

В случае полной компенсации сферической aberrации голограммы должно выполняться условие

$$\frac{1}{R_n} = \frac{1}{R_n}. \quad (8)$$

Для небольших апертурных углов α_c из (6), (7), и (8) можно получить соотношение

$$R_n = \frac{d}{\mu n} \frac{1 - \frac{1}{n^2}}{1 - \mu^2}, \quad (9)$$

связывающее фокусное расстояние голограммной линзы R_n с толщиной компенсирующей пластинки d , ее показателем преломления на длине волны голографирования n и величиной μ . Полученная при таких условиях голограммная линза свободна от сферической aberrации при использовании излучения длины волны $\lambda = \lambda_0 \mu$.

С целью экспериментальной проверки приведенных выше выводов были изготовлены две осевые голограммы точечного источника с плоской опорной волной. Одна из этих голограмм (G_1) была получена с использованием, а другая (G_2) — без использования компенсирующей пластинки. Характеристики голограмм были: $R_n = 27$ мм, $2r_{\max} = 10$ мм, $\lambda_0 = 632.8$ нм, $\lambda_n = 546$ нм.

Заметим, что дифракционный предел разрешения для таких голограмм $\delta = 1.5$ мкм. Толщина компенсирующей пластинки была определена из (9): при $n\lambda_0 = 1.5146$, $d = 18$ мм. Для обеих голограмм были определены предельные разрешения δ на длине волны $\lambda_n = 546$ нм. Эти величины оказались равными: $\delta = 1.5$ мкм для голограммы G_1 и $\delta = 2.2$ мкм — для голограммы G_2 .

Таким образом, для голограммы G_1 достигнут дифракционный предел разрешения, что свидетельствует о возможности изготовления описанным выше способом голограммных линз со скомпенсированной сферической aberrацией при $\mu < 1$.

Литература

- [1] J. N. Latta. Appl. Opt., 10, 609, 1971.
- [2] Г. Н. Буйнов, Р. К. Гизатуллин, К. С. Мустафин. Опт. и спектр., 34, 768, 1973.
- [3] Г. Н. Буйнов, И. Е. Кит, К. С. Мустафин, М. И. Саврасова. Опт. и спектр., 38, 159, 1975.

Поступило в Редакцию 9 сентября 1975 г.

УДК 539.194 : 546.17

ИЗМЕРЕНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ВРЕМЕН ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ $C^3\pi_u$ МОЛЕКУЛЫ N_2 И $V^2\Sigma_u^+$ МОЛЕКУЛЫ N_2^+ МЕТОДАМИ СДВИГА ФАЗ И ЗАДЕРЖАННЫХ СОВПАДЕНИЙ

А. Л. Ошерович и В. Н. Горшков

Экспериментальное определение времен жизни электронных состояний молекул является основным источником информации об этом важном параметре. Это обусловлено тем, что теоретическое вычисление времени жизни возбужденного состояния молекулы весьма трудно.

Измерение времени жизни состояния $C^3\pi_u$ молекулы азота представляло интерес в связи с тем, что в опубликованных данных различных авторов имеется значительный разброс величин (27–49 нс), который выходит за пределы погрешностей измерений.

В данной работе измерения были проведены двумя независимыми методами, а именно методом сдвига фаз и многоканальным методом задержанных совпадений. В обоих случаях использовалась одна и та же камера возбуждения с трехсеточной электронной пушкой с оксидным катодом.

Определение времен жизни методом сдвига фаз проводилось по схеме, описанной в работе [1]. Частота модулирующего напряжения была равна 2 МГц. В качестве опорного уровня использовался уровень $2p_1$ Ne I (переход $2s_2 \rightarrow 2p_1$, $\lambda = 5852$ Å), время жизни которого хорошо известно. Из камеры возбуждения излучение выделялось монохроматором СД-1 и регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-39.

При измерениях времен жизни возбужденных состояний многоканальным методом задержанных совпадений длительность возбуждающих импульсов составляло 60–100 нс при частоте повторения 200 кГц. В измерительной установке преобразователь

время—амплитуда изм. по 10 диапазонов от 130 нс до 72 мкс. Информация накапливалась в 256-канальном анализаторе типа АН-256.

Камера возбуждения присоединялась к вакуумной установке и до заполнения азотом тщательно откачивалась (до предельного давления $5 \cdot 10^{-7}$ тор).

Исследуемый газ получался из химически чистого азиды натрия (NaN_3) путем термического разложения при температуре $+275^\circ \text{C}$. Давление газа в камере возбуждения могло изменяться в широком интервале, но основные измерения были выполнены при давлениях $5 \cdot 10^{-2}$ – $3 \cdot 10^{-3}$ тор. Чистота азота контролировалась сдвигом спектра излучения при постоянном электронном возбуждении. Измерения проводились в областях линейной зависимости исследуемых интенсивностей как от концентрации молекул азота, пропорциональных давлению, так и от плотности пучка возбуждающих электронов.

Были измерены переходы: $3371 \text{ \AA}$ (0, 0), $3577 \text{ \AA}$ (0, 1), $3159 \text{ \AA}$ (1, 0), $3740 \text{ \AA}$ (2, 4) для $\text{C}^3\pi_u \text{ N}_2$ и $3914 \text{ \AA}$ для $\text{B}^2\Sigma_u^+ \text{ N}_2^+$. В измеряемом диапазоне давлений в камере возбуждения мы не обнаружили заметной зависимости времени жизни от давления. При исследовании методом задержанных совпадений нами также не обнаружено заметного каскадного заселения исследуемых уровней.

В таблице приведены результаты измерений времен жизни трех уровней $\text{C}^3\pi_u$ ($v'=0, 1, 2$) N_2 и одного $\text{B}^2\Sigma_u^+$ ($v'=0$) N_2^+ . В этой же таблице для сравнения приведены результаты других авторов. Последние использовали метод задержанных совпадений, сдвиг фаз и «пучок-газ».

Для наших данных в таблице указан доверительный интервал, который соответствует доверительной вероятности 95%. В этот интервал включается погрешность измерения уровня $2p_1$ Ne I в методе сдвига фаз, а также статистический разброс результатов.

Анализ данных таблицы показывает, что результаты, полученные нами двумя методами, хорошо согласуются между собой и совпадают в пределах погрешности с результатами работ [2–4, 8]. В некоторых случаях имеется расхождение с данными других авторов, достигающее 25–30%. Так, для уровня $\text{C}^3\pi_u$ ($v'=0$) в работах [6, 8] время жизни превышает наши результаты на 30%. Мы объясняем это расхождение тем, что авторы этих работ экстраполируют результат к нулевому давлению, что приводит, вероятно, к некоторой ошибке. По этой же причине, по-видимому, результат для уровня $\text{B}^2\Sigma_u^+ \text{ N}_2^+$ работы [5] несколько больше полученного в данной работе.

Литература

- [1] А. Л. Ошерович, В. Н. Иванов. Вестн. ЛГУ, сер. физ. хим., № 22, вып. 4, 154, 1973.
- [2] P. Amadee, D. Michel, P. Joseph. J. Chim. Phys., Phys. Chim. biol., 70, 936, 1973.
- [3] R. Imhof, F. Read, S. T. Backett. J. Phys., B4, 1063, 1971.
- [4] A. W. Johnson, R. G. Fowler. J. Chem. Phys., 53, 65, 1970.
- [5] M. Jeunehomme. J. Chem. Phys., 44, 2672, 1966.
- [6] J. E. Hesser. J. Chem. Phys., 48, 2518, 1968.

Элемент	Переход	v'	данные работы *		[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]*
			МСФ	МЗС							
N_2	$\text{C}^3\pi_u \rightarrow \text{B}^2\pi_g$	0	36.3 ± 1.2	36.5 ± 1.0	34.8 ± 1.2	35.6 ± 0.5	39.7 ± 2.0	49 ± 5	48 ± 8	27 ± 5	39.1 ± 1.6
		1	36.4 ± 1.2	36.8 ± 1.0	34.8 ± 1.1	34.9 ± 1.8	39.7 ± 2.0	—	—	—	38.2 ± 1.5
		2	36.8 ± 1.5	37.0 ± 1.2	34.7 ± 1.5	34.5 ± 2.3	39.6 ± 3.0	—	—	—	—
N_2^+	$\text{B}^2\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma_g^+$	0	59.5 ± 2	59.2 ± 1.5	—	—	59.1 ± 1.4	74.5 ± 5	59.2 ± 6	65.4	63.0 ± 2.5

* Данные усреднены по нескольким переходам; МСФ — метод сдвига фаз; МЗС — метод задержанных совпадений.

- [7] E. H. Fink, K. H. Welge. *Zs. Natur.*, 194, 1183, 1964.
 [8] P. Eрман, I. Brzozowski, B. Sigfridson. *Nucl. Instr. Meth.*, 110, 471, 1973.

Поступило в Редакцию 11 июля 1975 г.

УДК 539.194

ОБ ОЦЕНКЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ НА АТОМАХ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ

А. В. Лузанов и В. Э. Уманский

Для оценки степени локализации возбуждения на атомах и фрагментах молекул в [1] была предложена схема, использующая переходную матрицу плотности D . Применение введенного матричного критерия локализации показало, что в сопряженных системах четкая изоляция возбуждения на отдельных частях молекулы характерна в основном для асимметричных молекул с разветвлениями в π -системе, но без жесткой связности как в конденсированных ароматических соединениях. В терминологии теории графов [2] подобным соединениям соответствуют графы с мостом (реберная связность равна единице). Именно такой структурой обладают рассмотренный в [1] 1,3-дифенилбутadiен и трифенилпирилий ион, локализация возбуждений которого обсуждалась в [3].

В поликонденсированных системах (реберная связность соответствующих графов превышает единицу) естественным образом не удается выделить имеющие химический смысл фрагменты, на которых преимущественно сосредоточивалось бы возбуждение. Однако определенная неоднородность в распределении возбуждения по молекуле по-прежнему может иметь место. Численной характеристикой L_μ локализации возбуждения на некотором атомном центре μ в нашем подходе служат диагональные элементы матрицы D^2 в базисе АО χ_μ

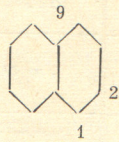
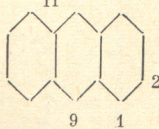
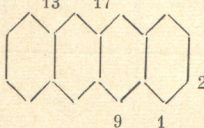
$$L_\mu = \langle \chi_\mu | D^2 | \chi_\mu \rangle, \quad \sum_\mu L_\mu = 1. \quad (1)$$

Здесь мы покажем, что использование атомных чисел локализации L_μ в таких системах дает разумную меру распределения возбуждения, отвечающую экспериментальным данным.

Действительно, пространственная неоднородность возбуждения экспериментально проявляется в неодинаковом смещении полосы электронного перехода при введении в различные положения молекулы заместителей, слабо возмущающих π -систему. Поэтому положения с максимальными значениями L_μ должны быть спектроскопически

Таблица 1

Атомные числа локализации возбужденных состояний полиаценов

Молекула	μ	${}^1B_{2u}^+$	${}^1B_{3u}^+$	${}^1B_{3u}^-$	${}^3B_{2u}^+$
	1	0.157	0.091	0.091	0.174
	2	0.077	0.107	0.109	0.072
	9	0.032	0.105	0.101	0.008
	1	0.094	0.050	0.045	0.084
	2	0.050	0.078	0.067	0.044
	9	0.170	0.094	0.100	0.212
	11	0.020	0.075	0.080	0.016
	1	0.055	0.030	0.031	0.043
	2	0.033	0.058	0.048	0.028
	9	0.139	0.073	0.080	0.158
	13	0.018	0.060	0.068	0.020
	17	0.010	0.058	0.064	0.004