УДК 535.37

О ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ДВУХФОТОННО ВОЗБУЖДАЕМОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИЗОТРОПНЫХ СРЕД

А. Я. Силенко

Получены параметры Стокса для двухфотонно возбуждаемой люминесценции в случае электрической и магнитной дипольной природы поглощательных и испускательных переходов. Формулы рассчитаны при учете возможного вырождения энергетических состояний и изменения ориентации молекулы за время возбужденного состояния. Полученные результаты расширяют возможности экспериментального исследования двухфотонно возбуждаемой люминесценции молекул.

В настоящее время большое внимание уделяется теоретическому исследованию поляризационных характеристик двухфотонно возбуждаемой люминесценции изотропных сред [1–10]. Однако полученные соотношения носят частный характер [1, 3, 6, 7, 10]. Что касается работ Мак-Клейна [8], то в них исследуется лишь интенсивность флуоресценции изотропных сред при возбуждении двумя фотонами, движущимися параллельно, и наблюдении в перпендикулярном направлении. Тем самым совершенно не рассматриваются такие важные характеристики люминесценции, как угловое распределение интенсивности излучения и особенно степень поляризации. Кроме того, расчеты в [8] проведены в предположении отсутствия изменения ориентации молекулы за время возбужденного состояния. Это ограничивает область применимости результатов [8] исследованием твердых и сильно вязких растворов. Необходимо отметить, что предварительное нахождение молекулярных параметров Q_i [8] в сочетании с последующей интерпретацией их для нахождения взаимной ориентации моментов переходов не совсем удобно, и желательно сразу получить теоретические результаты в зависимости от характеризующих моменты перехода параметров, что и будет проделано в настоящей работе.

Как известно [11, 12], в случае однофотонно возбуждаемой люминесценции исследование поляризационных диаграмм может дать большую информацию о структуре люминесцирующих молекул и свойствах симметрии их энергетических состояний. Поляризационные диаграммы двухфотонно возбуждаемой люминесценции для некоторых случаев до настоящего времени были получены лишь в [4, 5], причем в этих работах допущен ряд неточностей.

В настоящей работе для определения поляризационных характеристик люминесценции при двухфотонном возбуждении используется вектор-параметрический метод [13]. Поглощательные и испускательные переходы моделируются конусовидными осцилляторами. Принятая модель является наиболее общей при наличии возможного вырождения по симметрии. Углы между осями конусов и образующими обозначим через ζ_k, ρ_k и ξ для переходов $i \to k$, $k \to j$ и $f \to r$ соответственно, где индексами i и j, f и r обозначены начальные и конечные состояния в поглощении и испускании, а индексом k — промежуточные уровни в поглощении. При ζ_k, ρ_k, $\xi=0$ получаем линейный осциллятор (π_l, π_m), при ζ_k, ρ_k, $\xi=\pi/2$ — плоский (σ_l, σ_m).

Предположим, что из $(2n+1)$ конусовидных осцилляторов, моделирующих $2n$ поглощательных переходов и один испускательный, какие-либо $2n$ или все осцилляторы имеют общую ось симметрии. Данное предположение справедливо для всех молекул, обладающих осью симметрии не ниже третьего порядка, причем оси всех $(2n+1)$ осцилляторов ориентированы в направлении этой оси. Если один из осцилляторов является линейным и не совпадает по направлению с остальными, то приводимый ниже расчет справедлив и для этого случая. Тогда в качестве соответствующего угла ζ_l, ρ_l или ξ необходимо взять угол между общей осью симметрии и направлением этого осциллятора. Пусть за время возбужденного состояния люминесцирующая молекула поворачивается на некоторый угол α.

Рассмотрим обычный случай поляризационных диаграмм, когда возбуждающее излучение двух источников частоты ω_1 и ω_2 направлено вдоль оси y, а наблюдение ведется в плоскости xOy под углом $\varkappa$ к этой оси (см. рисунок). Представим матричные элементы дипольных моментов переходов в виде

$$\mathbf{P}_{ik} = \alpha_{ik}\mathbf{e}_{ik}, \quad \mathbf{P}_{kj} = \beta_{kj}\mathbf{e}_{kj},$$

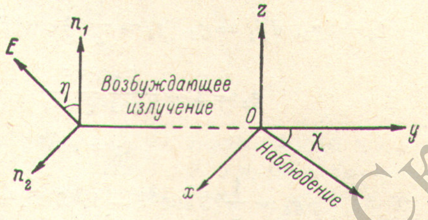

Схема наблюдения поляризационных диаграмм люминесценции.

где $\mathbf{e}_{ik}$, $\mathbf{e}_{kj}$ — единичные векторы. Тогда для вектор-параметра Стокса люминесцентного излучения находим

$$\mathbf{S} = Lu_1u_2\left\{\sum_k |\alpha_{ik}|^2 |\alpha_{kj}|^2 [A_k^2\mathbf{S}^{(1)}(\zeta_k, \rho_k) + B_k^2\mathbf{S}^{(1)}(\rho_k, \zeta_k) + 2A_kB_k\mathbf{S}^{(2)}(\zeta_k, \rho_k)] + \right.$$
$$\left. + \sum_{k\neq l}\sum \alpha_{ik}\alpha_{kj}\alpha_{il}^*\alpha_{ij}^* (A_k + B_k)(A_l + B_l)\,\mathbf{S}^{(3)}(\zeta_k, \rho_k, \zeta_l, \rho_l)\right\}, \tag{1}$$

где $A_k = 1/(\omega_{ik} - \omega_1)$, $B_k = 1/(\omega_{ik} - \omega_2)$, L — коэффициент пропорциональности, не зависящий от величин ω_{ik}, α_{ik}, α_{kj}, ζ_k, ρ_k, ζ, α, χ, а также интенсивности и поляризации падающего излучения, ω_{ik} — частоты переходов $i \to k$, u_1, u_2 — плотности излучения падающих потоков.

Пусть возбуждающие потоки излучения характеризуются следующими нормализованными вектор-параметрами Стокса:

$$\mathbf{s}_1 = \{1,\ P_1,\ s_3^{(1)},\ C_1\}, \quad \mathbf{s}_2 = \{1,\ P_2,\ s_3^{(2)},\ C_2\},$$

где P_i — степень поляризации, а C_i — степень круговой поляризации $(i=1,\ 2)$.

Вычисления дают следующие выражения для вектор-параметров Стокса люминесценции:

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{S}^{(1)}(\zeta, \rho) &= D_1(\zeta, \rho)\,\mathbf{s}_1 + D_2(\zeta, \rho)\,\mathbf{s}_2 - \mathbf{S}', \\ \mathbf{S}^{(2)}(\zeta, \rho) &= D_3(\zeta, \rho)(\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2) - \mathbf{S}' - \mathbf{S}'', \\ \mathbf{S}^{(3)}(\zeta_k, \rho_k, \zeta_l, \rho_l) &= D_4(\zeta_k, \rho_k, \zeta_l, \rho_l)(\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2) - \mathbf{S}'''. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Здесь

$$\mathbf{S}' = g_1 (1 - P_1P_2 - s_3^{(1)}s_3^{(2)})\,\{g_2,\ \sin^2\chi,\ 0,\ 0\},$$

$$\mathbf{S}'' = \frac{7}{2} g_4 (1 - P_1P_2 - s_3^{(1)}s_3^{(2)} - C_1C_2)\left\{g_2 + \frac{2g_3}{g_4},\ \sin^2\chi,\ 0,\ 0\right\},$$

$$\mathbf{S}''' = 2(3\cos^2\zeta - 1)(3\cos^2\alpha - 1)\,g_5 (1 - P_1P_2 - s_3^{(1)}s_3^{(2)})\,\{g_2,\ \sin^2\chi,\ 0,\ 0\}.$$

Матрицы преобразования параметров Стокса на элементарном объеме люминесцирующей среды (или матрицы Мюллера) D_i $(i=1,\ 2,\ 3,\ 4)$ имеют вид [13]

$$D_i = \frac{1}{2}(3\cos^2\zeta - 1)(3\cos^2\alpha - 1)\,f_i \begin{vmatrix} d_{11}^{(i)} & \sin^2\chi & 0 & 0 \\ \sin^2\chi & 1 + \cos^2\chi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\cos\chi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \tag{3}$$

причем для рассматриваемого случая величины f_i и $d_{11}^{(i)}$ (i=1, 2, 3, 4) равны

$$f_1 = 6 - 9\sin^2\zeta - 2\sin^2\rho + 3\sin^2\zeta\sin^2\rho, \quad d_{11}^{(1)} = g_2 + \frac{14g_3}{(3\cos^2\zeta - 1)(3\cos^2\alpha - 1)f_1},$$

$$f_2 = 6 - 2\sin^2\zeta - g\sin^2\rho + 3\sin^2\zeta\sin^2\rho, \quad d_{11}^{(2)} = g_2 + \frac{14g_3}{(3\cos^2\zeta - 1)(3\cos^2\alpha - 1)f_2},$$

$$f_3 = \frac{1}{2}(12 - 11\sin^2\zeta - 11\sin^2\rho + 6\sin^2\zeta\sin^2\rho),$$

$$d_{11}^{(3)} = g_2 + \frac{14g_3}{(3\cos^2\zeta - 1)(3\cos^2\alpha - 1)f_3},$$

$$f_4 = 6g_5, \; d_{11}^{(4)} = g_2, \; g_1 = \frac{1}{2}(3\cos^2\xi - 1)(3\cos^2\alpha - 1)(3\cos^2\zeta - 1)(3\cos^2\rho - 1),$$

$$g_2 = 2 + \frac{7\sin^2\xi}{3\cos^2\xi - 1} + \frac{14\sin^2\alpha}{(3\cos^2\xi - 1)(3\cos^2\alpha - 1)} + \cos^2\chi,$$

$$g_3 = \sin^2\zeta + \sin^2\rho + 2\sin^2\zeta\sin^2\rho,$$

$$g_4 = \frac{1}{2}(3\cos^2\xi - 1)(3\cos^2\alpha - 1)(\sin^2\zeta + \sin^2\rho - 3\sin^2\zeta\sin^2\rho),$$

$$g_5 = \cos\zeta_k\cos\rho_k\cos\zeta_l\cos\rho_l.$$

Заметим, что если угол α связан с вращательным движением молекул (броуновским движением), то

$$\sin^2\alpha = \frac{4D\tau}{6D\tau + 1}, \quad D = \frac{kT}{6V\eta},$$

где D — коэффициент диффузии, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, V — молекулярный объем, η — вязкость, τ — время возбужденного состояния.

Приведенные выше формулы полностью описывают поляризационные характеристики двухфотонно возбуждаемой люминесценции в случае дипольной электрической природы поглощательных и испускательных переходов и при распространении возбуждающих потоков излучения в одном направлении. Отсюда нетрудно перейти к часто используемому на практике случаю, когда возбуждающие потоки излучения направлены навстречу друг другу (в качестве источников обычно служат лазер и лампа). Поскольку вероятность поглощения зависит не от направления распространения, а лишь от поляризации падающих потоков, то необходимо нормализованный вектор-параметр Стокса второго источника (излучающего навстречу оси y) определить в системе осей $\mathbf{n}_1$, $\mathbf{n}_2$, соответствующих первому источнику (излучающему вдоль оси y). Исходя из определения осей $\mathbf{n}_1$, $\mathbf{n}_2$ [13], находим, что вместо $\mathbf{s}_2 = \{1, P_2, s_3^{(2)}, C_2\}$ в предыдущие формулы необходимо подставить $\mathbf{s}_2 = \{1, P_2, -s_3^{(2)}, -C_2\}$. Все остальные обозначения сохраняют свой вид. Полученные выше формулы справедливы и для произвольного угла между падающими потоками, если только второй поток поляризован в плоскости xOz.

Как видно из формул (1)—(3), фактически в работах [8] по сравнению с настоящей работой найден (в наших обозначениях) параметр S_1 при $\alpha=0$ и $\varkappa=\pi/2$. Кроме того, применение в экспериментах, предлагаемых в [8], различных источников света, обладающих, естественно, различной интенсивностью в сочетании с количественным измерением интенсивности флуоресценции неизбежно приводит к ошибкам. В то же время сочетание таких измерений с измерением азимутальных зависимостей интенсивности и степени поляризации флуоресценции, а также предельных степеней поляризации должно привести к значительному уменьшению ошибок.

Если поглощательные переходы являются дипольными электрическими (e), а испускательный — магнитным (m), то люминесцентное излучение будет характеризоваться вектор-параметром

$$\mathbf{S}^{ee-m} = M\mathbf{S} = \{S_1, -S_2, -S_3, 0\},$$

где S_i — компоненты вектор-параметра S (для случая $ee-e$), определяемого по формуле (1). Матрица M имеет вид [13]

$$M = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Для люминесценции $mm-e$ необходимо все матрицы типа (3) заменить на $D^{mm-e}=DM$, а вектор-параметры S', S'', S''' останутся без изменений. Например, для $S^{(1)}(\zeta, \rho)$ получаем

$$\mathbf{S}^{(1)mm-e}(\zeta, \rho) = D_1(\zeta, \rho) M\mathbf{s}_1 + D_2(\zeta, \rho) M\mathbf{s}_2 - \mathbf{S}'.$$

В случае $mm-m$

$$\mathbf{S}^{mm-m} = M\mathbf{S}^{mm-e}.$$

Рассмотрим теперь случай смешанного em-возбуждения, когда частота первого потока близка к одной из частот поглощения с i-го уровня ($\omega_1 \approx \omega_{il}$), а частота второго потока не является резонансной. Угол $\zeta_e=\zeta$ при этом относится к электрическому переходу, а угол $\rho_e=\rho$ — к магнитному. Тогда

$$\mathbf{S}^{em-e} = Lu_1u_2 |\alpha_{il}|^2 |\alpha_{lj}|^2 A_l^2 \mathbf{S}^{(1)em-e}(\zeta, \rho),$$

$$\mathbf{S}^{(1)em-e}(\zeta, \rho) = D_1(\zeta, \rho)\mathbf{s}_1 + D_2(\zeta, \rho) M\mathbf{s}_2 - \mathbf{S}'^{em-e},$$

$$\mathbf{S}'^{em-e} = g_1(1 + P_1P_2 + s_3^{(1)}s_3^{(2)})\{g_2, \sin^2\chi, 0, 0\}, \quad \mathbf{S}^{em-m} = M\mathbf{S}^{em-e}.$$

Для смешанного me-возбуждения при резонансной частоте первого потока получаем

$$\mathbf{S}^{me-e} = Lu_1u_2 |\alpha_{il}|^2 |\alpha_{lj}|^2 A_l^2 \mathbf{S}^{(1)me-e}(\zeta, \rho),$$

$$\mathbf{S}^{(1)me-e}(\zeta, \rho) = D_1(\zeta, \rho) M\mathbf{s}_1 + D_2(\zeta, \rho)\mathbf{s}_2 - \mathbf{S}'^{me-e},$$

$$\mathbf{S}'^{me-e} = \mathbf{S}'^{em-e}, \quad \mathbf{S}^{me-m} = M\mathbf{S}^{me-e}.$$

Все приведенные формулы, справедливые при рассмотрении поляризационных диаграмм, можно преобразовать для случая произвольных направлений падающего излучения и наблюдения. Для этого к матрицам типа (3) необходимо применить формулы координатного преобразования матриц Мюллера, выведенные в [13], а компоненты вектор-параметров S', S'', S''' преобразуются как соответствующие компоненты D_{i1} матриц Мюллера. Это открывает возможность учета многократных процессов переизлучения.

Параметры Стокса двухфотонно возбуждаемой люминесценции для наиболее распространенных условий возбуждения и электрической дипольной природы поглощательных и испускательных переходов приведены в табл. 1 и 2. В приведенных таблицах введены следующие обозначения:

$$g_6 = 32 - 27\sin^2\zeta - 27\sin^2\rho + 9\sin^2\zeta\sin^2\rho, \quad g_7 = 8 - 5\sin^2\zeta - 5\sin^2\rho - 3\sin^2\zeta\sin^2\rho,$$

$$g_8 = 2\sin^2\zeta + 2\sin^2\rho - 3\sin^2\zeta\sin^2\rho, \quad g_9 = 16 - 17\sin^2\zeta - 17\sin^2\rho + 15\sin^2\zeta\sin^2\rho,$$

$$g_{10} = \sin^2\zeta + \sin^2\rho - 3\sin^2\zeta\sin^2\rho, \quad g_{11} = 7(\sin^2\rho - \sin^2\zeta),$$

$$g_{12} = 4 + \sin^2\zeta + \sin^2\rho - 12\sin^2\zeta\sin^2\rho, \quad \lambda = \frac{28g_3}{(3\cos^2\xi - 1)(3\cos^2\alpha - 1)}.$$

Рассмотренные в табл. 1 случаи возбуждения соответствуют следующим экспериментальным ситуациям: в случае 1 возбуждение ведется потоками излучения одинаковой частичной линейной поляризации (или одним потоком), 2 — потоками излучения, частично поляризованными по кругу, 3 — потоками с ортогональной линейной поляризацией, 4 — потоками, линейно поляризованными вдоль оси $\mathbf{n}_1$ и под углом η к этой оси, 5 — потоками, линейно поляризованными вдоль оси $\mathbf{n}_2$ и под углом η к оси $\mathbf{n}_1$, 6 — частично поляризованным по кругу потоком и потоком, линейно поляризованным под углом η к оси $\mathbf{n}_1$.

Таблица 1

Параметры Стокса двухфотонно возбуждаемой люминесценции для одного промежуточного уровня и возбуждения потоками излучения одинаковой частоты ($\omega_1 = \omega_2$)

	Поляризация возбуждающего излучения	Параметры Стокса люминесценции
1	$s_1 = \{1,\ P_0 \cos 2\eta,\ P_0 \sin 2\eta,\ 0\}$ $s_2 = \{1,\ P_0 \cos 2\eta,\ P_0 \sin 2\eta,\ 0\}$	$S_1 = C'[(g_0 + P_0^2 g_9) g_2 + (3 + P_0^2)\lambda +$ $+ 8f_3 P_0 \cos 2\eta \sin^2\chi]$ $S_2 = C'\{8f_3\ [\sin^2\chi + P_0\ \cos 2\eta\ (1 + \cos^2\chi)\ [-$ $- g_9\ (1 - P_0^2) \sin^2\chi\ \}$ $S_3 = 16\ C'\ f_3\ P_0\ \sin 2\eta\ \cos\chi$
2	$s_1 = \{1,\ 0,\ 0,\ C_1\}$ $s_2 = \{1,\ 0,\ 0,\ C_2\}$	$S_1 = C'[(g_6 + 7g_{10}\, C_1 C_2)\ g_2 + (3 + C_1 C_2)\ \lambda]$ $S_2 = C'(g_6 + 7g_{10}\, C_1 C_2) \sin^2)\ \chi,\ S_3 = 0$
3	$s_1 = \{1,\ \cos 2\eta,\ \sin 2\eta, 0\}$ $s_2 = \}1,\ -\cos 2\eta,\ -\sin 2\eta, 0\}$	$S_1 = 2C' g_7 \left(g_2 + \frac{\lambda}{g_7}\right),\ S_2 = 2C' g_7 \sin^2\chi,\ S_3 = 0.$
4	$s_1 = \{1,\ 1,\ 0,\ 0\}$ $s_2 = \{1,\ \cos 2\eta,\ \sin 2\eta, 0\}$	$S_1 = 2C'[4f_3\ (g_2 + \cos^2\eta \sin^2\chi) + (1 + \cos^2\eta)\ \lambda -$ $- g_9 g_2 \sin^2\eta],$ $S_2 = 2C'\{4f_3 [\sin^2\chi + \cos^2\eta)\ 1 + \cos^2\chi] -$ $g_9 \sin^2\chi \sin^2\chi\}$ $S_3 = 8C' f_3 \sin 2\eta \cos\chi.$
5	$s_1 = \{1,\ -1,\ 0,\ 0\}$ $s_2 = \{1,\ \cos 2\eta \sin 2\eta, 0\}$	$S_1 = 2C'[4f_3 (g_2 - \sin^2\eta \sin^2\chi) + (1 + \sin^2\eta)\ \lambda -$ $- g_9 g_2 \cos^2\eta],$ $S_2 = 2C'\{4f_3 [\sin^2\chi - \sin^2\eta\ (1 + \cos^2\chi)] -$ $- g_9 \cos^2\eta \sin^2\chi\},$ $S_3 = 8C' f_3 \sin 2\eta \cos\chi.$
6	$s_1 = \{1,\ 0,\ 0,\ C_1\}$ $s_2 = \{1,\ \cos 2\eta,\ \sin 2\eta, 0\}$	$S_1 = C'(g_6 g_2 + 3\lambda + 4f_3 \cos 2\eta \sin^2\chi),$ $S_2 = C'[g_6 \sin^2\chi + 4f_3 \cos 2\eta\ (1 + \cos^2\chi)],$ $S_3 = 8C' f_3 \sin 2\eta \cos\chi.$

Так как степень поляризации определяется отношением S_2/S_1, то с помощью табл. 1 и 2 нетрудно найти выражения предельной степени поляризации люминесценции для различных случаев.

а. Возбуждение потоками излучения одинаковой частоты ($\omega_1 = \omega_2$).

Случай 1. $P_0 = 1$

$$P_p^{(0)} = \frac{3\cos^2\xi - 1}{2 + \cos^2\xi + \frac{7\sin^2\alpha}{3\cos^2\alpha - 1} + \frac{7g_3}{(3\cos^2\alpha - 1) f_3}},$$

$$P_0 = 0,\quad P_n^{(0)} = \frac{3\cos^2\xi - 1}{5 - \cos^2\xi + \frac{14\sin^2\alpha}{3\cos^2\alpha - 1} + \frac{84g_3}{(3\cos^2\alpha - 1) g_6}}$$

(частные случаи этих формул приведены в [1, 3, 5]).

Случай 2.

$$C_1 = C_2 = \pm 1,\quad P_c^{(0)+} = \frac{3\cos^2\xi - 1}{5 - \cos^2\xi + \frac{14\sin^2\alpha}{3\cos^2\alpha - 1} + \frac{28g_3}{(3\cos^2\alpha - 1) g_7}},$$

$$C_1 = -C_2 = \pm 1,\quad P_c^{(0)-} = \frac{3\cos^2\xi - 1}{5 - \cos^2\xi + \frac{14\sin^2\alpha}{3\cos^2\alpha - 1} + \frac{28g_3}{(3\cos^2\alpha - 1) g_9}}.$$

б. Возбуждение потоками излучения различной частоты при совпадении одной из частот с ω_{il}.

Случай 1.

$$P_0 = 1,\quad P_p^{(0)} = \frac{3\cos^2\xi - 1}{2 + \cos^2\xi + \frac{7\sin^2\alpha}{3\cos^2\alpha - 1} + \frac{28g_3}{(3\cos^2\alpha - 1) f_3}},$$

$$P_0 = 0,\quad P_n^{(0)} = \frac{3\cos^2\xi - 1}{5 - \cos^2\xi + \frac{14\sin^2\alpha}{3\cos^2\alpha - 1} + \frac{28g_3}{(3\cos^2\alpha - 1) g_7}}.$$

Таблица 2

Параметры Стокса двухфотонно возбуждаемой люминесценции при $\omega_1 \neq \omega_2$ **и** $\omega_2 \neq \omega_{jl}$.

	Поляризация возбуждающего излучения	Параметры Стокса люминесценции
1	$s_1 = \{1,\ P_0 \cos 2\eta,\ P_0 \sin 2\eta,\ 0\}$ $s_2 = \{1,\ P_0 \cos 2\eta,\ 0\}$	$S_1 = C' \ \{[g_7 + (3\cos^2\rho - 1)\, P_0^2]\, g_2 + \lambda + 2f\ P_0 \cos 2\eta \sin^2\chi\}$ $S_2 = C'\}[g_7 + (3\cos^2\zeta - 1)(3\cos^2\rho - 1)\cdot P_0^2] \sin^2\chi + 2f_3\, P_0 \cos 2\eta\, (1 + \cos^2\chi)\}$ $S_3 = 4C' f_3\, P_0 \sin 2\eta \cos\chi$
2	$s_1 = \{1,\ 0,\ 0,\ C_1\}$ $s_2 = \{1,\ 0,\ 0,\ C_2\}$	$S_1 = C' g_7 \left(g_2 + \frac{\lambda}{g_7}\right)$, $S_2 = C' g_7 \sin^2\chi$, $S_3 = 0$
3	$s_1 = 1,\ P_0 \cos 2\eta,\ P_0 \sin 2\eta,\ 0$ $s_2 = \{1,\ -P_0 \cos 2\eta,\ -P_0 \sin 2\eta, 0\}$	$S_1 = C'\{[g_7 - (3\cos^2\zeta - 1)(3\cos^2\rho - 1)\, P_0^2]\, g_2 + \lambda + g_{11}\, P_0 \cos 2\eta \sin^2\chi\}$ $S_2 = C'\{[g_7 - (3\cos^2\zeta - 1)(3\cos^2\rho - 1)\, P_0^2]\cdot \sin^2\chi + g_{11}\, P_0 \cos 2\eta\, (1 + \cos^2\chi)\}$ $S_3 = 2C' g_{11}\, P_0 \sin 2\eta \cos\chi$
4	$s_1 = \{1,\ 1,\ 0,\ 0\}$ $s_2 = \{1,\ \cos 2\eta,\ \sin 2\eta,\ 0\}$	$S_1 = C'\{2\, [f_3 - (3\cos^2\zeta - 1)(3\cos^2\rho - 1) \sin^2\eta]\, g_2 + \lambda + (f_1 + f_2 \cos 2\eta) \sin^2\chi\}$ $S_2 = C'\{2\, [f_3 - (3\cos^2\zeta - 1)(3\cos^2\rho - 1) \sin^2\eta]\cdot \sin^2\chi + (f_1 + f_2 \cos 2\eta)\, 1 + \cos^2\chi)\}$ $S_3 = 2C' f_2 \sin 2\eta \cos\chi$
5	$s_1 = \{1,\ -1,\ 0,\ 0\}$ $s_2 = \{1,\ \cos 2\eta,\ \sin 2\eta,\ 0\}$	$S_1 = C'\{2\, [f_3 - (3\cos^2\zeta - 1)(3\cos^2\rho - 1) \cos^2\eta]\cdot g_2 + \lambda + (f_2 \cos 2\eta - f_1) \sin^2\chi\}$ $S_2 = C'\{2\, [f_3 - (3\cos^2\zeta - 1)(3\cos^2\rho - 1) \cos^2\eta]\cdot \sin^2\chi + (f_2 \cos 2\eta - f_1)(1 + \cos^2\chi)\}$ $S_3 = 2C' f_2 \sin 2\eta \cos\chi$
6	$s_1 = \{1,\ 0,\ 0,\ C_1\}$ $s_2 = \{1,\ \cos 2\eta,\ \sin 2\eta,\ 0\}$	$S_1 = C'(g_7 g_2 + \lambda + f_2 \cos 2\eta \sin^2\chi)$ $S_2 = C'[g_7 \sin^2\chi + f_2 \cos 2\eta\, (1 + \cos^2\chi)]$ $S_3 = 2C' f_2 \sin 2\eta \cos\chi$

Случай 2 $P_c^{(0)} = P_n^{(0)}$. Случай 3. $P_0 = 1$, $\eta = \pi/4$, $\varkappa = \pi/2$.

$$P_{\perp}^{(0)} = \frac{3\cos^2\xi - 1}{5 - \cos^2\xi + \frac{14 \sin^2\alpha}{3\cos^2\alpha - 1} + \frac{28 g_3}{(3\cos^2\alpha - 1)\, g_{12}}}.$$

Литература

[1] П. П. Феофилов. Опт. и спектр., *26*, 554, 1969.

[2] А. М. Саржевский, А. Н. Севченко. Анизотропия поглощения и испускания света молекулами. Изд. БГУ, Минск, 1973.

[3] А. Н. Севченко, Л. И. Буров, Е. С. Воропай, А. М. Саржевский. ДАН СССР, *200*, 311, 1971.

[4] А. Н. Севченко, Л. И. Буров, Е. С. Воропай, И. И. Жолнеревич, А. М. Саржевский. ДАН БССР, *17*, 117, 1973.

[5] Л. И. Буров, Е. С. Воропай, А. М. Саржевский, А. Н. Севченко. Вестн. БГУ, сер. 1, 33, 1973.

[6] Е. С. Воропай, И. И. Жолнеревич, А. М. Саржевский. Ж. прикл. спектр., *17*, 640, 1972; *19*, 730, 1973.

[7] Ю. Т. Мазуренко. Опт. и спектр., *31*, 769, 1971.

[8] W. M. McClain. J. Chem. Phys., *55*, 2789, 1971; *57*, 2264, 1972; *58*, 324, 1973.

[9] В. И. Бредихин, М. Д. Галанин, В. Н. Генкин. Усп. физ. наук, *110*, 3, 1973.

[10] M. W. Dowley, K. B. Eisenthal, W. L. Peticolas. J. Chem. Phys., *47*, 1609, 1967.

[11] П. П. Феофилов. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. Физматгиз. М., 1959.

[12] Н. Д. Жевандров. Тр. ФИАН, *6*, 121, 1955.

[13] К. С. Адзерихо, А. Я. Силенко. Опт. и спектр., *34*, 913, 1973.

Поступило в Редакцию 3 июня 1974 г.