

Параметры $a^{\alpha\alpha}$ вычислены по формуле $a^{\alpha\alpha} = L^{-1}A^{\alpha\alpha}$ [12], при этом матрица форм колебаний L взята из [3], а расчет матрицы $A^{\alpha\alpha}$ проведен с тетраэдрически муглом π с длиной связи C—H = 1.091 Å. Для $a^{\alpha\alpha}$ в единицах 10^{-20} г^{1/2}·см получено

$$a^{zz} = \begin{Bmatrix} 0.1723 \\ 4.3038 \\ 1.0921 \end{Bmatrix}, \quad a^{xx} = \begin{Bmatrix} 3.9420 \\ 2.6053 \\ -0.5856 \end{Bmatrix}. \quad (7)$$

Расчет по формуле (6) с значениями $a^{\alpha\alpha}$ из (7), $A = 5.249$ см⁻¹, $B = 3.878$ см⁻¹, нулевых частот ω_n и $\mu_z^{(n)}$, приведенных в [3] ($\mu_z^{(n)}$ брались по абсолютной величине), дает следующие величины:

$$\Delta\mu_{22,11} = \{(-1)^a 0.97 + (-1)^b 2.56 + (-1)^c 3.72\} 10^{-5} D, \quad a, b, c = 1 \text{ или } 2. \quad (8)$$

Для различных наборов знаков $\mu_z^{(n)}$ получаем следующий столбец значений $\Delta\mu_{22,11}$:

$$\Delta\mu 10^5 D^{-1} = (-1)^a \begin{cases} +\mu_z^{(1)} + \mu_z^{(2)} + \mu_z^{(3)} \\ -\mu_z^{(1)} + \mu_z^{(2)} + \mu_z^{(3)} \\ +\mu_z^{(1)} - \mu_z^{(2)} + \mu_z^{(3)} \\ +\mu_z^{(1)} + \mu_z^{(2)} - \mu_z^{(3)} \end{cases} = \begin{cases} \pm 7.25, \\ \pm 5.30, \\ \pm 2.12, \\ \mp 0.18. \end{cases} \quad \begin{matrix} (9a) \\ (9b) \\ (9v) \\ (9g) \end{matrix}$$

Сравнение (9) с (5) показывает, что значениям $\Delta\mu$, наиболее близким к экспериментальному, соответствуют относительные наборы знаков (9б) и (9в).³ Отметим, что набор электрооптических параметров метана, полученный в [4], соответствует набору знаков (9в), а приведенный в [3] абсолютный набор для CH₃D есть (9б) при $a=1$. Ввиду большой неточности в значении $\Delta\mu$ и неопределенности знака $\Delta\mu$ нельзя решить вопрос о том, какой из относительных наборов (9б) и (9в) является абсолютным для $\mu_z^{(n)}$ CH₃D. Тем не менее экспериментальное значение $\Delta\mu$ позволяет исключить четыре набора знаков (9а, 9г) из восьми возможных как нереальные.

Таким образом, существует реальная возможность определения знаков (а в некоторых случаях также и величин) электрооптических параметров из разностей дипольных моментов различных вращательных состояний. Поэтому приобретает важное значение измерение дипольных моментов молекул в различных вращательных состояниях (особенно в высоких вращательных состояниях) высокоточными методами микроволновой и радиочастотной спектроскопии.

Авторы благодарны В. Т. Александру за обсуждение результатов и интерес к работе.

Литература

- [1] Е. Вильсон, Дж. Дешюс, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. ИЛ, М., 1960.
- [2] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. «Наука», М., 1970.
- [3] Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., 10, 33, 1961.
- [4] W. Meyer, P. Pulay. J. Chem. Phys., 56, 2109, 1972.
- [5] K. Fox. Phys. Rev. Lett., 27, 233, 1971.
- [6] A. J. Dorney, J. K. G. Watson. J. Mol. Spectr., 42, 135, 1972.
- [7] Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., 18, 27, 1965.
- [8] М. Р. Алиев, В. М. Михайлов. Опт. и спектр., 35, 251, 1973.
- [9] J. K. G. Watson. J. Mol. Spectr., 40, 536, 1971.
- [10] R. N. Schwendeman. Tables for the Rigid Asymmetric Rotor, NBS, 12, 1968.
- [11] S. C. Wofsy, W. Klemperer, J. C. Muentzer. J. Chem. Phys., 53, 4005, 1970.
- [12] М. Р. Алиев. Опт. и спектр., 31, 568, 1971.

Поступило в Редакцию 7 августа 1972 г.

УДК 535.317.2

ГОЛОГРАФИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АПЕРТУРЫ СОСТАВНОГО ОБЪЕКТИВА

Ю. Е. Кузилин и В. Н. Синцов

Под синтезом апертуры в оптической области спектра в настоящее время понимают совокупность методов, позволяющих при регистрации оптического изображения с использованием одной или нескольких апертур малого диаметра получить то же разре-

³ Погрешность в значении $\Delta\mu$ ($\pm 0.6010^{-5} D$), приведенная в работе [11], по-видимому, занижена, так как значение $\Delta\mu = (3.85 \pm 0.60) 10^{-5} D$ не согласуется ни с одним набором из (9).

шение, что и при использовании апертуры большого диаметра [1]. К числу этих методов относятся, например, механический метод автоматической совместной юстировки трех сегментов составного зеркала [2], метод совместной оптической когерентной обработки последовательности фотоснимков, полученных при помещении перед объективом фотоаппарата различающихся наборов отверстий [3], метод оптической обработки изображений, полученных с помощью сплошных объективов, перед которыми помещалась маска, имитирующая хорошо изученные в радиоастрономии составные апертуры (крест Миллса, кольцо Ковингтона—Дрейна) [4].

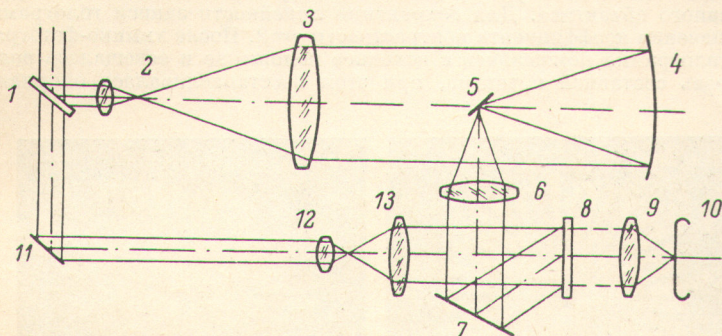


Рис. 1. Оптическая схема установки.

1 — светоделитель, 2, 3 — коллиматор, 4, 5, 6 — составной объектив, 7 — плоское зеркало, 8 — голограмма, 9 — объектив, 10 — фотокамера, 11 — плоское зеркало, 12, 13 — коллиматор.

В нашем сообщении описаны результаты экспериментальной проверки возможности осуществления синтеза апертуры объектива, состоящего из 18 отдельных идентичных оптических элементов, при помощи голографической коррекции aberrаций такого составного объектива. Голографический метод коррекции aberrаций использовался ранее для коррекции сферической aberrации простой линзы [5] и деформационных aberrаций главного зеркала телескопа [6], однако для коррекции aberrаций

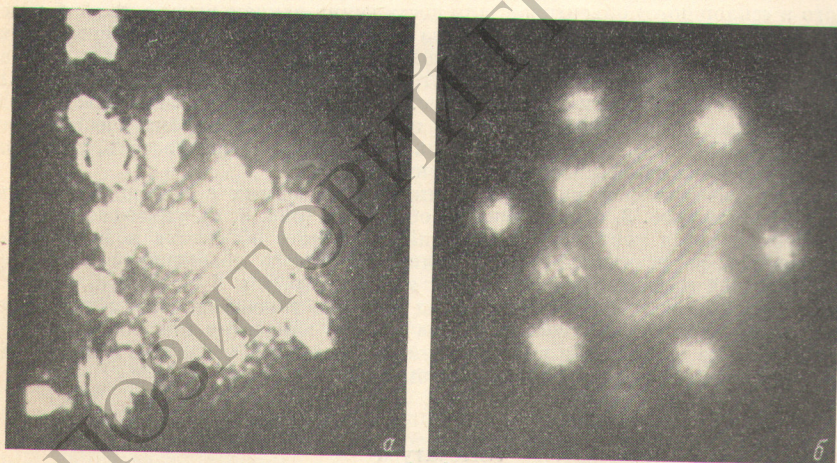


Рис. 2. Распределение интенсивности в фокальной плоскости.

а — составного объектива до коррекции, б — составного объектива после коррекции.

составного многоэлементного объектива этот метод используется впервые. Метод основан на том, что первоначально на голограмме записывают aberrационный волновой фронт, возникший при прохождении плоского волнового фронта через составной объектив. Эта голограмма после установки в прежнее место оптической системы в дальнейшем выполняет функции коррекционного оптического элемента.

На рис. 1 приведена оптическая схема экспериментальной установки. Полученный с помощью коллиматора 3 плоский монохроматический волновой фронт попадал на голограмму через составной объектив 4, причем с помощью объектива 6 входной зра-

чок составного зеркала 4 отображался в плоскость голограммы 8. Объектив 9 формировал исправленное изображение в фокальной плоскости фотокамеры 10.¹

Составное зеркало объектива было построено из 18 сферических зеркал (диаметр 9 мм, $f=400$ мм), расположенных в одной плоскости в форме кольца с внешним диаметром 60 мм и внутренним диаметром 15 мм. Предварительно составное зеркало юстировалось механически до получения величины диаметра суммарного пятна рассеяния, близкого к 0.5 мм. На рис. 2, а показано распределение интенсивности в фокальной плоскости составного зеркала, освещенного параллельным пучком монохроматического света с длиной волны 632.8 нм.

С помощью плоской опорной волны на голограмме записывался абберационный фронт составного объектива. Для сохранения линейности записи голограмма проявлялась до значения коэффициента контрастности $\gamma=2$. После химико-фотографической обработки голограмма помещалась в исходное положение и освещалась волной, прошедшей сквозь составной объектив, при этом восстанавливалась опорная плоская

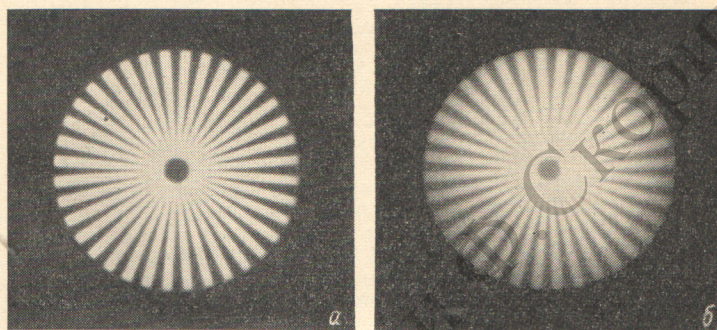


Рис. 3. Изображение радиальной миры, полученное при помощи «сплошного» объектива с маской (а) и составного объектива (б).

волна, промодулированная зрачковой функцией составного объектива. На рис. 2, б приведено распределение интенсивности в фокальной плоскости объектива 9, соответствующее функции рассеяния оптической системы после коррекции.

Было выполнено сравнение разрешения в изображениях, полученных с помощью составного и «сплошного» объективов; для достижения одинаковых условий сравнения перед входным зрачком сплошного объектива помещали маску, расположение и размер отверстий в которой соответствовали расположению и размеру зеркал в составном объективе. Коррекция аббераций сплошного зеркала с маской также выполнялась голографическим методом, как описано выше. Радиальная мира размещалась в задней фокальной плоскости объектива 2 (рис. 1) и освещалась монохроматическим светом газового лазера (632.8 нм), прошедшим сквозь вращающийся рассеиватель, установленный в передней фокальной плоскости объектива 2.

Сравнение изображений радиальной миры, полученных с помощью сплошного объектива с маской (рис. 3, а) и составного объектива (рис. 3, б), указывает на то, что голографический метод коррекции аббераций составного объектива позволяет получить разрешение, не уступающее разрешению сплошного объектива с маской (для указанных случаев разрешение составляло: а — 22 штр./мм, б — 20 штр./мм).

Таким образом, голографический метод открывает возможность использования составных оптических систем, состоящих из многих элементов малого размера, для достижения того же разрешения в оптическом изображении, что и при использовании сплошных оптических систем больших размеров.

Литература

- [1] J. W. Goodman. Progr. in Optics, vol. 8, Amsterdam, 1970; Proc. Summer School on Synthetic-Aperture Optics, vol. 1, 2, National Acad. Sci., Wash., 1968; Proc. Symp. on Synthetic Aperture Optics, Optical Sci. Center, Univ. of Arizona, 1970.
- [2] R. Crane. IEEE Trans. Aerospace and Electron. Syst., 5, № 2, 279—286, 1969.
- [3] G. W. Stroke. Opt. Commun., 1, № 6, 283, 1970.
- [4] G. O. Reynolds D. J. Cronin. J. Opt. Soc. Amer., 60, № 5, 1970, 634; G. O. Reynolds, D. J. Cronin, D. E. Yansen. Proc. Symp. on Synthe-

¹ Оптические элементы 4, 6, 8, 9 образовывали изопланатическую оптическую систему.

- tic Aperture Optics, Optical Sci. Center, Univ. of Arizona, 1970; G. O. Reynolds, D. J. Cronin. U. S. Patent 3545842, 8.12.1970 (Cl. 350—162).
 [5] J. Upratnieks, E. N. Leith, A. Van der Lugt. Appl. Opt., 5, № 4, 589, 1966.
 [6] Ю. Н. Денисюк, С. И. Соскин. Опт. и спектр., 31, 992, 1971.

Поступило в Редакцию 19 февраля 1973 г.

УДК 535.34

ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ДЛИННОВОЛНОВОЙ ОБЛАСТИ И ПАРАМАГНЕТИЗМ ПОЛИМЕРОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

А. А. Берлин, Г. А. Виноградов и А. А. Овчинников

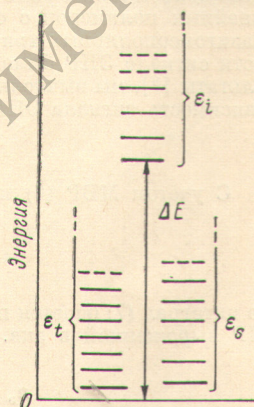
1. Полимеры с сопряженными связями (ПСС) имеют ряд специфических физико-химических свойств, объясняемых наличием непрерывной цепи сопряжения. К числу этих свойств относятся длинноволновое оптическое поглощение и парамагнетизм, проявляющийся в виде сигнала ЭПР. Ранее было доказано существование «красной» границы в спектрах оптического поглощения ПСС [1]. С другой стороны, было установлено, что длинноволновое поглощение, происходящее при длинах волн больших, чем длины волн, соответствующие «красной» границе, связано с электронной структурой молекул полимера [2]. Таким образом, вопрос о природе длинноволнового поглощения в ПСС до сих пор оставался открытым. Более того, также была непонятна корреляция между интенсивностью сигнала ЭПР в ПСС и интенсивностью поглощения в длинноволновой области [3, 4]. Объяснение длинноволнового оптического поглощения и его связь с парамагнетизмом ПСС будет дана с позиций низколежащих синглетных и триплетных коллективных возбуждений.

2. В работе [5] Овчинников определил спектр триплетных и синглетных квазигомеополярных уровней для сопряженной системы полиенового типа, состоящей из N звеньев, который имеет вид

$$\epsilon_s \approx \epsilon_t = \frac{4\pi\beta}{N} \frac{J_1\left(\frac{2\pi\beta}{\gamma}\right)}{J_0\left(\frac{2\pi\beta}{\gamma}\right)} = \frac{\delta}{N}, \quad (1)$$

где J_1 , J_0 — функции Бесселя мнимого аргумента первого и нулевого порядков, N — число сопряженных π -электронов, δ — параметр, равный ≈ 20 эв, β — резонансный интеграл ($= -2.4$ эв), γ — кулоновский интеграл, характеризующий взаимодействие электронов на одном атоме ($= 5.42$ эв). Равенство энергий синглетных и триплетных возбуждений выполняется с точностью до членов по крайней мере $1/N^2$. Спектр синглетных и триплетных квазигомеополярных (ϵ_s , ϵ_t) и ионного синглетного (ϵ_i) уровней приведен на рисунке. Интенсивное оптическое поглощение происходит на ионные синглетные уровни ϵ_i с коэффициентом поглощения $\sim 10^5$. Из рисунка видно, что для такого перехода существует «красная» граница поглощения ($\Delta E \sim 8\pi\sqrt{\gamma\beta} \exp(-2\pi\beta/\gamma)$). Боголюбов и Булаевский, однако, показали [6, 7], что оптический переход в синглетное квазигомеополярное состояние ϵ_s не является полностью запрещенным. Переход в него по интенсивности ниже «нормального» перехода на 2—3 порядка. Запрет на переход в квазигомеополярное состояние может сниматься также любыми факторами, нарушающими симметрию по альтернантности, например, σ - π -взаимодействием, кристаллическим полем окружения молекулы и т. д. Подробно эти вопросы здесь обсуждаться не будут. Таким образом, оптический переход в синглетное квазигомеополярное состояние ϵ_s , хотя и слабо, но будет наблюдаться. Однако в реальных полимерах ситуация осложняется наличием молекулярно-вещного распределения (МВР), так как именно МВР будет определять суммарный спектр поглощения в соответствии с (1).

3. Поскольку, как мы увидим дальше, синглетные и триплетные квазигомеополярные уровни определяют длинноволновые оптические и парамагнитные свойства ПСС,



Спектр квазигомеополярных синглетных (ϵ_s), триплетных (ϵ_t) и ионных (ϵ_i) возбуждений.