常接近.

对分子的空间取向可以通过各向异性度来讨论:

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} = 0.58. \quad (9)$$

分子各向异性度越大,说明分子的退偏振效果越大,对应的偏转度越小,分子结构较多为多层平面型分子;反之,各向异性度小,退偏效果弱,偏振度较大,分子结构为镶嵌型分子,分子不容易发生偏转.

乙醇和水分子通过氢键相连形成了具有开放式的链式结构的新分子,且该分子具有发射荧光的特性^[21].由于圆偏振光(偏振度为1)照射时,能产生荧光的偏振度最大为0.5^[23],而实验中采用的是线偏振光(偏振度为1),线偏振光激励时产生荧光的退偏振效果要比圆偏振光激励时小得多^[24],故线偏振光照射荧光物质时,产生的荧光的偏振度要大些,即此时发射荧光团能较好地记忆了激发光的偏振信息,而实验结果也证实了这一点.实验中测量乙醇-水溶液荧光的偏振度为 $P = 0.679$,从另一方面也说明吸收跃迁偶极矩与发射跃迁偶极矩之间的夹角很小,可以近似地看作平行,此时荧光的去偏振效果也就不明显了.另外由荧光偏振理论可知:分子越大,激发时发生的旋转运动越小,发射光的偏振程度就越高.反之分子越小,分子旋转或翻转速度越快,发射光相对于激发光平面将出现偏振化.另外分子在空间中为平行排列或反平行排列的结构时,分子旋转能力较强,去偏振效果明显,发射光的偏振度较小;反之,分子在空间中为三维的镶嵌型结构,分子的去偏振能力弱,发射光的偏振度较高.而对于乙醇-水溶液,乙醇和水分子发生团簇形成了超大分子^[25],而且溶液中具有较大的黏滞性,分子旋转或

翻转的速度较小,使得发射光的偏振程度较高。

对于激发矩固定的激励光,产生具有较大偏振性荧光的原因是乙醇-水溶液中含有确定取向的分子,即此时乙醇和水形成的团簇分子不是无规则取向的玻璃状结构,而是具有一定方向性的链式或环式结构。由于氢键作用^[26],在氢键中氧原子的孤立电子对和临近分子中 O—H 中的反键轨道间存在电荷迁移的供体和受体,电荷由孤立电子轨道往临近分子的空反键轨道和内部已经杂化的氧原子轨道迁移,与内部再次杂化的 s-p 轨道一起减小了相连的氧原子和氢原子间相斥的电子云重叠,而这对强烈的静电吸引作用非常重要。因为静电场引起了分子的极化(偏振)并进而导致分子间在氢键方向电荷重新分布^[27,28]。分析认为由于氢键的作用,在质子给予体的乙醇分子中沿着 O—H...O 线的氧轨道,氢键质子丢失了相当多的电子密度,在质子受体分子中,因为极化作用而引起电荷重新分布,分子的偶极矩增大,从而引起分子极性变化。分子具有较大的极化率(偏振性),当具有固定激发矩的激励光(线偏振光)照射时,微观上表现为分子发射光的发射矩增大,宏观上表现为发射光的偏振性增大。

由于在纯液态乙醇中,发现分子集中排列并在

较大范围内保持有序的方向性而形成超大分子,在乙醇这种高黏度的液体中,分子重新分布并能在部分无序的结构下保持稳定而不是转变成全部有序的单斜晶系结构^[29]。由乙醇-水溶液荧光偏振性的实验结果表明,此时存在和纯液态乙醇中相似的、具有方向性有序的乙醇-水团簇分子,部分有序的结构是形成发射光偏振性增大的原因。

5. 结 论

实验中采用线偏振光照射乙醇-水溶液,并分别进行了荧光光谱、水平和垂直偏振荧光光谱检测,利用光强的四个 Stokes 矢量对该荧光的偏振态进行了描述,计算了该荧光的偏振度。通过分析能反映物质特性及取向特征的米勒矩阵,认为乙醇-水溶液中的团簇分子不是呈无规则取向的玻璃状结构,而是在较大程度或范围内具有固定取向的分子结构。由于氢键作用,乙醇分子和水分子发生团簇形成了具有一定结合数的新分子,该分子具有一定的空间取向性,通过实验发现,氢键不仅对分子团簇的空间结构产生影响,而且对分子中的电子轨道也产生了影响,表现为分子的偶极矩和极性(偏振)特性的变化。

- [1] Ayotte P, Smith R S, Teeter G, Dohnálek Z, Kimmel G A, Kay B D 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 245505
- [2] Matic A, Masciovecchio C 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 145502
- [3] Talón C, Ramos M A, Vieira S 2002 *Phys. Rev. B* **66** 012201
- [4] Bermejo F J, Howells W S, Jimenez-Ruiz M, Gonzalez M A, Price D L, Saboungi M L, Cabrillo C 2004 *Phys. Rev. B* **69** 174201
- [5] Surovtsev N V 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 12399
- [6] Dyczmons V 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 2080
- [7] González M A, Enciso E, Bermejo F J, Bée 2000 *Phys. Rev. B* **61** 006654
- [8] Ackland G J, Guerin J A 2006 *Phys. Rev. E* **73** 021504
- [9] Guo J H, Luo Y, Augustsson A, Kashtanov S, Rubensson J E, Shuh D K, Agren H, Nordgren J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 157401
- [10] Guo J H, Luo Y, Augustsson A, Rubensson J E, Sathe C, Agren H, Siegbahn H, Nordgren J 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 137402
- [11] Kashtanov S, Augustsson A, Luo Y, Guo J H, Sathe C 2004 *Phys. Rev. B* **69** 024201
- [12] Silvestrelli P L, Parrinello M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3308
- [13] Sato T, Chiba A, Nozaki R 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 2508
- [14] Paolantoni M, Ladanyi B M 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 3857
- [15] Sato T, Chiba A, Nozaki R 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 2924
- [16] Murdoch K M, Ferris T D, Wright J C, Farrar T C 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 5717
- [17] Barbiellini B, Shukla A 2002 *Phys. Rev. B* **66** 235101-1
- [18] Gao Y L, Li Y J, Zheng J S, Cai Z G, Sang H Y, Zeng X R 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 174 (in Chinese) [高玉琳、吕毅军、郑健生、蔡志岗、桑海宇、曾学然 2002 物理学报 **51** 174]
- [19] Peng H S, Song H W, Chen B J, Wang J W, Li S Z, Kong X G, Li D C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2875 (in Chinese) [彭洪尚、宋宏伟、陈宝玖、王绩伟、吕少哲、孔祥贵、李殿超 2002 物理学报 **51** 2875]
- [20] Duan S Q, Tan N, Zhang Q Y 2005 *Chin. Phys.* **14** 615
- [21] Liu Y, Peng C D, Lan X F, Luo X S, Shen Z H, Lu J, Ni X W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5455 (in Chinese) [刘莹、彭长德、兰秀凤、骆晓森、沈中华、陆建、倪晓武 2005 物理学报 **54** 5455]
- [22] Yang Z Y 2003 *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory* **20** 816 (in Chinese) [杨之文 2003 光谱实验室 **20** 816]
- [23] Chen G Z, Huang X Z, Xu J J 1990 *Analysis Method of Fluorescence* (Beijing: Science Press) 118 (in Chinese) [陈国珍、黄贤智、许金钧 1990 荧光分析法(北京:科学出版社) 118]
- [24] Herzberg G 1986 *Molecular spectra and molecular structure II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules* (Beijing: Science Press) 230 (in Chinese) [G. 赫兹堡著王鼎昌译 1986 分子光谱与分子结构 II. 多原子分子的红外光谱与拉曼光谱]

- (北京 科学出版社 230]
- [25] Liu Y , Luo X S , Shen Z H , Lu J , Ni X W 2006 *Optical Review* **13** 303
- [26] Liu K , Cruzan J D , Sankally R J 1996 *Science* **271** 929
- [27] Stone A J 1993 *Chem. Phys. Lett.* **211** 101
- [28] Bernasconi M , Silvestrelli P L , Parrinello M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1235
- [29] Cabrillo C , Bermejo F J , Jiménez-Ruiz M , Fernández-Díaz M T , González M A , Marero M D 2001 *Phys. Rev B* **64** 064206

Characterization of the orientation of ethanol-water clusters by polarized fluorescence spectrum^{*}

Liu Ying^{1,2)} Song Chun-Yuan²⁾ He Wen-Liang²⁾ Luo Xiao-Sen¹⁾ Lu Jian¹⁾ Ni Xiao-Wu^{1,2)†}

¹⁾ *Science School of Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China*

²⁾ *Department of Physics, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221116, China*

(Received 19 August 2006; revised manuscript received 27 September 2006)

Abstract

The fluorescence spectra of the ethanol-water mixture excited by 236 nm UV-light and the polarization of the fluorescence are investigated respectively. With different polarization degree of an incident light, the fluorescence was collected between 300 nm and 400 nm both in horizontal and vertical polarization direction. The experimental result shows that the fluorescence, emitted from the ethanol-water solution when excited by linearly polarized light, is a polarized light and its polarization degree is calculated too. By analyzing theoretically, the Stokes vector of the fluorescence polarization condition has been obtained, and the polarization condition is testified. By calculating Mueller matrix of the solution, the orientation characteristic of ethanol-water cluster molecules has been analyzed. The research can contribute to the study of the new molecule clusters of ethanol-water.

Keywords : fluorescence spectrum , polarized spectrum , Stokes vector , Mueller matrix

PACC : 7855 , 3640

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province Educational and the Project of Cultivating Innovation on Graduate Student of Jiangsu Province(2004), Teaching and Research Award Program for Outstanding Young Professor in Higher Education Institut(2003—2008).

[†] Corresponding author. E-mail : nxw@mail.njust.edu.cn