

ров, биол. объектов. На поляризацию люминесценции влияют также процессы тушения, сокращающие т.

Концентрац. деполаризация вызывается процессами переноса энергии электронного возбуждения от первично возбуждённых ориентиров. молекул к хаотически ориентированным невозбуждённым молекулам. Процессы переноса энергии возможны только при малых расстояниях между молекулами, т. е. при высоких концентрациях растворов. Зависимость поляризации люминесценции от концентрации растворов позволяет судить о механизмах переноса энергии возбуждения в разл. системах, в т. ч. биологических. Полная теория концентрац. деполаризации должна учитывать мн. факторы (неоднородное уширение, обратный перенос энергии, перепоглощение, процессы тушения и т. д.) и в наст. время (1990-е гг.) не завершена.

Использование для возбуждения мощного излучения лазеров (и век-рых др. источников мощного излучения) и развитие нелинейной оптики привели к обнаружению нелинейных явлений в П. л. Наведённая в изотропном растворе с помощью поляризов. света анизотропия по мере увеличения интенсивности возбуждения достигает насыщения сначала для ваиб. вероятной для поглощения ориентации молекул, а затем для всех остальных ориентаций, в результате чего должна вачаться деполаризация люминесценции. Процессы деполаризации при насыщении достаточно хорошо изучены и экспериментально, и теоретически. Наиб. ярко они проявляются у соединений с долгоживущими триплетными возбуждёнными состояниями.

Мощное световое возбуждение позволяет также осуществлять двухфотонное возбуждение молекул в растворе, причём наведённая поляризация люминесценции в этом случае может быть значительно выше, чем при однофотонном возбуждении при сопоставимых условиях (напр., если для однофотонного линейно поляризованного возбуждения изотропного раствора $\mathcal{P} = 1/2$, то в сопоставимом случае двухфотонного возбуждения $\mathcal{P} = 2/3$). Причина такого различия состоит в том, что второе анизотропное возбуждение происходит в среде, уже предварительно частично поляризованной первым анизотропным возбуждением.

Спектральные исследования П. л. растворов включают изучение зависимости \mathcal{P} от длины волн возбуждения $\lambda_{\text{в}}$ и люминесценции $\lambda_{\text{л}}$. Зависимость \mathcal{P} от $\lambda_{\text{в}}$ (поляризац. спектры) позволяет определить относит. ориентацию осциллятора излучения и осцилляторов, соответствующих разным полосам поглощения. Изменения \mathcal{P} в зависимости от $\lambda_{\text{л}}$ обычно невелики, определяются электронно-колебат. переходами и позволяют определять их симметрию. Применяя методы тонкоструктурной селективной спектроскопии (методы, основанные на Шпольского эффекте, или селективное лазерное возбуждение при низких темп-рах), удаётся измерять поляризацию отд. компонент в квазилинейчатых спектрах люминесценции, получать детальную интерпретацию колебат. структуры спектров и устанавливать симметрию колебаний. Подобные исследования проведены, напр., для такого важного класса органич. молекул, как порфирины, к к-рым относится хлорофилл и гемоглобин крови.

Угл. и пространств. характеристики поляризации люминесценции растворов, называемые поляризац. диаграммами, устанавливают зависимости степени поляризации от ориентации электрич. вектора возбуждающего света и направления наблюдения люминесценции. Исследование этих зависимостей позволяет определить природу элементарных излучателей.

В большинстве случаев люминесценция сложных молекул поляризована линейно (как правило, частично линейно). Однако для гиротропных веществ (см. Гиротропия), способных вращать плоскость поляризации и обладающих циркулярным дихроизмом, обнаруживается и частично циркулярная поляризация люминесценции. Особенно часто это наблюдается для биол.

объектов — белков, нуклеиновых кислот и их комплексов. Циркулярная поляризация даёт информацию о гиротропных свойствах молекул в возбуждённом состоянии, в то время как циркулярный дихроизм — о свойствах осн. состояния молекул.

П. л. кристаллов кубической сингонии также возникает при поляризов. возбуждении. Эти кристаллы представляют собой макроскопически изотропные среды со скрытой анизотропией локальных центров люминесценции, осцилляторы к-рых ориентированы по осям симметрии кристалла. Исследуя зависимость степени поляризации люминесценции центров окраски в кристаллах флюорита и др. кристаллах щёлочно-галлоидных солей от ориентации электрич. вектора возбуждающего света относительно осей кристалла, на основе осцилляторных моделей можно определить, по каким осям кристалла ориентированы те или иные люминесцирующие центры окраски, и получить данные о характере и расположении атомов примесей в кристаллич. структуре.

В макроскопически изотропных кристаллах с анизотропными центрами люминесценции, как и для изотропных растворов, применим метод поляризац. диаграмм: изучение угл. и пространств. распределения поляризации люминесценции позволяет определить мультиполярность излучателей.

Расмотренные методы не учитывают колебаний кристаллич. решётки и пригодны только для систем со слабым электрон-фононным взаимодействием. Для исследования систем с сильным электрон-фононным взаимодействием (напр., щёлочно-галлоидных кристаллов, активизированных ионами Ga^+ , Ge^{2+} , In^+ , Sn^{2+} , Tl^+ , Pb^{2+}) разработана теория, рассматривающая на основе эффектов Яна — Теллера (см. Вибронное взаимодействие) взаимодействие оптич. электронов примеси с неполносимметричными колебаниями решётки. Исследование П. л. позволяет на основе этой теории устанавливать симметрию и структуру релаксированных возбуждённых состояний и характер протекающих в них процессов.

П. л. в среде с частичной ориентацией молекул. Такие среды можно представить как состоящие из двух частей — полностью ориентированной и хаотической. Первая испускает П. л. даже при изотропном возбуждении (спонтанная поляризация), для второй возможна П. л. лишь при анизотропном возбуждении. Исследование поляризации люминесценции таких сред позволяет судить о степени упорядоченности среды, характере ориентации излучающих частиц и её динамике.

Примерами сред с частичной ориентацией частиц являются полимерные и др. плёнки и волокна макромолекул, жидкие кристаллы и разл. биол. объекты. Для исследования таких сред используют также люминесценцию спец. «люминесцентных меток» — небольших молекул или групп атомов, присоединяемых к макромолекулам. Исследование вращат. деполаризации люминесценции позволяет изучать внутримолекулярную подвижность и движения макромолекул как целого, т. е. внутри- и межмолекулярные взаимодействия, конформации белковых молекул, вязкость внутриклеточной плазмы, механизмы функционирования биологически активных веществ, механизмы действия сократительного аппарата мышечных волокон, структуру биол. мембран и т. д.

П. л. молекулярных кристаллов. Молекулярные кристаллы представляют собой среды, в к-рых молекулы ориентированы полностью, но типов ориентации несколько (в органич. кристаллах чаще 2 типа). Их люминесценция поляризована даже при изотропном возбуждении, но степень поляризации всегда меньше единицы. При поляризов. возбуждении степень поляризации люминесценции не зависит от ориентации вектора напряжённости электрич. поля возбуждающего света, что объясняется миграцией энергии возбуждения от первично возбуждённых молекул к невозбуждённым.