

ранстве. Понятие поляризации света связано с поляризацией «частиц света» — фотонов.

Частица с ненулевой массой покоя (электрон, ядро и др.) и спином S (в единицах \hbar) имеет $2S + 1$ квантовых состояний, отвечающих разл. значениям проекции спина на нек-рое направление. Состояние частицы представляет собой суперпозицию этих состояний. Если коэф. суперпозиции (см. *Суперпозиции состояний принцип*) полностью определены (чистое состояние), то говорят, что частица полностью поляризована. Если коэф. суперпозиции определены не полностью, а заданы только нек-рыми статистич. характеристиками (*смешанное состояние*), то говорят о частичной поляризации. В частности, частица может быть полностью неполяризованной; это означает, что её свойства одинаковы по всем направлениям, как у частицы с $S = 0$. В общем случае П. ч. определяет степень симметрии (или асимметрии) свойств частицы в пространстве. Частица наз. поляризованной, если характеристика её симметрии включает винтовую ось (как у вращающегося твёрдого тела или у циркулярно поляризованного света; см. *Выстраивание*). Если такой оси нет, но нет и сферич. симметрии, то говорят о выстроенности (пример — линейно поляризованный свет). П. ч. определяется в общем случае числом параметров, равным $(2S + 1)^2 - 1$. Частица с нулевой массой покоя, напр. фотон, обладает только двумя состояниями, определяемыми спином, а её поляризация в общем случае определяется тремя параметрами.

В. Б. Берестецкий.

ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ. Люминесцентное излучение мн. объектов полностью или частично, линейно или циркулярно поляризовано вследствие анизотропии элементарных актов поглощения и испускания квантов света в процессе люминесценции. Если люминесцирующая среда макроскопически анизотропна, то излучатели (атомы, молекулы, ионы) имеют преимуществ. ориентацию моментов, к-рая и определяет поляризацию люминесценции. Анизотропия в среде может быть и наведённой, возникающей в результате направленной ориентации излучателей во внеш. поле (электрическом, магнитном), а также анизотропии возбуждения (в частности, при возбуждении люминесценции поляризов. светом).

Количественно П. л. характеризуется степенью поляризации

$$\mathcal{P} = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$$

или степенью анизотропии

$$r = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + 2I_2} = \frac{2\mathcal{P}}{3 - \mathcal{P}},$$

где I_1 и I_2 — интенсивности взаимно перпендикулярных поляризов. компонент люминесценции. В случае анизотропных сред они соответствуют макс. и мин. компонентам, в случае изотропных — параллельно и перпендикулярно поляризованным по отношению к вектору напряжённости возбуждающего электрич. поля компонентам. Для линейно поляризованного света $\mathcal{P} = r = 1$, для неполяризованного $\mathcal{P} = r = 0$, для промежуточных случаев $\mathcal{P} \neq r$. Величина r является отношением интенсивности поляризов. части излучения к полной интенсивности, учитывающей все три поляризованные компоненты, поэтому r обладает аддитивностью ($r = \sum_i r_i I_i / \sum_i I_i$, I_i — интенсивность люминесценции с анизотропией r_i), что часто удобно для расчётов.

Исследования П. л. позволяют получить информацию о строении и структуре элементарных излучателей — атомов и молекул вещества в разл. агрегатных состояниях, о взаимодействии излучателей между собой и с окружающей средой.

П. л. атомных и молекулярных паров. Поляризов. излучение при линейно поляризов. возбуждении обна-

ружено в парах ртути и др. атомов, а также двухатомных молекул (I_2 , Hg_2 и др.). Поляризация излучения может иметь объяснение, аналогичное объяснению *Зеемана эффекта*. Для двухатомных молекул возможно классич. рассмотрение возбуждённых молекул как линейных осцилляторов, колеблющихся вдоль оси молекулы.

Парь свободных сложных многоатомных молекул являются изотропной средой, поэтому поляризация их люминесценции возможна только при анизотропном возбуждении. П. л. таких паров можно объяснить, рассматривая молекулы как набор классич. линейных осцилляторов, жёстко ориентированных относительно осей молекулы. Наиб. высокая степень поляризации люминесценции наблюдается для молекул, момент излучательного перехода к-рых направлен вдоль длинной оси молекулы. В этом случае эксперим. данные удовлетворительно описываются теорией с учётом ориентац. релаксации ансамбля жёстких симметричных и асимметричных волчков (см. *Молекула*) в условиях свободного вращения. Теоретич. и эксперим. данные лучше всего совпадают для переходов с большой силой осциллятора. Расхождение теории и эксперимента для др. случаев объясняется суперпозицией ортогональных осцилляторов — «заимствованием» поляризации в результате электронно-колебат. взаимодействия, индуцируемого неполносимметрич. колебаниями. Изучение временной кинетики поляризации флуоресценции разреженных паров сложных многоатомных молекул — эфф. метод исследования вращат. релаксации этих молекул.

П. л. паров сложных молекул может быть создана не только при возбуждении линейно поляризованным светом, но и при возбуждении пучком быстрых электронов. В этом случае роль анизотропного фактора возбуждения играет вектор импульса отдачи q — векторная разность импульсов падающего и рассеянного электронов (при возбуждении поляризов. светом эту роль выполняет вектор напряжённости E электрич. поля поляризованной эл.-магн. волны). Для коллинеарных q и E и при одинаковых энергиях возбуждения степень поляризации флуоресценции в обоих случаях должна совпадать, что и подтверждается экспериментально.

П. л. изотропных растворов сложных молекул также описывается с помощью осцилляторных моделей. Этот вид П. л. особенно разносторонне исследован. Люминесценция растворов может быть поляризована не только при возбуждении линейно поляризованным светом (степень поляризации \mathcal{P}_p), но и при возбуждении естественным, неполяризованным светом и наблюдении люминесценции в направлении, перпендикулярном лучу возбуждения (\mathcal{P}_n), причём $\mathcal{P}_n = \mathcal{P}_p (2 - \mathcal{P}_p)$. Осцилляторная модель позволяет рассчитать предельные значения поляризации: $\mathcal{P}_p = 1/2$ для случая, когда осцилляторы поглощения и испускания совпадают по направлению, и $\mathcal{P}_p = -1/3$ для случая, когда они взаимно перпендикулярны.

Реально наблюдаемые значения степени поляризации, как правило, меньше теоретических, что обусловлено разл. процессами деполяризации, важнейшие из к-рых — вращательная и концентрационная. Уменьшение \mathcal{P} в результате вращат. диффузии может быть частично компенсировано увеличением вязкости и повышением темп-ры раствора. Существующие теории описывают эту деполяризацию как следствие изотропного (для сферич. частиц) или анизотропного (для эллиптич. частиц) вращений. Зависимости поляризации от разл. факторов в рамках этих теорий позволяют извлекать информацию о свойствах молекул (время жизни возбуждённого состояния τ , размеры и конфигурация молекул), а также получить характеристики окружающей среды (микро- и макровязкость, сольватные оболочки и др.). Эти методы находят применение в исследованиях жидкого состояния, суспензий, мицеллярных раство-