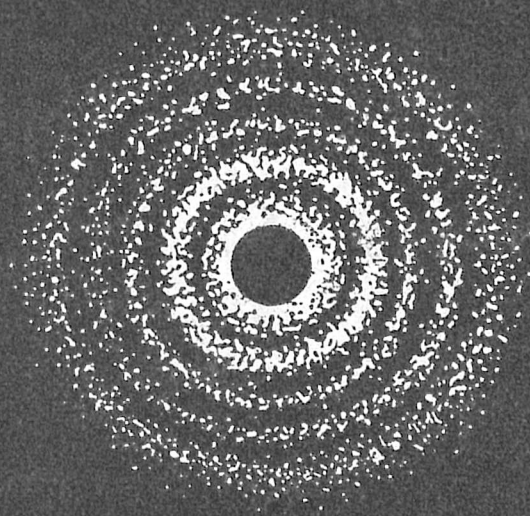


---

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ  
ОСНОВЫ  
ГАЗОВОЙ  
ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ**

---



---

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ  
ОСНОВЫ  
ГАЗОВОЙ  
ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ**

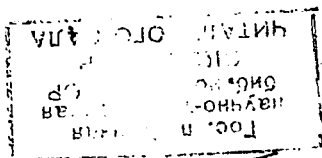
---

КОНТРОЛЬНЫЙ ЭКЗЕМПЛЯР

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКОВСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

1974

ДЧ  
26584



74-16920

В книге изложены основные вопросы теории метода газовой электронографии — одного из основных современных физических методов определения геометрического строения молекул в газовой фазе. Этот метод основан на явлении рассеяния пучка электронов, ускоренных в поле высокого напряжения (40—60 кВ) на струе пара исследуемого вещества. Достаточно подробно выведены наиболее важные уравнения квантовой теории рассеяния на атомах и молекулах. Для молекулярного рассеяния сделан учет теплового движения атомов. Сформулирована обратная задача метода газовой электронографии — задача расшифровки электронограмм, которая позволяет судить о возможностях метода.

Книга может служить учебным пособием для студентов, аспирантов и научных работников, специализирующихся в области газовой электронографии и в области строения молекул, а также она интересна для всех желающих ознакомиться с современным состоянием этого метода.

Рецензенты: проф. Ю. А. Пентин, докт. хим. наук Н. Г. Рамбиди

*Печатается по постановлению  
Редакционно-издательского совета  
Московского университета*

© Издательство Московского университета, 1974 г.

20504—040  
Т  $\frac{\quad}{\quad}$  147—74  
077(02)—74

## Оглавление

Предисловие . . . . .	5
Глава 1. Введение . . . . .	7
§ 1. Методы определения геометрического строения молекул . . . . .	7
1. Спектроскопические методы . . . . .	7
2. Дифракционные методы . . . . .	10
§ 2. Основные этапы развития газовой электронографии . . . . .	14
Глава 2. Основы теории рассеяния . . . . .	19
§ 1. Краткая характеристика состояния теории рассеяния . . . . .	19
§ 2. Постановка задачи теории рассеяния в газовой электронографии . . . . .	20
§ 3. Основные понятия стационарной теории рассеяния . . . . .	21
1. Сферические волны . . . . .	21
2. Вектор плотности потока вероятности . . . . .	23
3. Принцип излучения, амплитуда рассеяния, дифференциальное поперечное сечение . . . . .	25
§ 4. Общие соотношения теории рассеяния. Упругое и неупругое рассеяние. Борновский ряд для амплитуды рассеяния . . . . .	26
Глава 3. Рассеяние электронов на атомах . . . . .	32
§ 1. Системы дифференциальных и интегральных уравнений, описывающие рассеяние на атомах . . . . .	32
§ 2. Рассеяние на атомах в первом борновском приближении для амплитуды . . . . .	34
1. Общие соотношения для интенсивностей упругого и неупругого рассеяния на атомах в первом борновском приближении . . . . .	34
2. Метод Гайзенберга вычисления фактора неупругого рассеяния $S(s)$ . Формула Титца . . . . .	41
3. Аддитивность амплитуды рассеяния в первом борновском приближении относительно потенциала. Расчетные формулы для атомных амплитуд рассеяния . . . . .	42
§ 3. Метод парциальных волн для атомов . . . . .	44
1. Основные уравнения метода парциальных волн . . . . .	45
2. Первое борновское приближение для парциальных фазовых сдвигов. Его сравнение с первым борновским приближением для амплитуды . . . . .	51
3. Метод фаз-амплитуд . . . . .	54
4. Метод фазовых функций . . . . .	58
5. Метод ВКБ (квазиклассическое приближение) . . . . .	60
Глава 4. Рассеяние электронов на молекулах . . . . .	63
§ 1. Общая теория молекулярного рассеяния . . . . .	63
§ 2. Применение преобразований Фурье в газовой электронографии . . . . .	72
§ 3. Рассеяние электронов двухатомными молекулами с учетом колебания ядер . . . . .	75

1. Гармоническое приближение . . . . .	75
2. Ангармоническое приближение . . . . .	84
3. Зависимость функции плотности вероятности от температуры . . . . .	87
4. Функция радиального распределения в квазикинематическом приближении . . . . .	92
§ 4. Плотность вероятности распределения пар ядер и интенсивность рассеяния электронов многоатомными молекулами . . . . .	95
§ 5. Вычисление амплитуд колебаний по спектроскопическим данным . . . . .	105
§ 6. Учет внутреннего вращения в уравнениях молекулярной составляющей интенсивности рассеяния электронов . . . . .	118
<b>Глава 5. Определение геометрических параметров молекул и амплитуд колебаний пар атомов—обратная задача газовой электронографии . . . . .</b>	<b>127</b>
§ 1. Основные принципы конструирования электронографов для исследования паров веществ . . . . .	127
§ 2. Выделение экспериментальной молекулярной составляющей рассеяния . . . . .	134
§ 3. Постановка задачи определения геометрического строения молекул и амплитуд колебаний пар атомов . . . . .	139
§ 4. Метод наименьших квадратов в газовой электронографии . . . . .	140
§ 5. Оценка ошибки определения параметров в газовой электронографии . . . . .	149
1. Масштабная ошибка . . . . .	150
2. Статистические характеристики экспериментальной кривой $M(s)$ как случайного вектора . . . . .	152
3. Матрица ошибок определяемых параметров. Полная ошибка определения параметров . . . . .	153
4. Определение ошибок в параметрах, полученных из кривой $f(r)$ . . . . .	156
<b>Математическое дополнение</b>	
<b>Глава I. Ортогональные системы функций . . . . .</b>	<b>161</b>
§ 1. Основные понятия . . . . .	161
§ 2. Полные системы . . . . .	164
§ 3. Ортогонализация системы функций . . . . .	165
<b>Глава II. Преобразование Фурье . . . . .</b>	<b>167</b>
§ 1. Ряды Фурье с периодом $2\pi$ . . . . .	167
§ 2. Ряды Фурье для четных и нечетных функций . . . . .	170
§ 3. Ряды Фурье с произвольным периодом. Интеграл Фурье . . . . .	173
§ 4. Теорема свертки . . . . .	177
§ 5. Преобразование Фурье функции нескольких переменных . . . . .	178
<b>Глава III. Специальные функции и <math>\delta</math>-функция . . . . .</b>	<b>180</b>
§ 1. Полиномы Эрмита . . . . .	181
§ 2. Полиномы Лежандра . . . . .	184
§ 3. Цилиндрические функции . . . . .	187
§ 4. Дельта-функция . . . . .	193
<b>Глава IV. Решение дифференциальных уравнений . . . . .</b>	<b>200</b>
§ 1. Решение уравнения Гельмгольца . . . . .	203
§ 2. Функции Грина . . . . .	207
<b>Глава V. Элементы матричной алгебры . . . . .</b>	<b>212</b>
§ 1. Общие вопросы и определения . . . . .	212
§ 2. Некоторые примеры применения матриц. Разложение в ряд по собственным функциям . . . . .	220
<b>Глава VI. Многомерное нормальное распределение . . . . .</b>	<b>223</b>

## Предисловие

В настоящее время химия широко использует для своего развития физические методы исследования веществ. Метод газовой электронографии, основанный на рассеянии пучка быстрых электронов струей пара исследуемого вещества, является одним из ведущих методов определения геометрического строения свободных молекул. В существующих монографиях (например, П. Уитли «Определение молекулярной структуры». М., «Мир», 1970 и др.) этому методу посвящаются лишь отдельные главы, которые дают представление фактически только об основах метода. Имеющиеся обзорные статьи содержат сведения о современном уровне развития теоретического аппарата метода, однако чтение их может представить известные трудности для неподготовленного читателя. Когда рукопись данной книги в основном была готова, в США появилась книга М. I. Davis «Electron Diffraction in Gases», 1971, Marcel Dekker Inc. New York. Несмотря на то что обе книги посвящены одному и тому же методу исследования, они не исключают, а дополняют друг друга, так как в настоящем учебном пособии значительно больше внимания уделено выводам основных уравнений. Быстрый темп развития газовой электронографии, растущее использование ее в структурно-химических исследованиях делает необходимым более обстоятельное ознакомление с современным состоянием теоретических основ метода научных работников, желающих приобрести более глубокое и, главное, критическое понимание результатов структурных исследований молекул. Такие знания необходимы также студентам и аспирантам, специализирующимся в области строения вещества.

Задачу систематического и достаточно подробного изложения теоретических основ метода газовой электронографии и ставили перед собой авторы настоящего пособия. Наличие специального математического дополнения облегчает чтение основного материала.

Большую часть книги составляют лекции, прочитанные для студентов старших курсов и аспирантов химического факультета МГУ. В настоящей книге изложены основы квантовой теории рассеяния, теория рассеяния электронов атомами и молекулами. Эти вопросы относятся к прямой задаче теории рассеяния, т. е. к определению интенсивности рассеяния при заданной функции рассеивающего потенциала. Применение метода газовой электрографии в структурном анализе молекул ставит обратную задачу: на основе знания интенсивности рассеяния определить межъядерные расстояния в молекуле и их амплитуды колебаний. Решение этой задачи усложняется трансцендентностью уравнений прямой задачи и ошибками измерений. Ряд разобранных вопросов скорее относится к квантовой механике молекул, а не к собственно теории рассеяния. В связи с тем, что предлагаемая книга не является монографией, а представляет собой в большей степени учебное пособие, авторы приводят по главам лишь необходимую литературу.

Гл. 1 § 3, гл. 4 § 6, гл. 5 § 1, 2, 3 написаны Л. В. Вилковым; гл. 2 и 3, матем. дополн., гл. IV § 2—М. Г. Анашкиным; гл. 4 § 4, 5—Е. З. Засориным; матем. дополн. — В. С. Мاستрюковым; гл. 4 § 1, 2—В. П. Спиридоновым; гл. 5 § 4, 5, матем. дополн. гл. VI Н. И. Садовой.

Авторы искренне благодарны доктору физико-математических наук профессору П. К. Рашевскому, просмотревшему математическое дополнение книги и сделавшему ряд важных замечаний.

# ГЛАВА I

## ВВЕДЕНИЕ

### § 1. Методы определения геометрического строения молекул

Геометрическое строение молекулы может быть определено при изучении взаимодействия с ней какого-либо излучения. Это взаимодействие осуществляется с поглощением (или индуцированным испусканием) излучения или с его рассеянием без изменения энергии падающего излучения.

Методы, основанные на исследовании поглощения или испускания излучения, относятся к спектроскопическим методам исследования. Дифракционные методы связаны с изучением углового распределения рассеянного излучения. Для краткости изложения ограничимся рассмотрением лишь таких спектроскопических и дифракционных методов, уравнения которых в явном виде связывают изменения свойств излучения после взаимодействия с молекулой непосредственно с ее геометрическим строением. Такие методы будем называть прямыми структурными методами. Из числа прямых методов определения геометрического строения молекул условно исключаем такие методы, как определение дипольных моментов молекул, колебательные инфракрасные спектры и колебательные спектры комбинационного рассеяния, спектры ядерного магнитного, квадрупольного и гамма резонанса, спектры электронного парамагнитного резонанса, масс-спектрометрию и т. п., так как в этих исследованиях в принципе можем определить лишь часть геометрических характеристик молекул, как, например, симметрию молекул, последовательность соединения групп атомов в молекуле и т. п.

**1. Спектроскопические методы.** Геометрическое строение молекул в спектроскопических методах определяется из изучения энергии вращения молекул в различных диапазонах длин волн электромагнитного излучения. В настоящее время наиболее широко используются три вида спектральных методов: микроволновая спектроскопия, инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Все эти виды спектральных методов позволяют определить для молекулы с данным изотопным составом как максимум три главных момента инерции. Для линейных молекул и молекул типа



симметричного волчка можно определить лишь одну из этих величин. Число определенных спектроскопически моментов инерции соответствует числу определяемых геометрических параметров молекул. Для определения геометрического строения сложных молекул необходимо использовать метод изотопного замещения. При этом предполагается, что изотопное замещение незначительно изменяет межъядерные расстояния, что правильно только приблизительно до тысячных и десятитысячных ангстрема.

В зависимости от симметрии молекул в спектроскопических методах используются три разновидности уравнений для энергии вращения молекул.

1. Линейные молекулы ( $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  и т. п.). Два момента инерции равны друг другу и один момент инерции равен нулю. Несколько упрощенное уравнение для энергии вращения  $E_J$  имеет вид

$$E_J = h [BJ(J + 1)], \quad (1.1.1)$$

где  $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$  — вращательная постоянная;  $I$  — момент инерции;  $J$  — вращательное квантовое число. Для двухатомных молекул  $I = \mu r_{12}^2$ , где  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ ;  $r_{12}$  — межъядерное расстояние;  $m_1$  и  $m_2$  — массы атомов

1 и 2. Геометрическое строение молекул из  $n$  атомов определяется  $n-1$  межъядерным расстоянием. Из уравнения можно определить лишь одно значение. Поэтому для полного определения структуры молекулы необходимо  $n-2$  изотопных замещения.

2. Молекулы типа симметричного волчка ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$  и т. п.) имеют одну ось симметрии выше второго порядка. В этих молекулах два главных момента инерции равны друг другу и не равны третьему моменту инерции (ось  $a$  направлена вдоль оси симметрии), тогда  $I_b = I_c \neq I_a$ . Уравнение для энергии вращения (также упрощенное) имеет вид

$$E_J = h [BJ(J + 1) + (A - B)K^2], \quad (1.1.2)$$

где  $B = \frac{h}{8\pi^2 I_b}$  и  $A = \frac{h}{8\pi^2 I_a}$ ;  $J$  и  $K$  — квантовые числа. В связи с тем,

что при вращательных переходах по правилам отбора не меняется квантовое число  $K$ , т. е.  $\Delta K = 0$ , возможно определение лишь одного момента инерции, как и в случае линейной молекулы.

3. Молекулы типа сферического волчка ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{SF}_6$  и т. п.) имеют несколько осей симметрии выше второго порядка. В этом случае все моменты инерции равны друг другу  $I_a = I_b = I_c$ . Упрощенным уравнением будет уравнение (1).

4. Молекулы типа асимметричного волчка ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  и т. п.) имеют три различных главных момента инерции:  $I_a \neq I_b \neq I_c$ . Уравнение энергии вращения для асимметричного волчка значительно сложнее, чем уравнения 1 и 2, но в пределе

переходит в них. Для полного определения структуры молекул этого типа требуется меньше изотопных замещений, чем для молекул других типов. Структуры нелинейных трехатомных молекул ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  и т. п.) можно определить по двум независимым моментам инерции без изотопного замещения. Для определения структуры плоской асимметричной молекулы из  $n$  атомов ( $n > 3$ ) требуется минимум  $n-2$  изотопных замещения, в случае неплоской молекулы это число уменьшается до  $n-3$ . Если из данных по симметрии молекулы можно считать, что некоторые длины связей и валентные углы равны между собой, то минимальное число требуемых изотопных замещений соответственно уменьшается.

Кроме указанных ограничений, связанных с изотопным замещением, нужно отметить следующее. Микроволновые и инфракрасные вращательные спектры наблюдаются только для молекул, имеющих дипольный момент. Следовательно, строение таких молекул, как  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и т. п., не может быть определено такими методами. Изучение строения бездипольных молекул осуществляется методами колебательно-вращательной инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Однако эти спектры имеют менее разрешенную вращательную структуру, чем чисто вращательные микроволновые спектры, при изучении строения молекул накладываются ограничения на величину молекул. Молекулы больших размеров обладают большими моментами инерции, следовательно, малыми вращательными постоянными. Это приводит к малым величинам вращательных переходов и невозможности их экспериментального определения.

Уравнения для энергии вращения  $E_J$  применимы к молекулам, находящимся в различных колебательных состояниях без наложения внешнего поля, без результирующего электронного момента и без взаимодействия ядерных спинов с электронной оболочкой молекулы. Большинство имеющихся спектроскопических данных по геометрии молекул относится к основному колебательному состоянию. Для этого состояния величина  $B$  для двухатомных молекул в уравнении (1) соответствует корню квадратному из среднего значения обратной величины квадрата —  $\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_0^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{r_0}$ ,

а не среднему межъядерному расстоянию на нулевом колебательном уровне —  $\langle r \rangle_0$ . В связи с асимметрией потенциальной функции взаимодействия атомов в молекуле величина  $r_0$  отличается от равновесного значения  $r_e$  в ряде случаев до тысячных ангстрема. Для сложных молекул, структура которых определяется с изотопическим замещением, вычисленные межъядерные расстояния имеют более сложный физический смысл, но по величине близки к  $r_0$  и  $r_e$ .

Наибольшее число определений строения многоатомных молекул произведено микроволновым методом. Этот метод начал развиваться после второй мировой войны в связи с разработкой радиолокационной аппаратуры. Высокая точность (тысячные ангстрема) определения геометрических параметров обусловлена, в

частности, тем, что для этой задачи необходимо по существу измерение лишь положений линий спектра (без измерения их интенсивности).

**2. Дифракционные методы.** Дифракционные методы определения строения молекул основаны, как уже говорилось, на изучении углового распределения рассеянного без потери энергии излучения, когерентного излучения. В настоящее время в качестве излучения в дифракционных методах используются монохроматические рентгеновские лучи (рентгеноструктурный анализ), пучки электронов (электроннография) и нейтронов (нейтронография). Различная природа используемого излучения отражается в основном на величине интенсивности взаимодействия. Однако благодаря волновому характеру любого вида излучения можно показать общие принципы и уравнения дифракционных методов определения геометрического строения молекул. Эти принципы основаны на геометрической теории дифракции.

Падающий пучок частиц или лучей может рассматриваться как плоская волна, так как фаза этой волны определяется только расстоянием вдоль линии распространения этой волны. Общее выражение для волны имеет вид

$$Ae^{i(\omega t + \varphi)} = Ae^{i(2\pi\nu t + \varphi)} = A[\cos(2\pi\nu t + \varphi) + i \sin(2\pi\nu t + \varphi)], \quad (1.2.1)$$

где  $A$  — амплитуда волны;  $\omega = 2\pi\nu$  — круговая частота;  $\varphi$  — фаза волны.

Если процесс не зависит от времени (стационарный), то в случае одномерного движения вдоль оси  $x$  нужно заменить  $2\pi\nu t$  на  $2\pi \frac{x}{\lambda}$  или  $kx$ , где  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ;  $\lambda$  — длина волны;  $k$  — волновое число. Волновое число  $k$  характеризует импульс частицы, так как согласно уравнению де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (1.2.2)$$

где  $m$  — масса;  $v$  — скорость частицы и

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{mv}{\hbar} = \frac{p}{\hbar} \quad (p \text{ — импульс частицы}). \quad (1.2.3)$$

В векторной форме в трехмерном пространстве общее выражение волны переписывается в виде  $Ae^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} + \varphi)}$ , где  $\vec{k} \cdot \vec{r}$  — скалярное произведение векторов  $\vec{k}$  и  $\vec{r}$ .

В случае рассеяния излучения на двух центрах условие интерференции рассеянных волн будет определяться разностью хода лучей (разностью оптических путей)  $\Delta_{12} = \Delta_2 - \Delta_1$  (рис. 1) и, следовательно, разностью фаз

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta_{12} = \frac{2\pi}{\lambda} (\Delta_2 - \Delta_1), \quad (1.2.4)$$

где  $\Delta_2$  и  $\Delta_1$  — проекции вектора  $\vec{r}_{12}$  на направление  $\vec{k}_0$  и  $\vec{k}$ .  
В векторной форме

$$\Delta\varphi = (\vec{k}_0 \vec{r}_{12}) - (\vec{k} \vec{r}_{12}) = ((\vec{k}_0 - \vec{k}) \vec{r}_{12}) = (\vec{s}, \vec{r}_{12}), \quad (1.2.5)$$

где  $\vec{s} = \vec{k}_0 - \vec{k}$ . Из равнобедренного треугольника со сторонами  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$  следует, что

$$|\vec{s}| = 2|\vec{k}| \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}.$$

Размерность  $|\vec{s}|$  выражается в  $\text{Å}^{-1}$ . Биссектриса угла рассеяния может рассматриваться как плоскость отражения падающих лучей (рис. 1).

Общее уравнение для рассеянной волны в точке  $i$  будет иметь вид

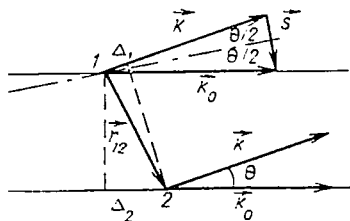


Рис. 1. Схема рассеяния излучения на двух центрах

$$\Psi_i = \Phi_i e^{i(\vec{k} \vec{r}_i)} \cdot e^{i(\vec{s} \vec{r}_i)}.$$

Здесь  $\vec{r}_i$  — радиус-вектор точки рассеяния  $i$ ;  $(\vec{s} \vec{r}_i)$  — изменение фазы рассеянной волны по отношению к началу координат;  $\Phi_i$  — амплитуда рассеянной волны.

Интерференция волн, рассеянных дискретно или соответственно непрерывно распределенными центрами, может быть представлена как сумма волн (принцип суперпозиции волн)

$$\Psi = e^{i(\vec{k} \vec{r})} \sum_i \Phi_i e^{i(\vec{s} \vec{r}_i)} \rightarrow e^{i(\vec{k} \vec{r})} \int \Phi(\vec{r}') e^{i(\vec{s} \vec{r}')} d\omega'. \quad (1.2.6)$$

Рентгеновские лучи рассеиваются в основном на электронах атомов и молекул. Поэтому для рентгеновских лучей амплитуда рассеяния  $\Phi_x(\vec{r})$  пропорциональна  $\rho(\vec{r})$ , где  $\rho(\vec{r})$  — плотность электронов в атомах и молекулах. Пучок электронов рассеивается электростатическим потенциалом  $\varphi(\vec{r})$ , следовательно  $\Phi_e(\vec{r}) \sim \varphi(\vec{r})$ . Нейтроны рассеиваются ядерными силами малого радиуса действия  $\delta(\vec{r})$  и  $\Phi_n(\vec{r}) \sim \delta(\vec{r})$ . Замечательной особенностью нейтронов является рассеяние на ядрах, обладающих магнитным моментом, что позволяет установить магнитную структуру вещества.

Интенсивность рассеяния  $I^{\text{ор}}(\theta)$  (индекс «ор» означает, что объект рассеяния ориентирован по отношению к падающему лучу) пропорциональна числу частиц (или фотонов) рассеянных под

определенным углом к падающему лучу  $\theta$ , т. е. плотности углового распределения частиц. Квантовомеханическое определение плотности вероятности нахождения частиц есть (в приближении атомного рассеяния)

$$I^{\text{оп}}(\theta) = I^{\text{оп}}(s) \approx \Psi\Psi^* = \sum_i \sum_j \Phi_i \Phi_j e^{i(\vec{s}, \vec{r}_i - \vec{r}_j)} = \\ = \sum_i \sum_j \Phi_i \Phi_j e^{i\vec{s} \cdot \vec{r}_{ij}} = I_{\text{АТ}}^{\text{оп}}(s) + I_{\text{МОЛ}}^{\text{оп}}(s), \quad (1.2.7)$$

где

$$I_{\text{АТ}}^{\text{оп}}(s) \approx \sum_i \Phi_i^2; \quad I_{\text{МОЛ}}^{\text{оп}}(s) = \sum_i \sum_j \Phi_i \Phi_j e^{i\vec{s} \cdot \vec{r}_{ij}}$$

и  $\vec{r}_{ij}$  — вектор межатомного (в частности) расстояния.

Таким образом, интенсивность рассеяния связана с геометрическим строением молекул, и (в частности) в приближении атомного рассеяния (центрами рассеяния являются атомы) интенсивность рассеяния определяется геометрическим атомным строением молекул.

Экспериментальное изучение геометрического строения свободных молекул, т. е. молекул вещества в газовой фазе, связано с рассеянием излучения на произвольно ориентированной молекуле. Усреднение интенсивности рассеяния  $I(s)$  по различным ориентациям молекул по отношению к лучу было проведено впервые Дебаем и независимо Эренфестом в 1915 г. и показало, что для фиксированных относительно друг друга центров рассеяния усредненная интенсивность рассеяния является функцией расстояний между этими центрами (расстояний между атомами), в частности

$$I(s) = \sum_i \sum_j \Phi_i \Phi_j \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}. \quad (1.2.8)$$

Вывод этого уравнения дается ниже.

Условием осуществления дифракции является сопоставимость величин  $\lambda$  и  $r_{ij}$ . Если  $\lambda \gg r_{ij}$ ,

$$\frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \approx 1$$

и  $I(s)$  не зависит от  $r_{ij}$ .

При уменьшении длины волны  $\lambda$  дифракционная картина при одном и том же расстоянии от точки рассеяния до плоскости регистрации (например, фотопластинки) сжимается, т. е. уменьшается расстояние между максимумами функции  $\sin sr_{ij} =$

$$= \sin\left(\frac{4\pi r_{ij}}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}\right) \text{ аргумента } \theta.$$

Для заданного  $r_{ij}$  период функции  $\sin sr_{ij}$  равен  $\frac{2\pi}{r_{ij}}$ . Два ближайших максимума этой функции при  $s_1$  и  $s_2$  отстоят друг от друга на величину периода функции

$$s_2 - s_1 = \frac{2\pi}{r_{ij}} = \frac{4\pi}{\lambda} \left( \sin \frac{\theta_2}{2} - \sin \frac{\theta_1}{2} \right) = \text{const.}$$

Следовательно, с уменьшением  $\lambda$  уменьшается различие в углах рассеяния  $\theta_1$  и  $\theta_2$ . В пределе при  $\lambda \rightarrow 0$   $\Delta\theta \rightarrow 0$  и рассеяния не будет. Так как экспериментально определяемый предел ошибки определения угла рассеяния ограничен, то необходим оптимальный выбор величины  $\lambda$ .

Обычно используемые длины волн для рентгеновских лучей  $\sim 1 \text{ \AA}$ , для электронов  $\sim 0,05 \text{ \AA}$  и тепловых нейтронов  $\sim 1 \text{ \AA}$ .

Сопоставление возможностей применения различных видов излучения к исследованию строения молекул в газовой фазе показывает, что наиболее эффективное использование принадлежит дифракции электронов на струе пара. Это обусловлено тем, что абсолютная величина амплитуд рассеяния максимальна для электронов (в 10 000 раз больше, чем для рентгеновских лучей) и, следовательно, минимальна экспозиция при получении электронограмм.

Рентгеновским и нейтронографическим методами исследовано строение очень ограниченного числа свободных молекул (например,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ), в то время как электронографически определены структуры сотен молекул. Таким образом, электронографический метод занимает ведущее положение среди дифракционных методов исследования строения свободных молекул, подобно микроволновому методу в спектроскопических исследованиях.

Кроме различия в абсолютных величинах амплитуд рассеяния имеет место значительное различие зависимости амплитуд рассеяния трех видов излучения от порядкового номера атома. Так, приближенно амплитуда рассеяния рентгеновских лучей пропорциональна  $\sim Z^{1,2}$ , электронов  $\sim Z^{0,7}$ , а амплитуда рассеяния нейтронов явно не зависит от  $Z$ . Такое сочетание свойств амплитуд рассеяния определяет пути использования различных видов излучения. Рентгенография используется для изучения структуры кристаллов, электронография — для изучения строения свободных молекул и тонких пленок, нейтронография дополняет исследования рентгенографии при определении координат атомов с малыми  $Z$ , а также, как уже упоминалось, для исследования магнитной структуры вещества.

Геометрическая теория дифракции требует знания амплитуд рассеяния. Амплитуды рассеяния для рентгеновских лучей выводятся из уравнений классической (и в более общем виде квантовой) электродинамики, а амплитуды рассеяния электронов — из уравнений квантовой механики. Поскольку в настоящее время не

разработана теория ядерных сил, амплитуды рассеяния нейтронов определяются экспериментально.

Дифракционные уравнения для определения геометрического строения молекул требуют независимого измерения двух величин—углов рассеяния и интенсивностей рассеяния. Это в большей степени усложняет определение геометрических параметров и приводит к потере точности по сравнению со спектроскопическими методами.

Однако в настоящее время для простейших молекул достигнута сопоставимая точность определения геометрических параметров обоими методами. Оказалось необходимым учесть различие в физическом смысле определяемых величин геометрических параметров в спектроскопических и электронографических исследованиях. Кратко можно сказать, что в электронографическом исследовании определяется средневзвешенное межъядерное расстояние по всем колебательным уровням в молекуле  $r_g = \langle r \rangle$  в отличие от эффективного расстояния  $r_0$ , полученного из вращательных постоянных для основного колебательного состояния в спектроскопических методах. Отличия  $r_g$  от  $r_0$  составляют тысячные доли ангстрема, а в ряде случаев достигают 0,01—0,02 Å. Расчеты, сделанные для некоторых простых молекул, показали, что корректный учет колебательных эффектов как в электронографических, так и в спектроскопических данных приводит к одному и тому же значению равновесного межъядерного расстояния  $r_e$ .

Основные результаты исследования строения молекул систематизированы в таблицах, составленных группой английских авторов под редакцией профессора Саттона. Первое издание вышло в свет в 1958 г. и охватывает экспериментальные данные до 1955 г., дополнение издано в 1965 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., ИЛ, 1949.
2. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. М., ИЛ, 1959.
3. Горди В., Смит В., Трамбаруло Р. Радиоспектроскопия. М., ГИТТИ, 1955.
4. Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Изд-во МГУ, 1960.
5. Пинскер З. Г. Дифракция электронов. М., Изд-во АН СССР, 1959.
6. Вайнштейн Б. К. Структурная электронография. М., Изд-во АН СССР, 1956.
7. Бэкон Д. Дифракция нейтронов. М., ИЛ, 1957.
8. Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions. Sci. ed. L. S. Sutton. London, 1958 and 1965.

### § 2. Основные этапы развития газовой электронографии

Газовая электронография зародилась в Германии в 30-х годах в работе Вирля, руководимой Марком, через три года после экспериментального подтверждения явления дифракции электро-

нов Дэвисоном, Джермером (1927 г.); Томсоном (1928 г.) и через шесть лет после введения де Бройлем (1924 г.) представлений о волновом характере движения материальных частиц. Р. Вирлем был создан первый электронограф для исследования строения молекул в газовой фазе. Источником электронов служила разрядная трубка. Формирование пучка электронов осуществлялось диафрагмированием. Электронограммы получались дифракцией пучка электронов на струе пара, истекавшей из отверстия в 0,1 мм и вымораживаемой жидким воздухом. В исследованиях Вирля определялся в основном один параметр на основе визуальной оценки интенсивности и не очень точного измерения положений только максимумов дифракционной картины. Вирлем были установлены одни из первых стереохимических закономерностей, такие, как прямое экспериментальное доказательство сохранения длин связей одинаковой кратности в различных молекулах, существование цис- и транс-изомерии этиленовых производных, зависимость конфигурации молекул от положения центрального атома в периодической системе элементов.

Полинг после посещения лаборатории Марка в 1931 г. привлек Броквея к проведению электронографических исследований в США с целью систематического изучения строения молекул. Броквеем был сконструирован электронограф с горячим катодом и фокусирующей линзой. Далее им совместно с Полингом был применен в 1934 г. метод радиального распределения на основе визуальной оценки интенсивности как максимумов, так и минимумов дифракционной картины при более точном измерении их положений. Практически одновременно с американскими исследователями начались работы в Англии. Наиболее примечательным явилось исследование Максвелла в 1937 г. строения паров труднолетучих соединений галогенидов щелочных элементов. В 1937 г. Финбаком, а затем в 1939 г. Дебаем был предложен метод вращающегося сектора. Этот метод позволял благодаря вращающемуся перед фотопластинкой сектору, имеющему заданный вырез, уменьшить резкое падение интенсивности рассеяния электронов с увеличением угла рассеяния (пропорциональное  $s^{-4} \exp(as^2)$ , где

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2};$$

$\theta$  — угол рассеяния;  $\lambda$  — длина волны электронов). Это давало возможность получать большие углы рассеяния и перейти от визуальной оценки интенсивности к микрофотометрированию электронограмм. Электронограммы, полученные без сектора, не могли быть использованы для этой цели из-за малой широты чувствительности фотоэмульсии.

В настоящее время сектор-микрофотометрическая методика является основой электронографического метода. Однако эта методика по существу была освоена лишь через 15—20 лет после предложения Дебая. Начиная с 1942 г. эту методику впервые



широко стали применять норвежские исследователи, в 1946 г. начали применяться вычислительные машины для расчетов теоретических кривых интенсивности и теоретических и экспериментальных кривых радиального распределения.

Можно сказать, что с 1949 г. после работы Д. Карла и А. Карл изменился подход к методу электронографического исследования строения молекул. Начиная с работы Дебая (1915 г.) по дифракции рентгеновских лучей на произвольно ориентированных молекулах для определения геометрического строения молекул использовались уравнения рассеяния. Эти уравнения выведены в предположении, что неподвижные атомы являются центрами рассеяния в молекуле. В 1941 г. Дебай получил уравнения для рассеяния электронов двухатомными молекулами, атомы которых совершают колебания около положений равновесия. По существу эта работа являлась развитием работы Джеймса по учету колебаний в дифракции рентгеновских лучей.

Однако в наиболее завершенной форме учет колебаний молекул в дифракции электронов был сделан Д. Карлом и А. Карл в серии работ 1949—1950 гг. Имми были выведены уравнения для интенсивности рассеяния электронов многоатомными молекулами и уравнения функции радиального распределения для случая гармонических колебаний. В предположении чисто ядерного рассеяния (без учета потенциала молекулярных электронов) этими авторами предложен метод выделения молекулярной составляющей проведением гладкой линии фона и расчетом

$$I_{\text{мол}} = \frac{I_{\text{полн}} - I_{\text{фон}}}{I_{\text{полн}}},$$

где  $I_{\text{полн}}$  — полная интенсивность рассеяния;  $I_{\text{фон}}$  — интенсивность рассеяния, в основном не обусловленная геометрическим строением молекулы. Приблизительно  $I_{\text{фон}}$  равно  $I_{\text{ат}}$ .  $I_{\text{ат}}$  — рассеяние электронов суммой атомов молекулы (атомное рассеяние). Функция радиального распределения  $f(r)$  пропорциональна плотности вероятности распределения межъядерных расстояний в молекуле и является положительной величиной. Расчеты экспериментальных функций радиального распределения требуют знания кривых молекулярной интенсивности рассеяния в интервале  $s=0 \div \infty$ . А. Карл и Д. Карлом предложен эффективный прием экстраполяции экспериментальной кривой  $I_{\text{мол}}$  к  $\theta=0^\circ$  от  $\theta_{\text{мин}}$  по теоретической кривой  $I_{\text{мол}}$  подходящей модели исследуемой молекулы. Обрыв экспериментальной кривой  $I_{\text{мол}}$  при  $\theta_{\text{мах}}$  легко устраняется искусственным температурным фактором.

Таким образом, с этого времени в электронографическом сектор-микрофотометрическом исследовании строения молекул определяемыми параметрами являются межъядерные расстояния и среднеквадратичные амплитуды колебаний атомов, т. е. геометрические и динамические параметры. Уравнение для функции радиального распределения в виде суммы гауссовых пиков позво-

лило определять параметры перекрытых пиков экспериментальных кривых радиального распределения. Это был существенный шаг вперед, так как до этого даже в хороших сектор-микрофотометрических работах использовались лишь положения максимумов пиков кривых радиального распределения, что существенно ограничивало исследование сложных молекул.

Дальнейшее развитие метода А. Карл и Д. Карла шло по пути внесения поправок на неядерное рассеяние, учета ангармоничности колебаний и применения квазикинематического приближения при исследовании молекул с большой разницей порядковых номеров атомов. В настоящее время при расшифровке электронограмм используется метод наименьших квадратов как для выделения молекулярной составляющей рассеяния, так и для уточнения определяемых параметров на основе широкого применения ЭЦВМ.

В 50-х годах практически все группы исследователей перешли от визуальной к сектор-микрофотометрической методике. Было показано, что для простых молекул на основе этой методики можно достигнуть точности определения длин связей до 0,1%, т. е. достигнуть точности микроволновых исследований.

Значительным направлением явилось развитие в 1955 г. в нашей стране Акишным, Спиридоновым и Рамбиди высокотемпературной электронографии на новом уровне.

В самое последнее время ведутся исследования по разработке электрометрической регистрации рассеянных электронов, которая позволит существенно повысить точность измерения интенсивности рассеяния.

Основным направлением использования метода газовой электронографии является определение геометрического строения молекул. Теория рассеяния дает уравнения для достаточно точного описания интенсивности рассеяния электронов при заданной равновесной геометрической конфигурации и силовом поле молекулы, так как силовое поле определяет функцию распределения межъядерных расстояний. Однако экспериментально решается обратная задача. В первую очередь стоит задача определения геометрического строения, во вторую — силовое поле.

Обратная задача не имеет решения в явном виде из-за трансцендентности уравнений прямой задачи рассеяния. Более того, решение обратной задачи усложняется ошибками эксперимента при измерении интенсивности рассеяния. Поэтому методы расшифровки электронограмм (т. е. обратная задача рассеяния) часто основаны на различных приближениях.

Важное значение приобретает возможность электронографическим методом определять параметры потенциалов внутреннего вращения молекул, в том числе барьеры внутреннего вращения.

Очень интересным, но крайне ограниченным является применение газовой электронографии в определении энергии химических

связей, так как вклад в рассеяние потенциала валентных электронов очень мал.

В настоящей книге будут изложены основы теории рассеяния электронов и теории расшифровки электронограмм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Томсон Г. П. УФН, 99, № 3, 455, 1969.
2. Марк Г., Вирль Р. Дифракция электронов. М., ГТТИ, 1933.
3. Броквей Л. О. УФН, 17, 175, 280, 1937.
4. L. R. Maxwell, E. B. Hendriks, V. M. Mosley. «Phys. Rev.», 52, 968, 1937.
5. Finbak C. Arh. Norsk. Videnskab. Akad. Oslo I, Math. nat. kl., No. 13, 1937.
6. Debye P. «Phys. Zeitschr.», 40, 66, 1939.
7. Karle I., Karle J. «J. Chem. Phys.», 17, 1052, 1949.
8. Акишин П. А., Виноградов М. И., Данилов К. Д., Левкин Н. П., Мартинсон Е. Н., Рамбиди Н. Г., Спиридонов В. П. ПТЭ, № 2, 70, 1958.
9. Bastiansen O., Fritsch F. N., Hedberg K. «Acta Cryst.», 17, 538, 1964.

## ОСНОВЫ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ

## § 1. Краткая характеристика состояния теории рассеяния

Существенным признаком процесса рассеяния является его инфинитность (бесконечность в пространстве), например, две частицы сближаются начиная с расстояния, на котором их можно считать не взаимодействующими, до некоторого минимального расстояния и снова расходятся «на бесконечность».

Теория рассеяния выкристаллизовалась из различных задач такого рода в классической механике, оптике, теории звука, теории электромагнитных волн, квантовой механики. В настоящее время теория рассеяния представляет хорошо разработанный самостоятельный раздел теоретической физики и находит свое наибольшее применение и развитие в атомной и ядерной физике.

В теории рассеяния различают две задачи — прямую и обратную. Цель прямой задачи теории рассеяния — по заданным свойствам объекта, на котором происходит рассеяние, вычислить те или иные характеристики (например, интенсивность) рассеянного излучения. Цель обратной задачи теории рассеяния — по заданной характеристике рассеянного излучения определить свойства рассеивающего объекта (например, вид потенциала). Хотя теоретической базой методов исследования вещества должна бы являться обратная задача теории рассеяния, однако в связи со значительными математическими трудностями, возникающими при ее разработке даже для простых случаев, при обработке экспериментальных данных всегда пользуются методами прямой задачи теории рассеяния.

При рассмотрении рассеяния частиц на объектах типа атома или молекулы в зависимости от энергии частиц и требуемой точности можно использовать классическую или квантовую теорию рассеяния.

В квантовой теории рассеяния различают стационарную и нестационарную теорию в зависимости от того, положено в основу стационарное или временное уравнение Шредингера. Естественно, что если рассматривается стационарная система (падающий поток частиц плюс объект-рассеиватель), то конечные результаты обеих этих теорий одинаковы. Однако в нестационарной формулировке

удается избежать введения дополнительного постулата — принципа излучения, представляющего собой некоторые условия, накладываемые на вид решения уравнения Шредингера.

## § 2. Постановка задачи теории рассеяния в газовой электронографии

Постановка задачи теории рассеяния в современной газовой электронографии схематически может быть представлена следующим образом. Имеется поток электронов одинаковой энергии, коллимируемый диафрагмой диаметром порядка миллиметра, который в некоторой области пересекается потоком молекул исследуемого вещества. Интенсивность рассеяния электронов на молекулах фиксируется фотопластинкой на расстоянии десятков сантиметров от области, где происходит рассеяние. Будем считать, что падающий пучок электронов и «мишень» удовлетворяют следующим условиям:

**Электронный пучок** — достаточно слабый, т. е. его интенсивность не настолько велика, чтобы нужно было учитывать взаимодействие электронов между собой.

1. Монохроматический и стационарный, т. е. энергия всех электронов с достаточной точностью постоянна как для «разных электронов» в данный момент, так и в течение всего необходимого для эксперимента времени.

2. Плоскопараллельный и коллимированный, т. е. электроны можно считать движущимися в некоторой области пространства, ограниченной диафрагмой, вдоль некоторой оси.

3. Энергия электронов — порядка десятков тысяч электрон-вольт.

**Мишень** — поток атомов или молекул.

1. Плотность бесконечно узкого потока молекул или атомов, на которых происходит рассеяние, мала, так что можно пренебречь возможностью рассеяния электрона сначала на одной, а потом на другой молекуле.

2. Мишень считаем неподвижной, следовательно, лабораторная система координат совпадает с системой центра масс атомов или молекул.

Условие стационарности потока электронов позволяет нам использовать более простую стационарную теорию рассеяния, хотя при этом придется пользоваться принципом излучения. Условия 1—3 для пучка электронов обеспечивают возможность выбора удобной модели падающего потока электронов — мы будем представлять его плоской волной, причем волновой вектор  $\vec{k}$  будем считать совпадающим с осью координат  $z$ . Может показаться, что условия 2 и 3 противоречат соотношению неопределенности, так как нельзя одновременно точно знать направление волнового век-

тора  $\vec{k}$  и энергию электрона, однако макроскопические размеры диафрагмы обеспечивают выполнение неравенства Гайзенберга при достаточной точности энергии электронов. По этой же причине (макроскопичность диафрагмы по сравнению с атомными размерами) плоская волна, означающая движение электронов во всем пространстве параллельно оси  $z$ , является хорошим приближением макроскопически тонкого пучка электронов. Условие 3 позволяет, с одной стороны, использовать уравнение Шредингера, а не релятивистские уравнения, которые нужно было бы применять при более высоких энергиях, а с другой стороны, позволяет пренебречь явлениями «обмена электронов», поляризацией атома налетающим электроном и другими явлениями, которые играют существенную роль при малых энергиях.

Условие 1 для мишени позволяет рассматривать только однократные парные взаимодействия, существенно упрощая задачу. Условие 2 для мишени оправдывается тем, что масса электрона в десятки тысяч раз меньше массы атома или молекулы. Наконец, тот факт, что область, в которой происходит рассеяние, по размерам порядка миллиметров, а регистрация происходит на расстояниях порядка десятков сантиметров, позволяет заменить распределение молекул усредненным положением различных молекул в момент рассеяния. В дальнейшем мы всегда будем считать, что центр масс молекулы, на которой происходит рассеяние, находится в начале координат.

### § 3. Основные понятия стационарной теории рассеяния

**1. Сферические волны.** Общее выражение для синусоидальной волны (1.2.1) гл. 1 является решением волнового дифференциального уравнения

$$\Delta \Psi(x, y, z, t) = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial t^2}, \quad (3.1.1)$$

где  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  — оператор Лапласа в декартовых координатах,  $v$  — фазовая скорость волны ( $v = v\lambda$ ).

Важное значение для теории рассеяния имеет сферическая волна, распространяющаяся в вакууме или изотропной среде от точечного источника. В силу сферической симметрии фаза рассеяния будет зависеть только от расстояния рассматриваемой точки до центра рассеяния  $r$ . Для вывода уравнения сферической волны необходимо перейти к сферическим координатам  $r$ ,  $\theta$  и  $\varphi$ .

В операторе Лапласа в сферических координатах имеет место разделение переменных:

если

$$x = r \sin \theta \cos \varphi,$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad (3.1.2)$$

$$z = r \cos \theta,$$

то

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \right. \\ & \left. + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \right\} = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left\{ \sin \theta \left[ 2r \frac{\partial}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right] + \right. \\ & \left. + \sin \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (3.1.3) \end{aligned}$$

Так как функция  $\Psi$  не зависит от  $\theta$  и  $\varphi$ , в этом случае

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}. \quad (3.1.4)$$

Введем новую функцию

$$u(r, t) = r\Psi. \quad (3.1.5)$$

Учитывая, что

$$\frac{\partial u}{\partial r} = r \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \Psi; \quad \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} = r \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial \Psi}{\partial r},$$

найдем

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = r \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}; \quad (3.1.6)$$

$$\frac{\partial^2 u(r, t)}{\partial r^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(r, t)}{\partial t^2}. \quad (3.1.7)$$

Мы получили волновое уравнение одномерного движения вдоль оси  $r$ . Можно представить решение в виде произведения

$$u(r, t) = R(r) \cdot T(t).$$

Тогда уравнение (7) переходит в выражение

$$\frac{R''(r)}{R(r)} = \frac{1}{v^2} \frac{T''(t)}{T(t)} = \text{const.}$$

Для  $\text{const} = -k^2$  имеем

$$R''(r) + k^2 R(r) = 0 = T'' + k^2 v^2 T(t).$$

Это—уравнение Гельмгольца (Матем. дополн., гл. IV, ур. 1.5).

Его решением будет тригонометрическая функция

$$u(r, t) = A e^{\pm ikr} \cdot e^{\pm i\omega t}, \quad (3.1.8)$$

где  $A$ —число;  $\omega = 2\pi\nu$  и  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ .

$$\Psi^+ = \frac{A}{r} e^{i(kr - \omega t)} \quad (3.1.9)$$

представляет расходящуюся из центра волну с положительным  $k$ , а функция

$$\Psi^- = \frac{A}{r} e^{-i(kr - \omega t)} \quad (3.1.10)$$

сходящуюся к центру волну с отрицательным  $k$ . Положительное  $k$  соответствует движению частиц в положительном направлении, а отрицательное  $k$  — в отрицательном направлении.

В случае фиксированного момента времени или стационарных потоков частиц расходящаяся сферическая волна имеет вид

$$\Psi^+(r) = \frac{A}{r} e^{ikr}, \quad (3.1.11)$$

сходящаяся сферическая волна

$$\Psi^-(r) = \frac{A}{r} e^{-ikr}. \quad (3.1.12)$$

Существенным отличием сферических волн от плоских является обратная пропорциональная зависимость амплитуды волны от расстояния до центра распространения волны.

В общем случае радиально расходящаяся волна описывается уравнением

$$\Psi(r, \varphi, \theta) = A \frac{f(\varphi, \theta)}{r} e^{ikr}, \quad (3.1.13)$$

где  $f(\varphi, \theta)$  отражает зависимость амплитуды волны, а в случае комплексной функции  $f$  амплитуды и фазы волны от углов  $\varphi$  и  $\theta$ .

**2. Вектор плотности потока вероятности.** В областях квантовой механики, имеющих дело с финитным движением, в частности в квантовой химии, непосредственно используется постулат квантовой механики, что величина  $\Psi\Psi^*$  есть плотность вероятности нахождения электрона в данной точке, т. е.  $\Psi\Psi^* d\vec{\tau}$  есть вероятность нахождения электрона в объеме  $d\vec{\tau}$ . Однако при изучении инфинитных процессов большую роль играет величина, характеризующая вероятность пересечения частицей в единицу времени единицы площади перпендикулярной к потоку частиц поверхности — вектор плотности потока вероятности

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*), \quad (3.2.1)$$

где  $\nabla$  — оператор градиента.



Итак, величина  $\vec{j} d\vec{S} dt$  есть вероятность того, что за время  $dt$  через элемент поверхности  $d\vec{S}$  пройдет один электрон. Здесь мы не будем доказывать соотношения (1), а лишь убедимся, что оно дает разумные результаты для плоской волны. Подставим в (1) плоскую волну

$$\Psi_0 = e^{ik_0 z}.$$

Так как эта волна распространяется вдоль направления  $z$  нам достаточно взять оператор градиента в виде  $\nabla = \vec{n}_z \frac{\partial}{\partial z}$ , где  $\vec{n}_z$  — единичный вектор оси  $z$ . Тогда из уравнения (1) получим для модуля вектора плотности потока вероятности

$$j_0 = \frac{\hbar k_0}{m}, \quad (3.2.2)$$

т. е. плотность потока электронов, описываемого плоской волной, не зависит от точки  $z$ . Вычислим также плотность потока вероятности для сферической волны, исходящей из начала координат. Для этого удобно взять оператор градиента  $\nabla$  в сферических координатах

$$\nabla = \vec{n} \frac{\partial}{\partial r},$$

где  $\vec{n}$  — единичный вектор направления в точке регистрации. Подставляя в уравнение (1) сферическую волну

$$\Psi_s = \frac{f(\theta, \varphi)}{r} e^{ik_s r},$$

получим модуль вектора плотности потока вероятности

$$j_s = \frac{\hbar k_s}{m} f(\theta, \varphi) f^*(\theta, \varphi) \frac{1}{r^2}. \quad (3.2.3)$$

Выражение для плотности потока вероятности может быть выведено менее строго из следующих рассуждений. Плотность вероятности найти электрон в единице объема определяется как  $\Psi\Psi^*$ . Вероятность для рассеянной частицы пройти в единицу времени через единицу площади будет равна  $j = v\Psi\Psi^*$ . Подставим вместо  $\Psi$  сферическую волну  $\Psi = \frac{f(\theta, \varphi)}{r} e^{ikr}$ , получим

$$j = \frac{vf(\theta, \varphi)f^*(\theta, \varphi)}{r^2}. \quad (3.2.4)$$

Так как  $\lambda = \frac{h}{mv}$  или  $\frac{2\pi}{\lambda} = k = \frac{mv}{\hbar}$ , то

$$j = \frac{\hbar k}{m} \cdot \frac{f(\theta, \varphi)f^*(\theta, \varphi)}{r^2}. \quad (3.2.5)$$

Следовательно, интенсивность рассеяния действительно прямо пропорциональна произведению  $\Psi\Psi^*$ , которое было использовано в уравнении (1.2.7) гл. I и будет использоваться в дальнейшем для вывода уравнений интенсивности рассеяния электронов на атомах и молекулах.

**3. Принцип излучения, амплитуда рассеяния, дифференциальное поперечное сечение.** Понятия принцип излучения, амплитуда рассеяния и дифференциальное поперечное сечение, являющиеся основными в стационарной квантовой теории рассеяния, удобно ввести на следующем примере.

Пусть поток электронов, распространяющийся вдоль оси  $z$ , рассеивается под действием некоторого действительного потенциала, причем потенциал настолько быстро убывает, что вне сферы конечного радиуса  $R$  им можно пренебречь.

Постулируется, что искомое решение соответствующего уравнения Шредингера, описывающего рассеяние, имеет следующий асимптотический вид (при  $r \rightarrow \infty$ ):

$$\Psi^{(a)} = e^{ikz} + \frac{f(\theta, \varphi)}{r} e^{ikr}. \quad (3.3.1)$$

Это выражение представляет собой принцип излучения. Таким образом, мы ищем решение, которое на большом расстоянии от мишени есть сумма двух функций, одна из которых — плоская волна, описывающая исходный пучок электронов, а вторая — сферическая волна, исходящая из центра рассеяния (начала координат), умноженная на функцию  $f(\theta, \varphi)$ , зависящую от потенциала. Функция  $f(\theta, \varphi)$ , аргументы которой  $\theta$  и  $\varphi$  — соответственно полярный и азимутальный углы точки  $\vec{r}$ , где происходит регистрация электронов, называется амплитудой рассеяния.

Рассеяние потока частиц характеризуется дифференциальным эффективным сечением рассеяния, которое по определению равно

$$d\sigma(\theta, \varphi) = \frac{j_{\Omega}(\theta, \varphi)}{j_0}, \quad (3.3.2)$$

где  $j_{\Omega}(\theta, \varphi)$  — число частиц, рассеянных за единицу времени в элемент телесного угла  $d\Omega$  для заданных  $\theta$  и  $\varphi$ ,  $j_{\Omega} = j_S dS$ ,  $j_0$  — число частиц, прошедших за единицу времени через единицу поперечного сечения падающего потока (3.3.2).

Элемент телесного угла  $d\Omega$  связан с элементом площади сферы соотношением

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2}.$$

Подставляя равенства (3.2.2) и (3.2.3) в формулу (2), получим

$$d\sigma(\theta, \varphi) = \frac{k_S}{k_0} f(\theta, \varphi) f^*(\theta, \varphi) d\Omega \quad (3.3.3)$$

или

$$\frac{d\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega} = \frac{k_s}{k_0} f(\theta, \varphi) f^*(\theta, \varphi). \quad (3.3.4)$$

В нашем примере упругого рассеяния  $k_s = k_0$ . Если для данного потенциала амплитуда рассеяния действительная величина, то выражение (4) запишется так:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = f^2(\theta, \varphi). \quad (3.3.5)$$

Соотношение (2) показывает, что размерность дифференциального сечения рассеяния соответствует размерности площади. Действительно,  $d\sigma(\theta, \varphi)$  можно представлять себе как эффективную площадь объекта, которая рассеивает электроны в телесный угол  $d\Omega$  в окрестностях направления  $\theta, \varphi$ .

Из соотношений (1) и (5) видно также, что размерность амплитуды рассеяния соответствует размерности длины. Отношение плотности потоков вероятности  $j_0$  и  $j_s$  характеризует также отношение интенсивности исходного и рассеянного потоков электронов. Если обозначить интенсивность исходного потока электронов через  $I_0$ , то интенсивность рассеянного потока равна

$$I_s(\theta, \varphi) = \frac{I_0}{r^2} f^2(\theta, \varphi). \quad (3.3.6)$$

#### § 4. Общие соотношения теории рассеяния. Упругое и неупругое рассеяние. Борновский ряд для амплитуды рассеяния

Рассмотрим уравнение Шредингера

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

для системы, представляющей совокупность стационарного потока электронов с волновым числом  $k_i$  и рассеивающего объекта — атома или молекулы. Здесь  $E = \varepsilon_i + k_i^2$  — полная энергия всей системы,  $\varepsilon_i$  — внутренняя энергия объекта в его исходном (например нулевом, если  $i=0$ ) состоянии. Предполагается известным набор волновых функций рассеивающего объекта, являющегося решениями уравнения Шредингера для объекта

$$H(\xi) \varphi_j(\xi) = \varepsilon_j \varphi_j(\xi), \quad (4.2)$$

где  $\xi$  — совокупность внутренних степеней свободы рассеивающего объекта, а  $H(\xi)$  — его гамильтониан.

Регистрация дифракционной картины происходит на расстоянии порядка десятков сантиметров от рассеивающего объекта, что по сравнению с собственными размерами объекта (порядка  $10^{-6}$  см) можно считать бесконечно большим ( $r \rightarrow \infty$ ). Если пре-

небрежь неразличимостью налетающего электрона и электронов объекта, то волновую функцию всей системы в точке регистрации можно представить в виде произведения

$$\Psi_{ij}^{(a)}(\vec{r}, \xi) = F_{ij}^{(a)}(\vec{r}) \varphi_j(\xi), \quad (4.3)$$

где  $F_{ij}^{(a)}(\vec{r})$  — асимптотическая ( $r \rightarrow \infty$ ) волновая функция рассеянного электрона;  $\varphi_j$  — волновая функция объекта, перешедшего из начального  $i$ -того состояния в  $j$ -тое. Вследствие закона сохранения энергии ( $E = \varepsilon_i + k_i^2 = \varepsilon_j + k_j^2$ ) рассеянный электрон приобретает волновое число  $k_j$ . Принцип излучения для волновой функции рассеянного электрона выражается равенством

$$F_{ji}^{(a)}(\vec{r}) = \delta_{ij} e^{ik_i r} + f_{ji}(\theta, \varphi) \frac{e^{ik_j r}}{r}. \quad (4.4)$$

Здесь  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера, который равен 1 при  $i=j$  и нулю при  $i \neq j$ ;  $f_{ji}(\theta, \varphi)$  — амплитуда рассеяния в направлении  $(\theta, \varphi)$  с переходом рассеивающего объекта из  $i$ -того в  $j$ -тое состояние.

С точки зрения обмена энергией между налетающим электроном и рассеивающим объектом рассеяние можно разделить на: 1) неупругое, когда в рассеивающем объекте происходит переход между различными стационарными состояниями ( $i \neq j$ ) и энергия рассеивающегося электрона изменяется; 2) упругое, когда изменение направления движения электрона не сопровождается изменением состояния объекта и изменением волнового числа налетающего электрона ( $i=j$ ). Из выражения (4) получим формулы для дифференциального сечения и интенсивности рассеяния с переходом объекта из  $i$ -того в  $j$ -тое состояние

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_j}{k_i} f_{ji}(\theta, \varphi) f_{ji}^*(\theta, \varphi); \quad (4.5)$$

$$I_{ij}(\theta, \varphi) = \frac{I_0}{r^2} \frac{k_j}{k_i} f_{ji}(\theta, \varphi) f_{ji}^*(\theta, \varphi). \quad (4.6)$$

Для упругого рассеяния, когда  $k_j = k_0$  ( $i=j$ ),

$$I_{ii}(\theta, \varphi) = \frac{I_0}{r^2} f_{ii}(\theta, \varphi) f_{ii}^*(\theta, \varphi). \quad (4.7)$$

Рассмотрим подробнее уравнение Шредингера (1). Его гамильтониан есть сумма оператора кинетической энергии налетающего электрона  $1 - \nabla^2$ , гамильтониана объекта  $H(\xi)$  и потенциальной

<sup>1</sup> Здесь и далее, если не будет оговорено специально, используется атомная система единиц, в которой постоянная Планка  $\hbar$ , масса электрона  $m_0$  и борковский радиус атома водорода  $a_0$  равны единице. Чтобы избежать повторения множителя  $1/2$  в операторах кинетической энергии, потенциальная энергия везде берется удвоенной.

энергии налетающего электрона в поле рассеивающего объекта  $U(\vec{r}, \xi)$

$$H = -\nabla^2 + H(\xi) + U(\vec{r}, \xi).$$

Тогда уравнение Шредингера (1) можно переписать в виде

$$[\nabla^2 - H(\xi) + E] \Psi = U(\vec{r}, \xi) \Psi. \quad (4.8)$$

Чтобы записать формальное решение этого дифференциального уравнения в обозримой форме, необходимо преобразовать его в интегральное уравнение с помощью функции Грина оператора  $\nabla^2 - H(\xi)$ . Функция Грина этого оператора вычисляется неоднозначно. Однако можно показать, что функция Грина, соответствующая принципу излучения, есть (Матем. допол., гл. IV, § 2)

$$G(\vec{r}, \xi | \vec{r}', \xi') = -\frac{1}{4\pi} \sum_j \varphi_j(\xi) \varphi_j^*(\xi') \frac{e^{ik_j |\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (4.9)$$

где волновое число рассеянного электрона  $k_j$  определяется законом сохранения энергии  $\varepsilon_i + k_0^2 = \varepsilon_j + k_j^2$ .

С помощью функции Грина (9) уравнение (8) преобразуется в интегральное

$$\begin{aligned} \Psi_{ij}(\vec{r}, \xi) = & \varphi_i(\xi) e^{i\vec{k}_i \vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \sum_j \varphi_j(\xi) \int \varphi_j^*(\xi') \frac{e^{ik_j |\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \times \\ & \times U(\vec{r}', \xi') \Psi_{ij}(\vec{r}', \xi') d\vec{r}' d\xi'. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Для получения асимптотического значения волновой функции  $\Psi^{(a)}(\vec{r}, \xi)$  учтем то обстоятельство, что штрихованные координаты, по которым происходит интегрирование, можно считать «микроскопическими». Если  $|\vec{r}'|$  велико, то потенциальная энергия  $U(\vec{r}', \xi')$  близка к нулю. Следовательно, интеграл от этой области штрихованного пространства мал. Поэтому  $|\vec{r} - \vec{r}'|$  знаменателя при  $r \rightarrow \infty$  можно заменить на  $r$ , а в быстро осцилирующей функции (комплексной экспоненте) возьмем несколько более точную оценку (рис. 2):

$$|\vec{r} - \vec{r}'| \approx r - \vec{r}' \vec{n}. \quad (4.11)$$

Здесь  $\vec{n}$  — единичный вектор вдоль направления рассеяния  $(\theta, \varphi)$ , совпадающего с направлением вектора  $\vec{k}_j$ . Оценка (11) соответствует замене гипотенузы на катет в прямоугольном треугольнике, где второй катет очень мал. С учетом этих упрощений

получим из (10) асимптотическую формулу для волновой функции системы

$$\Psi_{ij}^{(a)}(\vec{r}, \xi) = \varphi_i(\xi) e^{i\vec{k}_i \vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \sum_j \varphi_j(\xi) \frac{e^{i\vec{k}_j \vec{r}}}{r} \int \varphi_j^*(\xi') e^{-i\vec{k}_j \vec{r}'} \times \\ \times U(\vec{r}', \xi') \Psi_{ij}(\vec{r}', \xi') d\vec{r}' d\xi'. \quad (4.12)$$

Замена  $\Psi_{ij}^{(a)}(\vec{r}, \xi)$  на произведение (3), умножение обеих частей выражения (12) на  $\varphi_j^*(\xi)$  и интегрирование по внутренним степеням свободы объекта  $\xi$  с учетом ортонормированности его

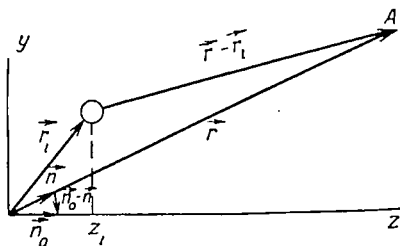


Рис. 2. Схема рассеяния электронов атомов в молекуле

волновых функций приводит к выражению для асимптотической волновой функции рассеянного электрона

$$F_{ji}^{(a)}(\vec{r}) = \delta_{ij} e^{i\vec{k}_i \vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\vec{k}_j \vec{r}}}{r} \int \varphi_j^*(\xi') e^{-i\vec{k}_j \vec{r}'} U(\vec{r}', \xi') \Psi_{ij}(\vec{r}', \xi') d\vec{r}' d\xi'. \quad (4.13)$$

Сравнение (13) с выражением принципа излучения (4) дает искомую формулу для амплитуды рассеяния с переходом из  $i$ -того в  $j$ -тое состояние

$$f_{ji}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int \varphi_j^*(\xi) e^{-i\vec{k}_j \vec{r}} U(\vec{r}, \xi) \Psi_{ij}(\vec{r}, \xi) d\vec{r} d\xi. \quad (4.14)$$

В физико-математической литературе часто используется система обозначений, предложенная Дираком, в которой символ интегрирования заменяется на некоторую конструкцию со специальными скобками «бра» и «кет» (от англ. слова «bracket» — «скобки»).

В этих обозначениях (14) приобретает вид

$$f_{ji}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \langle \Phi_j | U | \Psi_{ij} \rangle, \quad (4.15)$$

где

$$\Phi_j(\vec{r}, \xi) = \varphi_j(\xi) e^{-i\vec{k}_j \vec{r}}.$$

Формула (14) для амплитуды рассеяния и эквивалентная ей формула (15) — точные в рамках тех условий, которые мы ввели в § 2. Однако они являются лишь формальным решением задачи рассеяния — ведь для того, чтобы с помощью (14) вычислить  $f_{ji}(\theta, \varphi)$ , нужно знать решение  $\Psi_{ij}(r, \xi)$  уравнения Шредингера (1) или интегрального уравнения (10).

Одним из способов получения решения интегрального уравнения (10) является метод последовательных приближений, который можно применять в тех случаях, когда  $U(\vec{r}, \xi)$  является малым возмущением в системе невзаимодействующих электрона и объекта. Для этого подставляют в правую часть формулы (10) в качестве нулевого приближения к  $\Psi_{ij}(\vec{r}, \xi)$  произведение плоской волны на волновую функцию объекта в исходном состоянии  $\varphi_i(\xi) e^{i\vec{k}_i \vec{r}}$ . Затем интегрированием и суммированием получают более точное приближение  $\Psi_{ij}(\vec{r}, \xi)$ . Далее, это приближение подставляют в правую часть (10) и т. д. Таким образом, функции  $\Psi_{ij}(\vec{r}, \xi)$  и  $f_{ij}(\theta, \varphi)$  представляются соответственно рядами

$$\begin{aligned} \Psi_{ij}(\vec{r}, \xi) &= \varphi_i(\xi) e^{i\vec{k}_i \vec{r}} - \\ &- \frac{1}{4\pi} \sum_j \varphi_j(\xi) \int \varphi_j^*(\xi') \frac{e^{i\vec{k}_j |\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} U(\vec{r}', \xi') \varphi_i(\xi') e^{i\vec{k}_i \vec{r}'} dr' d\xi' + \dots, \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} f_{ji}(\theta, \varphi) &= -\frac{1}{4\pi} \int \varphi_j^*(\xi) e^{i[\vec{k}_i - \vec{k}_j] \vec{r}} U(\vec{r}, \xi) \varphi_i(\xi) d\vec{r} d\xi + \\ &+ \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \int \varphi_j^*(\xi) e^{-i\vec{k}_j \vec{r}} U(\vec{r}, \xi) \sum_j \varphi_j(\xi) \int \varphi_j^*(\xi') \frac{e^{i\vec{k}_j |\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \times \\ &\times U(\vec{r}', \xi') e^{i\vec{k}_i \vec{r}'} \varphi_i(\xi') dr' d\xi' d\vec{r} d\xi + \dots = f_{ji}^{B1}(\theta, \varphi) + f_{ji}^{B2}(\theta, \varphi) + \dots \end{aligned} \quad (4.17)$$

Ряд для  $f_{ji}(\theta, \varphi)$ , оборванный на  $n$ -ном члене, называется  $n$ -ым борновским приближением для амплитуды рассеяния. Во многих случаях достаточную точность дает использование лишь первого члена ряда (17)  $f_{ji}(\theta, \varphi) \approx f_{ji}^{B1}(\theta, \varphi)$ , т. е. первое борновское приближение. Для записи амплитуды рассеяния в первом борновском приближении в компактном виде целесообразно ввести специальное обозначение для разности волновых векторов падающей и рассеянной волны  $\vec{s}_{ij} = \vec{k}_i - \vec{k}_j$ .

Так как в используемой нами системе единиц постоянная Планка  $\hbar = 1$ , то в соответствии с соотношением де Бройля  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$  вектор  $\vec{s}_{ij}$  есть изменение импульса электрона при рассеянии.

Для модуля изменения импульса имеем  $|\vec{s}_{ij}| = (k_i^2 + k_j^2 - 2k_i k_j \cos \theta)^{\frac{1}{2}}$  и, в случае упругого рассеяния

$$|\vec{s}_{ij}| = s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (4.18)$$

где  $\lambda$  — длина волны электрона.

Вводя обозначение

$$U_{ji}(\vec{r}) = \int \varphi_j^*(\xi) U(\vec{r}; \xi) \varphi_i(\xi) d\xi, \quad (4.19)$$

получим

$$f_{ji}^{\text{B1}}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{i\vec{s}_{ij}\vec{r}} U_{ji}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (4.20)$$

Выражения для интенсивности рассеяния в первом борновском приближении наиболее просто выглядят, если ввести оператор  $L_{ij}$ , по определению равный

$$L_{ij} = -\frac{1}{4\pi r} e^{ik_j r} \int e^{i\vec{s}_{ij}\vec{r}} U(\vec{r}, \xi) dr. \quad (4.21)$$

С использованием оператора  $L_{ij}$  и обозначений Дирака амплитуда рассеяния с переходом из  $i$ -того в  $j$ -тое состояние в первом борновском приближении запишется в виде

$$f_{ji}^{\text{B1}}(\theta, \varphi) = r e^{-ik_j r} \langle \varphi_j | L_{ij} | \varphi_i \rangle. \quad (4.22)$$

Подставляя это выражение в формулу (6), получим интенсивность рассеяния с переходом объекта из  $i$ -того в  $j$ -тое состояние в первом борновском приближении

$$I_{ij}(\theta, \varphi) = I_0 \frac{k_j}{k_i} \langle \varphi_i | L_{ij}^* | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | L_{ij} | \varphi_i \rangle. \quad (4.23)$$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бом Д. Квантовая теория. М., «Наука», 1965.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
3. Мотт Н., Мессин Г. Теория атомных столкновений. М., «Мир», 1969.
4. Ву Т. Ю., Омуре Т. Квантовая теория рассеяния. М., «Мир», 1969.
5. Burke P. G. Atomic and molecules collisions. Lecture course, Harwell, 1967.
6. Rodberg L. S., Thaler R. M. Introduction to the quantum theory of scattering. N.Y.—L., 1967.



РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ НА АТОМАХ

§ 1. Системы дифференциальных и интегральных уравнений, описывающие рассеяние на атомах

При рассмотрении рассеяния электронов на атомах обычно исходят из представления волновой функции системы электрон-атом в виде разложения по атомным волновым функциям  $\varphi_m(\xi)$

$$\Psi(\vec{r}, \xi) = \sum_{m=0} F_{m0}(\vec{r}) \varphi_m(\xi). \quad (1.1)$$

При этом атом до рассеяния на нем электрона считают находящимся в основном энергетическом состоянии. С использованием этой волновой функции мы конкретизируем точные выражения

гл. 2, § 4, получив уравнения для  $F_{m0}(\vec{r})$ .

Подставим волновую функцию (1) в левую и правую части уравнения (4.10) гл. 2. Умножим обе части получившегося уравнения на  $\varphi_j^*(\xi)$ . Проинтегрируем по внутренним переменным  $\xi$  с учетом ортонормированности функций  $\varphi_m(\xi)$ . В результате получим систему интегральных уравнений относительно функций  $F_{j0}(\vec{r})$

$$F_{j0}(\vec{r}) = \delta_{j0} e^{i\vec{k}_0 \vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \sum_{m=0} \int U_{jm}(\vec{r}') \frac{e^{i\vec{k}_j |\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} F_{m0}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (1.2)$$

где  $U_{jm}(\vec{r}')$  определено формулой (4.19) гл. 2.

Амплитуда рассеяния с переходом атома из основного в  $j$ -тое состояние получится при подстановке (1.1) в выражение (4.14), гл. 2

$$f_{j0}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \sum_{m=0} \int e^{-i\vec{k}_j \vec{r}'} U_{jm}(\vec{r}') F_{m0}(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (1.3)$$

Решение системы уравнений (2) затруднительно даже при использовании современных ЭВМ. Поэтому обычно эту систему решают, пренебрегая всеми членами суммы по  $m$ , кроме  $m=0$ . Это приближение не учитывает поляризацию (изменение поля) атома напе-

тающим электроном и приводит к следующим уравнениям для  $j$ -того перехода:

$$F_{j0}(\vec{r}) = \delta_{j0} e^{ik_0 r} - \frac{1}{4\pi} \int U_{j0}(\vec{r}') \frac{e^{ik_j |\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} F_{00}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (1.4)$$

$$f_{j0}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-ik_j r'} U_{j0}(\vec{r}') F_{00}(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (1.5)$$

Интегральные уравнения (4) решают методом последовательных приближений. В частном случае упругого рассеяния

$$f(\theta, \varphi) = f_{00}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-ik_0 r'} U(\vec{r}') F(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (1.6)$$

где

$$F(\vec{r}) = F_{00}(\vec{r}),$$

а

$$U(\vec{r}) = U_{00}(\vec{r}) = \int \varphi_0^*(\xi) U(\vec{r}, \xi) \varphi_0(\xi) d\xi, \quad (1.7)$$

$U(\vec{r})$  — потенциальная энергия взаимодействия налетающего электрона с атомом, усредненная по всем координатам атома. Так как амплитуды рассеяния входят в окончательное выражение для интенсивности в виде  $f(\theta, \varphi) \cdot f^*(\theta, \varphi)$  (4.7) гл. 2, то знак амплитуды, а следовательно, и знак в выражении для амплитуды не существен. Поэтому, хотя потенциальная энергия электрона в некотором поле и потенциал этого поля отличаются знаком, назовем величину  $U(\vec{r})$  «эффективным потенциалом» электрона в поле атома. Таким образом, пренебрежение слагаемыми с  $m \neq 0$  в уравнениях (2) и (3) сводит задачу упругого рассеяния на многоэлектронной системе к более простой задаче рассеяния на потенциале.

Переход к задаче потенциального рассеяния можно сделать и без преобразования дифференциального уравнения к интегральному.

Действительно, подставим волновую функцию в виде (1) в уравнение Шредингера (4.8) гл. 2. Так как волновые числа рассеянного электрона связаны с уровнями энергии атома и полной энергией системы  $E$  законом сохранения

$$E = \varepsilon_0 + k_0^2 = \varepsilon_1 + k_1^2 = \dots = \varepsilon_m + k_m^2 = \dots,$$

то  $E$  можно внести под знак суммирования и для каждого слагаемого заменить на  $\varepsilon_m + k_m^2$ . Суммы

$$-\sum_m F_{m0}(\vec{r}) H(\xi) \varphi_m(\xi) \text{ и } \sum_m F_{m0}(\vec{r}) \varepsilon_m \varphi_m(\xi)$$

в левой части получившегося уравнения взаимно уничтожаются, так как атомные функции  $\varphi_m(\xi)$  для каждого  $m$  удовлетворяют уравнению Шредингера (4.2) гл. 2. Над обеими частями уравнения

$$\nabla^2 \sum_m F_m(\vec{r}) \varphi_m(\xi) + \sum_m F_m(\vec{r}) k_m^2 \varphi_m(\xi) = U(\vec{r}, \xi) \sum_m F_m(\vec{r}) \varphi_m(\xi)$$

сделаем те же преобразования, которые проделывались при выводе интегрального уравнения. Умножим на функцию  $\varphi_j^*(\xi)$  и проинтегрируем по всему пространству  $\xi$ .

В итоге получаем систему дифференциальных уравнений, аналогичную системе интегральных уравнений (2)

$$(\nabla^2 + k_j^2) F_{j0}(\vec{r}) = \sum_m U_{jm}(\vec{r}) F_{m0}(\vec{r}). \quad (1.8)$$

Пренебрежение слагаемыми с  $m \neq 0$  приводит к уравнениям для перехода в  $j$ -тое состояние, аналогичным (4)

$$(\nabla^2 + k_j^2) F_{j0}(\vec{r}) = U_{j0}(\vec{r}) F_{00}(\vec{r}). \quad (1.9)$$

С использованием «эффективного потенциала» атома  $U(\vec{r})$  дифференциальное уравнение для волновой функции упругорассеянного электрона  $F_{00}(\vec{r}) = F(\vec{r})$  приобретает вид

$$(\nabla^2 + k_0^2) F(\vec{r}) = U(\vec{r}) F(\vec{r}). \quad (1.10)$$

## § 2. Рассеяние на атомах в первом борновском приближении для амплитуды

В настоящее время точность первого борновского приближения для упругого рассеяния на атомах во многих случаях неудовлетворительна. Однако в этом приближении можно сравнительно просто получить выражения для упругого и неупругого рассеяния и, следовательно, полную интенсивность рассеяния на атоме. На основании некоторых экспериментальных фактов и теоретических соображений считается, что первое борновское приближение дает большую точность для неупругого, чем для упругого рассеяния. Рассмотрим полное рассеяние на атоме в первом борновском приближении.

1. Общие соотношения для интенсивностей упругого и неупругого рассеяния на атомах в первом борновском приближении. Амплитуда рассеяния электрона на атоме с переходом атома из основного в  $j$ -тое состояние в первом борновском приближении имеет вид (4.19) — (4.20) гл. 2

$$f_{j0}^{\text{Bl}}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{i\vec{s}_0 \vec{r}} U_{j0}(\vec{r}) \vec{d}r. \quad (2.1.1)$$

В частном случае упругого рассеяния

$$f^{B1}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{4\pi} \int e^{i\vec{s}\vec{r}} U(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.1.2)$$

где

$$|s| = s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (2.1.3)$$

а  $U(\vec{r})$  — «эффективный потенциал» атома. Можно получить эти же выражения, воспользовавшись результатами предыдущего параграфа. В самом деле, подстановка плоской волны в правую часть выражения (1.5), полученного в пренебрежении поляризацей атома налетающим электроном, приводит к соотношениям (1) и (2). Вычисления по формуле (2) можно существенно упростить, если потенциал атома является (или предполагается) сферически симметричным  $U(\vec{r}) = U(r)$ . Тогда амплитуда рассеяния не зависит от угла  $\varphi$  и с использованием равенства

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} e^{i\vec{s}\vec{r}} \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{\sin sr}{sr} \quad (2.1.4)$$

(вычисление этого интеграла см. § 1, гл. 4) выражается однократным интегралом

$$f^{B1}(\theta) = f^{B1}(s) = -\int_0^{\infty} U(r) \frac{\sin sr}{sr} r^2 dr. \quad (2.1.5)$$

Из формулы (5) видно, что амплитуда упругого рассеяния в первом борновском приближении действительная величина. Угол рассеяния  $\theta$  и длина волны падающего потока электронов  $\lambda$  входят в формулу для амплитуды только в виде комбинации  $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ .

Дальнейшие упрощения при выводе интенсивности полного рассеяния на атоме приведут к тому, что и неупругое рассеяние будет зависеть от длины волны и угла рассеяния также только в виде их комбинации — переменной  $s$ . Первое борновское приближение в основном удовлетворительно описывает интенсивность рассеяния на атоме. В газовой электронографии экспериментальные функции интенсивности, полученные для разных углов рассеяния и при разных длинах волн, принято приводить к аргументу  $s$ .

При рассмотрении неупругого рассеяния в отличие от упругого необходимо знать волновые функции не только для основного, но и для возбужденных состояний атома. При этом оказывается, что амплитуды неупругого рассеяния весьма чувствительны к выбору атомных волновых функций. Интенсивность неупругого рас-

сеяния, соответствующая отдельному переходу, является, вообще говоря, немонотонной функцией угла рассеяния. Существует, однако, приближенный подход к вычислению полной интенсивности рассеяния, при котором не производится вычисление амплитуд неупругого рассеяния в различные состояния.

С использованием оператора

$$L_{0j} = -\frac{1}{4\pi} \cdot \frac{e^{ik_j r}}{r} \int e^{i s_{0j} \vec{r}} U(\vec{r}, \xi) d\vec{r} \quad (2.1.6)$$

полная интенсивность рассеяния в данном направлении, равная сумме интенсивностей для всех возможных переходов, имеет вид

$$I(\theta, \varphi) = \sum_{j=0}^N I_{0j} = I_0 \sum_{j=0}^N \frac{k_j}{k_0} \langle \varphi_0 | L_{0j}^* | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | L_{0j} | \varphi_0 \rangle. \quad (2.1.7)$$

Предположим, что энергия налетающих электронов достаточна для возбуждения всех уровней атома ( $N \rightarrow \infty$ ) и велика по сравнению с потерями энергии на возбуждение ( $k_j \approx k_0 = k$ ). Тогда, полагая  $L_{0j} \approx L_{00}$  (т. е.  $s_{0j} \approx s_{00} = s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ ) и используя свойство полноты системы волновых функций, которое в дираковских обозначениях записывается в виде

$$\sum_{j=0} |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j| = 1,$$

выражение (7) удается просуммировать

$$I(\theta, \varphi) = I_0 \langle \varphi_0 | L_{00}^* L_{00} | \varphi_0 \rangle. \quad (2.1.8)$$

Вследствие важности этого перехода повторим суммирование с использованием обычных обозначений.

Поскольку  $\varphi_j(s)$  — полная ортонормированная система функций, то  $\delta$ -функция Дирака (Матем. дополн., гл. III, § 4) может быть представлена в виде

$$\delta(\xi - \xi') = \sum_{j=0}^{\infty} \varphi_j^*(\xi') \varphi_j(\xi).$$

С использованием свойств  $\delta$ -функции имеем

$$\begin{aligned} & \sum_j \langle \varphi_0 | L_{00}^* | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | L_{00} | \varphi_0 \rangle = \\ & = \sum_j \int \varphi_0^*(\xi') L_{00}^* \varphi_j(\xi') d\xi' \int \varphi_j^*(\xi) L_{00} \varphi_0(\xi) d\xi. \end{aligned}$$

Изменим порядок суммирования и интегрирования

$$\begin{aligned} & \int \int \varphi_0^*(\xi') L_{00}^* L_{00} \left[ \sum_j \varphi_j^*(\xi') \varphi_j(\xi) \right] \varphi_0(\xi) d\xi d\xi' = \\ & = \int \int \varphi_0^*(\xi') L_{00}^* L_{00} \delta(\xi - \xi') \varphi_0(\xi) d\xi d\xi' = \\ & = \int \varphi_0^*(\xi) L_{00}^* L_{00} \varphi_0(\xi) d\xi = \langle \varphi_0 | L_{00}^* L_{00} | \varphi_0 \rangle. \end{aligned}$$

Интенсивность упругого рассеяния — первое слагаемое суммы (7) есть

$$I_{\text{упр}}(\theta, \varphi) = I_0 \langle \varphi_0 | L_{00}^* | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_0 | L_{00} | \varphi_0 \rangle. \quad (2.1.9)$$

По существу интенсивность упругого рассеяния получена при выводе формулы (4.7) гл. 2.

Преобразуем выражения (8) и (9). Чтобы вычислить оператор  $L_{00}$ , зададим потенциальную энергию  $U(\vec{r}, \xi)$  в явном виде

$$U(\vec{r}_s, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z) = -2 \left[ \frac{Z}{r_s} - \sum_{\nu=1}^Z \frac{1}{r_{\nu s}} \right].$$

Здесь  $\vec{r}_s$  — координата рассеянного электрона;

$\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z$  — координаты электронов атома (вместо  $\xi$ );

$r_{\nu s}$  — расстояние между  $\nu$ -тым электроном атома и налетающим электроном.

С использованием этого представления для  $U(\vec{r}, \xi)$  оператор  $L_{00}$  (6) приобретает вид

$$L_{00} = \frac{1}{2\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \left[ Z \int e^{i\vec{s}\vec{r}_s} \frac{d\vec{r}_s}{r_s} - \sum_{\nu=1}^Z \int e^{i\vec{s}\vec{r}_s} \frac{d\vec{r}_s}{r_{\nu s}} \right]. \quad (2.1.10)$$

Для того чтобы вычислить трехмерные интегралы в (10), введем так называемое соотношение Бете, которое состоит в следующем:

$$\int e^{i\vec{s}\vec{r}} \frac{d\vec{r}}{r} = \frac{4\pi}{s^2}. \quad (2.1.11)$$

Чтобы доказать это соотношение, мы рассмотрим сначала несколько более общий интеграл

$$I_\beta = \int e^{i\vec{s}\vec{r} - \beta r} \frac{d\vec{r}}{r}, \quad \text{где } \beta > 0.$$

Переходя к сферической системе координат, получим

$$I_{\beta} = \int_0^{\infty} r e^{-\beta r} \left[ \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} e^{i s r \cos \theta} \sin \theta d\theta \right] dr.$$

Интеграл в квадратных скобках равен

$$4\pi \frac{\sin sr}{sr} \quad (\text{см ур. 4}).$$

Итак,

$$I_{\beta} = \frac{4\pi}{s^2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\beta}{s}(sr)} \sin(sr) d(sr).$$

Учитывая, что интеграл

$$I_1 = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x} \sin x dx = \frac{1}{1 + \alpha^2},$$

получим

$$I_{\beta} = \frac{4\pi}{s^2} \frac{1}{1 + \frac{\beta^2}{s^2}}.$$

Взяв пределы левой и правой части последнего равенства при  $\beta=0$  и  $s \neq 0$ , получим доказываемое равенство (11).

Первый интеграл в выражении для оператора  $L_{00}$  (10) вычленяется непосредственно по соотношению Бете, а второй интеграл предварительно преобразуется заменой  $\vec{r}_s = \vec{r}_v + \vec{r}_{vs}$ .

Итак,

$$L_{00} = \frac{2}{s^2} \frac{e^{ikr}}{r} \left[ Z - \sum_{\nu=1}^Z e^{i \vec{s} \vec{r}_{\nu}} \right]. \quad (2.1.12)$$

Теперь подставим  $L_{00} L_{00}^*$  в выражение для полной интенсивности (8)

$$I_s(\theta, \varphi) = I_e \langle \varphi_0 | Z^2 - Z \sum_{\nu=1}^Z e^{i \vec{s} \vec{r}_{\nu}} - Z \sum_{\nu=1}^Z e^{-i \vec{s} \vec{r}_{\nu}} + \sum_{\nu=1}^Z \sum_{\mu=1}^Z e^{i \vec{s} \vec{r}_{\mu\nu}} | \varphi_0 \rangle, \quad (2.1.13)$$

где 
$$I_e = I_0 \left( \frac{2}{r s^2} \right)^2.$$

Обозначим 
$$F(\theta, \varphi) = \sum_{\nu=1}^Z \int |\varphi_0|^2 e^{i \vec{s} \vec{r}_{\nu}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_Z. \quad (2.1.14)$$

Учитывая, что дираковское обозначение вида  $\langle \varphi |$  оператор  $|\varphi \rangle$  есть по существу интеграл, и пользуясь свойствами ортонормиру-

емости волновых функций, получим для полной интенсивности

$$I(\theta, \varphi) = I_e \left[ Z^2 - ZF^* - ZF + \sum_{\nu=1}^Z \sum_{\mu=1}^Z \int e^{i \vec{s} \cdot \vec{r}_{\nu\mu}} |\varphi_0|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_Z \right]. \quad (2.1.15)$$

Функция  $F$  была известна в физике задолго до появления газовой электронографии. Она используется в теории рассеяния рентгеновских лучей на атомах и называется форм-фактором атомного рассеяния рентгеновских лучей. Форм-фактор атомного рассеяния можно также выразить через плотность распределения зарядов электронов в атоме  $\rho(\vec{r})$ . При этом нужно исходить из определения  $\rho(\vec{r})$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\nu=1}^Z \rho_{\nu}(\vec{r}), \quad (2.1.16)$$

где

$$\rho_{\nu}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}_{\nu}) = \int |\varphi_0|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{\nu-1} d\vec{r}_{\nu+1} \dots d\vec{r}_Z.$$

Тогда

$$F(\theta, \varphi) = \sum_{\nu=1}^Z \int e^{i \vec{s} \cdot \vec{r}_{\nu}} \rho(\vec{r}_{\nu}) d\vec{r}_{\nu} = \int e^{i \vec{s} \cdot \vec{r}} \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.1.17)$$

Величина  $F(\theta, \varphi)$  пропорциональна сумме амплитуд рассеяния каждым электроном, движущимся в объеме всего атома. Поэтому мы можем заменить эту сумму на амплитуду рассеяния полем электронов атома, выраженным через электронную плотность атома  $\rho(\vec{r})$ .

Если потенциал атома и плотность распределения зарядов в нем считаются сферически-симметричными, то (17) перепишем в виде

$$F(s) = 4\pi \int_0^{\infty} \rho(r) \frac{\sin sr}{sr} r^2 dr = \int_0^{\infty} D(r) \frac{\sin sr}{sr} dr, \quad (2.1.18)$$

где  $D(r)$  — функция радиального распределения электронов относительно ядра.

Если проделать аналогичное усреднение последнего члена в (15), то он перейдет в

$$Z + \int_0^{\infty} P(r) \frac{\sin sr}{sr} dr,$$



где  $P(r)$  — электрон-электронная функция распределения, определяемая выражением

$$P(r) = \sum_{\mu \neq \nu}^Z \sum_{\nu}^Z P_{\mu\nu}(\vec{r}) = \sum_{\mu}^Z \sum_{\nu}^Z P_{\mu\nu}(\vec{r}) - Z.$$

Подробное обсуждение и сравнение с экспериментом выражения для полной интенсивности рассеяния на атомах

$$I(s) = I_e \left[ Z^2 + Z - 2Z \int_0^{\infty} D(r) \frac{\sin sr}{sr} dr + \int_0^{\infty} P(r) \frac{\sin sr}{sr} dr \right] \quad (2.1.19)$$

дается, в частности, в работах Бартелла. Совершенно аналогично тому, как мы преобразовали выражение для полной интенсивности из (8) в (19), можно преобразовать выражение (9) для упругого рассеяния

$$\begin{aligned} I_{\text{упр}}(\theta, \varphi) &= I_0 \langle \varphi_0 \left| \frac{2}{s^2} \frac{e^{ikr}}{r} \left[ Z - \sum_{\nu=1}^Z e^{i\vec{s}\vec{r}_{\nu}} \right] \right| \varphi_0 \rangle \times \\ &\times \langle \varphi_0 \left| \frac{2}{s^2} \cdot \frac{e^{-ikr}}{r} \left[ Z - \sum_{\nu=1}^Z e^{i\vec{s}\vec{r}_{\nu}} \right] \right| \varphi_0 \rangle = \\ &= I_0 \frac{4}{s^4 r^2} [Z - F(\theta, \varphi)] [Z - F^*(\theta, \varphi)]. \end{aligned}$$

Для сферического потенциала атома  $F^*(s) = F(s)$ , т. е. форм-фактор действительная функция (18). Следовательно,

$$I_{\text{упр}}(s) = I_e [Z - F(s)]^2. \quad (2.1.20)$$

Выражение для полной интенсивности рассеяния на атомах целесообразно преобразовывать так, чтобы упругое рассеяние входило в него отдельными слагаемыми. Для этого прибавим и вычтем в квадратных скобках выражения (15)  $F^2(s)$ . Тогда для сферически симметричного атома получим

$$I(s) = I_e [|Z - F(s)|^2 + S(s)], \quad (2.1.21)$$

где  $S(s)$  — так называемый фактор неупругого рассеяния для рентгеновских лучей. Фактор  $S(s)$  впервые был введен в теории рассеяния рентгеновского излучения

$$S(s) = \sum_{\nu=1}^Z \sum_{\mu=1}^Z \int |\varphi_0|^2 \frac{\sin s'_{\nu\mu}}{s'_{\nu\mu}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_Z - F^2(s). \quad (2.1.22)$$

Интересно исследовать, каковы пределы функций  $F(s)$  и  $S(s)$  при  $s \rightarrow \infty$ . В формуле (18) под знаком интеграла стоит произведение

гладкой функции  $D(r)$  на быстро осциллирующую знакопеременную функцию  $\frac{\sin sr}{sr}$ . При этом условии  $F(s) \rightarrow 0$ . Для  $S(s)$  в случае  $\nu \neq \mu$  ситуация аналогична, но при  $\nu = \mu$   $r \rightarrow 0$ , предел  $\frac{\sin sr}{sr}$  равен 1 и, следовательно, при  $s \rightarrow \infty$   $S(s) \rightarrow Z$ .

2. **Метод Гайзенберга** вычисления фактора неупругого рассеяния  $S(s)$ . **Формула Титца**. Естественно, что расчет функции неупругого рассеяния непосредственно по формуле (22) затруднителен даже с использованием новейших вычислительных машин. Однако еще в 1931 г. Гайзенбергом была дана формула для  $S(s)$  в рамках статистической теории атома Томаса—Ферми. Эта формула часто используется и в настоящее время

$$S(s) = Z \left\{ 1 - \int_0^{x_0} \left[ \left( \frac{\varphi_0(x)}{x} \right)^{\frac{1}{2}} - V \right]^2 \left[ \left( \frac{\varphi_0(x)}{x} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} V \right] x^2 dx \right\}. \quad (2.2.1)$$

Здесь  $V = 0,176 \frac{s}{Z^{\frac{2}{3}}}$ ;

$\varphi_0(x)$  — универсальная функция Томаса—Ферми для нейтрального атома, удовлетворяющая дифференциальному уравнению

$$x^{\frac{1}{2}} \varphi_0''(x) = \varphi_0^{\frac{3}{2}}(x) \quad (2.2.2)$$

с граничными условиями

$$\left. \begin{aligned} \varphi(0) &= 1 & \varphi(\infty) &= 0 \\ \varphi'(0) &= \text{const} & \varphi'(\infty) &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (2.2.3)$$

$x_0$  является корнем уравнения

$$\frac{1}{x_0} \varphi_0^2(x_0) = V. \quad (2.2.4)$$

В электронографии часто используется таблица величин  $\frac{S(s)}{Z}$  как функция аргумента  $V$ , вычисленная Бевилогуа. Удобная приближенная формула для расчета функции неупругого рассеяния  $S(s)$  дана Титцем. С помощью соотношений (2—4) он преобразует (1) к виду

$$S(s) = Z \left[ \varphi_0(x_0) - x_0 \varphi_0'(x_0) - \frac{1}{6} (Vx_0)^3 + \frac{3}{2} V \int_0^{x_0} x_0 \varphi_0(x) dx \right]. \quad (2.2.5)$$

Чтобы выполнить интегрирование аналитически, используем приближенное представление функции Томаса—Ферми

$$\varphi_0(x) = \frac{1}{(1 + bx)^2}, \quad \text{где } b = \left(\frac{\pi}{8}\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (2.2.6)$$

После интегрирования уравнение (5) переходит в выражение

$$S(s) = Z \left[ \frac{1 + 3bx_0}{(1 + 3bx_0)^3} + \frac{3V}{2b^2} \ln(1 + bx_0) - \frac{3x_0V}{2b(1 + bx_0)} - \frac{1}{6} (Vx_0)^3 \right], \quad (2.2.7)$$

где  $x_0$  находится из (4) после подстановки в него приближенного выражения (6)

3. Аддитивность амплитуды рассеяния в первом борновском приближении относительно потенциала. Расчетные формулы для атомных амплитуд рассеяния. Выражение (2.1.2) для амплитуды упругого рассеяния линейно относительно потенциала  $U(\vec{r})$ . Отсюда следует, что в первом борновском приближении амплитуда рассеяния на потенциале, представляющем сумму нескольких потенциалов, будет равна сумме амплитуд рассеяния на каждом из потенциалов. Это свойство первого борновского приближения позволяет использовать для расчета амплитуды упругого рассеяния аппроксимацию потенциалов суперпозицией простых потенциалов, для которых интегралы в (2.1.2) и (2.1.5) берутся аналитически. Так, Бонэмом использовалась следующая аппроксимация сферически симметричных потенциалов атомов:

$$U(r) = 2 \left[ \sum_i a\gamma_i \frac{e^{-a\gamma_i r}}{r} + \sum_j b\gamma_j e^{-b\gamma_j r} \right]. \quad (2.3.1)$$

Подставим в формулу (2.1.5) для амплитуды упругого рассеяния член вида  $\frac{e^{-\lambda r}}{r}$ , так называемый потенциал Юкавы. Тогда вычисление  $f(s)$  сведется к интегралу вида  $I_1$ , который нам встречался при выводе формулы Бете (2.1.11). Если подставить в эту формулу экспоненциальный потенциал  $e^{-\lambda r}$ , то решение выразится через интеграл

$$I_2 = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x} x \sin x \, dx = \frac{2\alpha}{(1 + \alpha^2)^2}.$$

Интеграл  $I_2$  следует из интеграла  $I_1$ , если дифференцировать его по параметру  $\alpha$ , так как

$$I_2 = -\frac{\partial I_1}{\partial \alpha}.$$

Таким образом, для потенциала вида (1)

$$f(s) = 2 \left[ \sum_i \frac{a\gamma_i}{a\lambda_i^2 + s^2} + 2 \sum_j \frac{b\gamma_j b\lambda_j}{(b\lambda_j^2 + s^2)^2} \right]. \quad (2.3.2)$$

Стрендом и Бонэмом вычислены параметры  $\gamma$  и  $\lambda$  на основе аппроксимации формулой (1) потенциалов, полученных в приближении Хартри—Фока для атомов периодической системы с атомным номером  $Z \leq 36$ . Этими же авторами произведена аппроксимация потенциалов Томаса—Ферми для всех атомов периодической системы потенциалами Юкавы (первая сумма в уравнении (2)). В последнем случае получена простая аналитическая зависимость параметров  $\gamma$  и  $\lambda$  от атомного номера.

Наконец, рассмотрим еще одно представление потенциала атома, интересное при рассмотрении первого борновского приближения. Представим потенциал атома как суперпозицию кулоновского потенциала ядра и потенциала создаваемого электронами оболочки

$$U(\vec{r}) = -\frac{2Z}{r} + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = U_c - U_e. \quad (2.3.3)$$

Амплитуду рассеяния, соответствующую кулоновскому потенциалу, можно получить из формулы вида (2), устремляя к нулю параметр  $\lambda$

$$f_c(s) = \frac{2Z}{s^2}. \quad (2.3.4)$$

Таким образом, получена классическая формула Резерфорда. Чтобы получить выражение для амплитуды рассеяния электронами атома, используют уравнение Пуассона, связывающее потенциал и плотность распределения электронов атома

$$\nabla^2 U_e(\vec{r}) = -8\pi\rho(\vec{r}). \quad (2.3.5)$$

Заметим, что формула (2.1.2), связывающая потенциал с амплитудой рассеяния, есть не что иное, как преобразование Фурье (этим фактом объясняется широкое использование преобразования Фурье в газовой электрографии). В таком случае справедлива и обратная формула

$$U_e(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int e^{-i\vec{s}\vec{r}} f_e(\vec{s}) d\vec{s}. \quad (2.3.6)$$

Подставляя (6) в уравнение Пуассона и учитывая, что согласно (2.1.17)

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i\vec{s}\vec{r}} F(\vec{s}) d\vec{s},$$

получим

$$f_e(\vec{s}) = -\frac{2}{s^2} F(\vec{s}).$$

Полную амплитуду упругого рассеяния на сферическом атоме можно записать, объединяя амплитуды кулоновского и электронного рассеяния

$$f(s) = \frac{2}{s^2} [Z - F(s)]. \quad (2.3.7)$$

Следует еще раз подчеркнуть, что деление упругого рассеяния атомом на «ядерное» и «электронное», которое можно видеть из формулы (7), справедливо только в рамках первого борновского приближения, где аддитивные потенциалы дают аддитивные амплитуды.

Выражение (7) для борновской амплитуды упругого рассеяния соответствует выражению для интенсивности упругого рассеяния (2.1.20). Соотношение (7) позволяет использовать в электронографическом исследовании таблицы значений атомных факторов рентгеновского рассеяния. Сопоставление выражений (2.1.21) и (7) показывает, что полную интенсивность рассеяния на атоме можно записать также в виде

$$I(\theta) = \frac{I_0}{r^2} \left[ f^2(s) + \frac{4}{s^4} S(s) \right]. \quad (2.3.8)$$

Итак, в настоящем разделе мы вывели различные уравнения в первом борновском приближении для рассеяния электронов на атомах. Борновское приближение должно лучше выполняться, когда потенциал в некотором смысле «слабый» для потока электронов заданной энергии. В частности, оно более удовлетворительно для электронов с энергией, например, 100 кэ по сравнению с электронами энергии 10 кэ. В последнее время в работах Бонэма даны некоторые уточнения изложенной выше теории, в частности, учет эффекта обмена электронов, связанный с неразличимостью падающего электрона и электронов атома; учет поляризации атома налетающим электроном; несколько более точное суммирование при расчете функции неупругого рассеяния  $S(s)$  и т. д.

### § 3. Метод парциальных волн для атомов

Использование ряда борновских приближений в принципе дает возможность получения атомных амплитуд упругого рассеяния с требуемой точностью. Однако аналитические формулы для приближений выше второго борновского слишком сложны для практического использования, а точность второго борновского приближения недостаточна. В настоящее время наиболее точные значе-

ния атомных амплитуд упругого рассеяния рассчитываются методом парциальных волн.

В методе парциальных волн трехмерное волновое уравнение сводится к «парциальным» (буквально — «отдельным») одномерным уравнениям для каждого значения азимутального квантового числа  $l$ . Чтобы получить такое разделение переменных, необходимо считать потенциал атома в молекуле сферически симметричным.

**1. Основные уравнения метода парциальных волн.** Вернемся к рассмотрению уравнения Шредингера, описывающего упругое рассеяние потока электронов на атоме (1.9) гл. 3. Перейдем к общепринятым обозначениям для волновой функции рассеянного электрона, называя ее  $\Psi(\vec{r})$  вместо  $F(\vec{r})$ , и будем считать, что эффективный потенциал является сферически симметричным

$$U(\vec{r}) = U(r).$$

Тогда уравнение Шредингера можно переписать в виде

$$(\nabla^2 + k^2) \Psi(\vec{r}) = U(r) \Psi(\vec{r}). \quad (3.1.1)$$

Аналогично рассмотрению движения в центрально-симметричном поле будем искать волновую функцию для данного волнового числа  $k$  (для заданного ускоряющего напряжения падающих электронов) в сферической системе координат в виде

$$\Psi_k(r, \theta, \varphi) = \sum_l \sum_m C_{lm} R_{kl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (3.1.2)$$

Записывая оператор  $\nabla^2$  в сферической системе координат и подставляя выражение (2) в уравнение Шредингера (1), получим дифференциальные уравнения для угловой и радиальной части волновой функции

$$\left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + l(l+1) \right] Y_{lm}(\theta, \varphi) = 0, \quad (3.1.3)$$

$$\left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_{lm}}{dr} \right) + k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{kl} = 0, \quad (3.1.4)$$

$$m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$$

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

Функции  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  являются сферическими функциями (Матем. дополн., гл. IV, § 1). При рассмотрении рассеяния нас интересует такое решение уравнения Шредингера, асимптотическая форма которого должна удовлетворять принципу излучения, т. е. должна являться суперпозицией плоской и сферической волн. Такое решение обладает аксиальной симметрией относительно оси  $z$  и поэтому не зависит от угла  $\varphi$ . Частное решение, не зависящее от  $\varphi$ , полу-

чится из уравнения (2), если отбросить все члены суммы с  $m \neq 0$ . При  $m=0$  сферические функции превращаются с точностью до коэффициента в полиномы Лежандра  $P_l(\cos\theta)$  (Матем. дополн., гл. III, § 2). Поэтому искомую волновую функцию можно представить в виде

$$\Psi_k(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l R_{kl}(r) P_l(\cos \theta). \quad (3.1.5)$$

Уравнение (4) для радиальной части волновой функции в общем случае не решается аналитически. Подстановкой  $R_{kl}(r) = \frac{u_l(r)}{r}$  приведем его к виду

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l(r) = 0. \quad (3.1.6)$$

Уравнение (6) решают численно для каждого  $l$ . Аналогично случаю атома водорода в квантовой химии, состояния с нулевым орбитальным моментом  $l=0$  называются  $s$ -состояниями, состояния с  $l=1$  —  $p$ -состояниями и т. д.

Волновая функция  $R_l(r)$  должна быть конечной во всем пространстве, доступном для движущейся частицы, в том числе и при  $r=0$ . Чтобы  $R_l(0)$  была конечной, достаточно потребовать, чтобы  $u_l(0) = 0$ .

Выясним хотя бы качественно некоторые свойства функции  $u_l(r)$ . Прежде всего определим ее поведение вблизи начала координат. При этом будем считать, что потенциал при  $r \rightarrow 0$  убывает не слишком быстро.

$$\lim_{r \rightarrow 0} U(r) r^2 = 0.$$

Это условие выполняется, в частности, для потенциала вида (2.3.1) гл. 3, состоящего из линейной комбинации экспоненциальных функций и потенциалов Юкавы. Будем искать решение  $R_l(r)$  вблизи начала координат в виде

$$R_l(r) = \text{const } r^n. \quad (3.1.8)$$

Умножив уравнение (4) на  $r^2$  и перейдя к  $r \rightarrow 0$  с учетом (7), получим уравнение

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_l}{dr} \right) - l(l+1) R_l = 0.$$

При подстановке в него функции  $R_l(r)$  в виде выражения (8) дает условие

$$n(n+1) = l(l+1),$$

откуда  $n=l$  или  $n=-(l+1)$ . Решение  $\text{const}/r^{l+1}$  обращается в бесконечность при  $r=0$  и не удовлетворяет условию конечности

волновой функции. Остается решение  $R_l = \text{const } r^l$  и, следовательно,  $u_l(r) = \text{const } r^{l+1}$ . Таким образом, радиальная волновая функция тем быстрее обращается в нуль в начале координат, чем больше квантовое число  $l$ .

Еще один способ получить некоторое представление о решении  $u_l(r)$  уравнения (6) — это рассмотреть его решение для потенциала, равного нулю,  $U(r) \equiv 0$ .

Тогда, например, для  $l=0$  уравнение (6) сведется к уравнению

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + k^2 \right) u_0^0(r) = 0,$$

откуда

$$u_0^0(r) = A \sin kr + B \cos kr.$$

Здесь нижний индекс 0 обозначает, что  $l=0$ , а верхний индекс 0 здесь и ниже будет обозначать, что потенциал тождественно равен нулю. С учетом граничного условия  $u_0^0(0) = 0$  получим, что  $u_0^0(r) = A \sin kr$ , т. е. решение в этом частном случае имеет синусоидальный характер.

Для произвольного  $l$  преобразуем уравнение (6) подстановкой  $\rho = kr$

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} + 1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - U(\rho) \right] u_l(\rho) = 0. \quad (3.1.9)$$

Независимыми решениями этого уравнения для потенциала тождественно равного нулю  $U(\rho) \equiv 0$  являются так называемые сферические функции Бесселя и Неймана  $j_l(\rho)$  и  $n_l(\rho)$ , определяемые через функции Бесселя полуцелого порядка (Матем. дополн., гл. III, § 3 и гл. IV, § 1).

$$j_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi\rho}{2}} J_{l+\frac{1}{2}}(\rho), \quad (3.1.10)$$

$$n_l(\rho) = (-1)^{l+1} \sqrt{\frac{\pi\rho}{2}} J_{-l-\frac{1}{2}}(\rho).$$

С учетом свойств функции Бесселя легко показать, что функции  $j_l(\rho)$  и  $n_l(\rho)$  выражаются через тригонометрические и степенные функции, например:

$$\left. \begin{aligned} j_0(\rho) &= \sin \rho & n_0(\rho) &= -\cos \rho \\ j_1(\rho) &= \frac{1}{\rho} \sin \rho - \cos \rho & n_1(\rho) &= -\frac{1}{\rho} \cos \rho - \sin \rho \end{aligned} \right\} \quad (3.1.11)$$



Зная асимптотическое поведение Бесселевых функций при  $\rho \rightarrow 0$  и  $\rho \rightarrow \infty$ , легко также получить асимптотический вид сферических функций Бесселя и Неймана

$$j_l(\rho) = \begin{cases} \sin\left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right) & \text{при } \rho \rightarrow \infty, \\ \frac{\rho^{l+1}}{(2l+1)!!} & \text{при } \rho \rightarrow 0, \end{cases} \quad (3.1.12)$$

$$n_l(\rho) = \begin{cases} -\cos\left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right) & \text{при } \rho \rightarrow \infty, \\ -\frac{(2l+1)!!}{\rho^l} & \text{при } \rho \rightarrow 0. \end{cases} \quad (3.1.13)$$

Из условий конечности волновой функции при  $r=0$  и вида функции  $n_l(\rho)$  при  $r \rightarrow 0$  следует, что решением уравнения (6) для свободного движения электрона ( $U(r) \equiv 0$ ) будут только функции  $j_l(\rho)$ , т. е.

$$u_l^0(r) = j_l(kr), \quad (3.1.14)$$

а асимптотическое решение для  $U(r) \equiv 0$  с учетом (12) имеет вид

$$u_l^{0(a)}(r) = \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right). \quad (3.1.15)$$

Подставив теперь в (5) соотношение (14), получим общее решение уравнения Шредингера (1) для случая, когда потенциал  $U(r) \equiv 0$

$$\Psi_k(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l \frac{j_l(kr)}{r} P_l(\cos \theta). \quad (3.1.16)$$

Однако если  $U(r) \equiv 0$ , то имеем исходный поток электронов, который не претерпевает рассеяния и описывается плоской волной  $e^{ikz} = e^{ikr \cos \theta}$ .

Следовательно, выражение (16) при определенном виде коэффициентов  $C_l$  является лишь другим представлением плоской волны (Матем. дополн., гл. IV, ур. 1.13)

$$e^{ikz} = \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta). \quad (3.1.17)$$

Итак, мы имеем набор аналитических решений парциальных уравнений (9) или (6) и решение трехмерного уравнения Шредингера

(17) для случая, когда потенциал  $U(r) \equiv 0$ . Теперь найдем решение уравнения Шредингера для  $U(r) \neq 0$  в виде комбинации решений для нулевого потенциала.

Предположим, что решение уравнения (6) имеет вид

$$u_l(r) = a_l j_l(kr) + b_l n_l(kr). \quad (3.1.18)$$

Сравнивать решение (18) с решением в случае отсутствия потенциала удобнее, если вместо величин  $a_l$  и  $b_l$  ввести связанную с ними величину  $\delta_l = -\operatorname{arctg} \frac{b_l}{a_l}$ .

Тогда

$$u_l(r) = A_l [\cos \delta_l j_l(kr) - \sin \delta_l n_l(kr)], \quad (3.1.19)$$

где  $A_l = \frac{a_l}{\cos \delta_l}$ .

Используя теперь асимптотические значения сферических функций при  $r \rightarrow \infty$  (12) и (13), получим асимптотическое выражение для решения уравнения (6)

$$\begin{aligned} u_l^{(a)}(r) &= A_l \left[ \cos \delta_l \sin \left( kr - \frac{l\pi}{2} \right) + \sin \delta_l \cos \left( kr - \frac{l\pi}{2} \right) \right] = \\ &= A_l \sin \left( kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right). \end{aligned} \quad (3.1.20)$$

Сравнивая это выражение с асимптотическим видом решения для случая  $U(r) \equiv 0$  (15), видим, что для нулевого потенциала  $\delta_l = 0$ . Таким образом, величина  $\delta_l$ , называемая **парциальным фазовым сдвигом**, характеризует сдвиг фазы функции (20), являющейся решением парциального уравнения по отношению к решению для случая, когда потенциал отсутствует. Очевидно, что полный набор  $\delta_l$  для  $l=1, 2, \dots$  содержит всю информацию о рассеивающем потенциале. В частности, можно показать, что для притягивающего потенциала все  $\delta_l > 0$ , а для отталкивающего  $\delta_l < 0$ .

Формулировка принципа излучения для рассматриваемого случая имеет вид

$$\Psi^{(a)} = e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (3.1.21)$$

Наша задача получить выражение  $f(\theta)$  через величину  $\delta_l$ . Подставляя в выражение (5) для общего решения уравнения Шредингера асимптотическое выражение  $u_l^{(a)}(r)$  (20) и полагая коэффициенты нормировки  $A_l = 1$ , получим

$$\Psi^{(a)} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{C_l}{r} \sin \left( kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right) P_l(\cos \theta). \quad (3.1.22)$$

Выражение для плоской волны (17) также перепишем в асимптотической форме с учетом асимптотического вида  $j_l(kr)$  (12)

$$e^{ikz} = \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) P_l(\cos\theta). \quad (3.1.23)$$

Выражения (22) и (23) подставим в формулу принципа излучения (21). Сделав эту подстановку, учтем тот факт, что амплитуда  $f(\theta)$  не может содержать в качестве множителя сходящуюся волну  $\frac{e^{-ikr}}{r}$ , так как в этом случае не выполнялся бы принцип излучения. Заменяя синусы экспонентами по известной формуле

$$\sin x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$$

и сравнивая члены перед расходящейся волной, найдем коэффициенты  $C_l$

$$C_l = \frac{(2l+1) i^l}{k} e^{i\delta_l}.$$

Если использовать эти коэффициенты и равенство  $i^l = e^{\frac{ik\pi}{2}}$ , то при сравнении членов с расходящейся волной, получим искомые выражения для амплитуды рассеяния через парциальные фазовые сдвиги

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [e^{2i\delta_l} - 1] P_l(\cos\theta). \quad (3.1.24)$$

Уравнение (24) выведено Факсеном—Хольцсмарком (1927 г.) и является основной формулой метода парциальных волн. Оно дает возможность, зная решения радиальных уравнений Шредингера (6) в форме (20), вычислять амплитуду рассеяния на атоме. Из соотношения (24) видно, что амплитуда атомного рассеяния  $f(\theta)$  является, вообще говоря, комплексной величиной. Ее действительную и мнимую части можно записать в виде

$$f(\theta) = \text{Re } f(\theta) + i \text{Im } f(\theta),$$

$$\text{Re } f(\theta) = \frac{1}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin \delta_l P_l(\cos\theta), \quad (3.1.24')$$

$$\text{Im } f(\theta) = \frac{1}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (1 - \cos 2\delta_l) P_l(\cos\theta).$$

Часто удобно использовать запись

$$f(\theta) = |f(\theta)| e^{i\eta(\theta)}, \quad (3.1.25)$$

где  $|f(\theta)|$  — модуль амплитуды упругого рассеяния,  
 $\eta$  — фаза амплитуды упругого рассеяния.  
 Из (24') и (25) следует

$$|f(\theta)| = \sqrt{[\operatorname{Re} f(\theta)]^2 + [\operatorname{Im} f(\theta)]^2}$$

$$\eta(\theta) = \operatorname{arctg} \frac{\operatorname{Im} f(\theta)}{\operatorname{Re} f(\theta)}.$$

Проводя параллель с классической механикой, можно показать, что рассеяние  $l$ -го порядка соответствует электронам, проходящим от центра рассеяния в основном на расстояниях, пропорциональных величине квантового числа  $l$ . Можно также показать, что если энергия электронов мала, то в сумме (24) будут существенны только первые несколько членов, а с ростом ускоряющего напряжения число значимых членов в сумме растет. В газовой электронографии при ускоряющих напряжениях 40—80 кВ приходится вычислять 120—150 парциальных фазовых сдвигов.

Вычисление парциальных фазовых сдвигов  $\delta_l$  на основе точных значений  $|f(\theta)|$  и  $\eta(\theta)$  является основной трудностью в расчетах атомных амплитуд. Дальнейшие пункты 2—5 посвящены различным по трудности и точности способам вычисления  $\delta_l$ , которые используются в настоящее время в электронографии. Программы для расчета  $|f(\theta)|$  и  $\eta(\theta)$ , как правило, вычисляют первые парциальные сдвиги  $l=0 \div 5$  одним из численных методов (метод фаз-амплитуд, метод фазовых функций). Когда расчеты по точному методу начинают совпадать с расчетами по приближенному методу ВКБ, в программах используют этот метод. При больших  $l$ , когда  $\delta_l$ , вычисленные методом ВКБ, начинают совпадать с  $\delta_l$ , вычисленными в борновском приближении для фаз, используется метод борновского приближения для фаз.

**2. Первое борновское приближение для парциальных фазовых сдвигов.** Его сравнение с первым борновским приближением для амплитуды. Простым, но недостаточно точным для многих приложений методом является первое борновское приближение для парциальных фаз.

Чтобы получить формулу для  $\delta_l$  в этом приближении, запишем два уравнения Шредингера для радиальной функции: одно, совпадающее с уравнением (3.1.6), а другое — уравнение Шредингера для потенциала, равного нулю

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l(r) = 0,$$

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l^0(r) = 0.$$

Первое из этих уравнений умножим на решение  $u_l^0(r)$  второго урав-

нения, а второе умножим на решение первого уравнения  $u_l(r)$ . Вычтем одно из другого и проинтегрируем от 0 до  $r$

$$\int_0^r \left( u_l^0 \frac{d^2 u_l}{dr^2} - u_l \frac{d^2 u_l^0}{dr^2} \right) dr = \int_0^r U(r) u_l(r) u_l^0(r) dr.$$

С учетом граничных условий для уравнений Шредингера  $u_l(0) = u_l^0(0) = 0$  интеграл слева можно взять по частям

$$\left( u_l^0 \frac{du_l}{dr} \right)_r - \left( u_l \frac{du_l^0}{dr} \right)_r = \int_0^r U(r) u_l^0(r) u_l(r) dr. \quad (3.2.1)$$

Эта формула является точной. Если устремить  $r$  к  $\infty$ , то левую часть выражения (1) можно еще упростить, не уменьшая его точности. Для этого функции  $u_l(r)$  и  $u_l^0(r)$  в левой части заменим их асимптотическими формулами 3.1.15, 3.1.20. Тогда после простых тригонометрических преобразований получим

$$\sin \delta_l = -\frac{1}{k} \int_0^\infty U(r) u_l(r) u_l^0(r) dr. \quad (3.2.2)$$

Однако полученное выражение не позволяет вычислить величину  $\delta_l$ , так как волновая функция  $u_l(r)$  в правой части неизвестна. Если сделать допущение, что потенциал  $U(r)$  мал в том смысле, что точное решение  $u_l(r)$  не очень сильно отличается от решения для нулевого потенциала  $u_l^0$ , то под знаком интеграла можно заменить неизвестную функцию  $u_l(r)$  на  $u_l^0(r)$  (3.1.14). Полагая  $\delta_l$  малой величиной,  $\sin \delta_l \approx \delta_l$ , имеем окончательно

$$\delta_l \approx \delta_l^B = -\frac{1}{k} \int_0^\infty U(r) j_l^2(kr) dr = -\frac{\pi}{2} \int_0^\infty U(r) J_{l+\frac{1}{2}}^2(kr) r dr. \quad (3.2.3)$$

Формула (3) позволяет между прочим выяснить связь между видом потенциала и знаком  $\delta_l$ .

Однако, прежде чем это сделать, необходимо уточнить применявшуюся выше и используемую в большинстве работ терминологию, касающуюся понятий «потенциал» и «потенциальная энергия». Так как заряд ядра атома экранируется всей электронной оболочкой атома, которая в принципе простирается на все пространство, то на любом конечном расстоянии от ядра потенциал атома положителен. Следовательно, налетающий электрон будет испытывать притяжение в сторону ядра, а потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром — отрицательна.

Хотя величина  $U(r)$  в электронографической литературе называется «потенциалом», но тем не менее она есть потенциальная

энергия взаимодействия электрона с атомом, т. е. во всяком случае отличается от потенциала атома своим знаком. Таким образом,  $U(r)$  для нейтральных атомов — величина отрицательная. Тогда согласно формуле (3) парциальные фазовые сдвиги атомов должны быть положительными величинами.

Формула (3) позволяет установить связь между методом парциальных волн и первым борновским приближением для амплитуд рассеяния (2.1.5) гл. 3. В общем выражении метода парциальных волн для амплитуды (3.1.24) разложим экспоненту в степенной ряд

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (\delta_l + i\delta_l^2 - \dots) P_l(\cos \theta). \quad (3.2.4)$$

Вместо точных  $\delta_l$  используем рассчитанные в борновском приближении для фаз (3), тогда первый член этого разложения будет равен

$$-\frac{1}{k^2} \int_0^{\infty} U(r) \left[ \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l^2(kr) P_l(\cos \theta) \right] dr. \quad (3.2.5)$$

С учетом часто встречающегося в теории рассеяния точного математического соотношения

$$\frac{\sin sr}{sr} = \frac{1}{k^2 r^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l^2(kr) P_l(\cos \theta) \quad (3.2.6)$$

можно убедиться, что выражение (5) совпадает с первым борновским приближением для амплитуды рассеяния

$$f^B(\theta) = - \int U(r) \frac{\sin sr}{sr} r^2 dr.$$

Второй член разложения (4) тесно связан со вторым борновским приближением для амплитуды рассеяния.

Между первым борновским приближением для амплитуды и для фазы также существует следующая аналогия: как амплитуда  $f^B$ , так и фаза  $\delta_l^B$  аддитивны относительно потенциала. Поэтому для вычисления  $\delta_l^B$  имеет смысл представить потенциал  $U(r)$  в виде суперпозиции простых функций, для которых интеграл в (3) берется аналитически.

Если взять  $U(r)$  в виде комбинации членов типа Юкавы и экспоненциальных членов (2.3.1) гл. 2, то с использованием интегралов

$$\int_0^{\infty} e^{-\lambda r} j_{l+\frac{1}{2}}^2(kr) dr = \frac{1}{k\pi} Q_l \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{\lambda}{k} \right)^2 \right]$$

$$\int_0^{\infty} e^{-\lambda r J^2} \left(1 + \frac{1}{2} (kr) r\right) dr = -\frac{\lambda}{k^3 \pi} Q'_l \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda}{k}\right)^2\right],$$

формула для борновского сдвига фаз выразится через функции Лежандра второго рода  $Q_l(Z)$  и их производные

$$\begin{aligned} \delta_l^B = & -\frac{1}{k} \sum_i a_i \gamma_i Q_l \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{a_i \lambda_i}{k}\right)^2\right] + \\ & + \frac{1}{k} \sum_j b_j \gamma_j \frac{b_j \lambda_j}{k^2} Q'_l \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{b_j \lambda_j}{k}\right)^2\right], \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

При использовании формулы (7) следует иметь в виду, что вычисление функций Лежандра по рекуррентным формулам требует весьма высокой точности, в частности большой длины машинного слова на ЭЦВМ<sup>1</sup>.

**3. Метод фаз-амплитуд.** Борновское приближение для фаз, по-видимому, удовлетворительно по своей точности при обработке электронографического эксперимента в большинстве случаев. Однако при прецизионных исследованиях молекул, содержащих атомы с большой разницей в атомных номерах, желательно иметь более точные величины  $|f(\theta)|$  и  $\eta(\theta)$ .

Казалось бы, что наиболее точно эту задачу можно решить просто, интегрируя радиальное уравнение Шредингера (3.1.6) численно. Однако практическое применение такого прямого метода не привело к успеху. Оказалось, что найти с достаточной точностью непосредственно решения радиального уравнения Шредингера при достаточно больших  $r$ , когда эти решения можно было бы сравнить с асимптотическими, весьма трудно даже с использованием новейших вычислительных машин. Основное осложнение здесь заключается в осциллирующем характере искомых функций.

Поэтому современные точные методы решения радиального уравнения Шредингера состоят по существу в замене исходного уравнения другим или системой уравнений относительно некоторых монотонных функций. Уравнение (система уравнений) относительно этих монотонных функций решаются численно.

Наиболее точные из опубликованных в настоящее время в литературе величин  $|f(\theta)|$  и  $\eta(\theta)$  рассчитаны методом фаз-амплитуд. Следуя работе Пичера, несколько отступим от принятых нами раньше обозначений решения уравнения Шредингера.

<sup>1</sup> Длина машинного слова — количество двончных разрядов, отведенных для хранения десятичного числа.

Решение радиального уравнения Шредингера (3.1.6) можно искать в виде

$$u_l(r) = A_l(r) e^{i\varphi_l(r)} = G_l(r) + iF_l(r). \quad (3.3.1)$$

Здесь  $A_l(r)$  и  $\varphi_l(r)$  соответственно амплитуда и фаза искомого решения, а

$$\begin{aligned} F_l(r) &= A_l(r) \sin \varphi_l(r), \\ G_l(r) &= A_l(r) \cos \varphi_l(r) \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

соответственно «регулярное» и «нерегулярное» независимые решения уравнения Шредингера (3.1.6). Для случая, когда рассеивающий потенциал отсутствует, эти решения выбраны в работе Пичера в виде

$$\begin{aligned} F_l^0(r) = F_l^0(\rho) &= \sqrt{\frac{\pi\rho}{2}} J_{l+\frac{1}{2}}(\rho), \\ G_l^0(r) = G_l^0(\rho) &= \sqrt{\frac{\pi\rho}{2}} J_{-l-\frac{1}{2}}(\rho). \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

Между функциями Бесселя различных порядков существуют рекуррентные соотношения, позволяющие значительно ускорить расчет последовательности таких функций разных порядков от одного аргумента. Запишем решения  $F_l^0(\rho)$  и  $G_l^0(\rho)$  в виде

$$\begin{aligned} F_l^0(\rho) &= B_l \sin \rho - C_l \cos \rho, \\ G_l^0(\rho) &= B_l \cos \rho + C_l \sin \rho. \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

На основании рекуррентных соотношений для функций Бесселя получим рекуррентные соотношения для  $B_l$  и  $C_l$

$$\left. \begin{aligned} B_{l+1} &= \frac{2l+1}{\rho} B_l - B_{l-1}; \quad B_0 = 1; \quad B_1 = \frac{1}{\rho} \\ C_{l+1} &= \frac{2l+1}{\rho} C_l - C_{l-1}; \quad C_0 = 0; \quad C_1 = 1 \end{aligned} \right\}. \quad (3.3.5)$$

Из уравнений (1) — (4) следует, что

$$(A_l^0)^2 = (F_l^0)^2 + (G_l^0)^2 = B_l^2 + C_l^2 \quad (3.3.6)$$

и

$$\operatorname{tg} \varphi_l^0 = \frac{F_l^0}{G_l^0}. \quad (3.3.7)$$

Определим функцию  $\varepsilon_l^0(\rho)$  соотношением

$$\varphi_l^0 = \rho - \frac{l\pi}{2} + \varepsilon_l^0(\rho), \quad (3.3.8)$$



тогда равенство (7) перепишем в виде

$$\operatorname{tg} \left( \rho - \frac{l\pi}{2} + \varepsilon_l^0 \right) = \frac{B_l \sin \rho - C_l \cos \rho}{B_l \cos \rho + C_l \sin \rho} = \frac{\operatorname{tg} \rho - \frac{C_l}{B_l}}{1 + \frac{C_l}{B_l} \operatorname{tg} \rho}. \quad (3.3.9)$$

Используя соотношение

$$\operatorname{tg} (\alpha - \beta) = \frac{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \beta}{1 + \operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \beta},$$

получим

$$\operatorname{tg} \left( \frac{l\pi}{2} - \varepsilon_l^0 \right) = \frac{C_l}{B_l}.$$

Отсюда для  $l = 0, 2, \dots$ , вторично применяя формулу для тангенса разности, найдем

$$\varepsilon_l^0 = \operatorname{arctg} \left( -\frac{C_l}{B_l} \right).$$

Чтобы найти  $\varepsilon_l^0$  при нечетных  $l$ , следует воспользоваться формулой для котангенса разности.

Итак

$$\varepsilon_l^0 = \begin{cases} \operatorname{arctg} \left( -\frac{C_l}{B_l} \right) & \text{для } l = 0, 2, \dots, \\ \operatorname{arctg} \left( \frac{B_l}{C_l} \right) & \text{для } l = 1, 3, \dots \end{cases} \quad (3.3.10)$$

Таким образом, для случая отсутствия рассеивающего потенциала можно по формуле (6) вычислить амплитуду и по формулам (10) и (8) фазу решения через величины  $B_l$  и  $C_l$ , даваемые рекуррентными соотношениями (5).

Подставляя решения в виде (1) и (2) в радиальное уравнение Шредингера (3.1.6) и разделяя вещественные и мнимые части, получим систему двух уравнений

$$\frac{d^2 A_l}{dr^2} - A_l \left( \frac{d\varphi_l}{dr} \right)^2 + \left[ k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] A_l = 0, \quad (3.3.11a)$$

$$A_l \frac{d^2 \varphi_l}{dr^2} + 2 \frac{dA_l}{dr} \frac{d\varphi_l}{dr} = 0. \quad (3.3.11б)$$

Уравнение (11б) можно проинтегрировать, предварительно умножив его на  $A_l$

$$A_l^2 \frac{d\varphi_l}{dr} = \operatorname{const}. \quad (3.3.12)$$

Для вычисления констант в уравнении (12) воспользуемся теоремой из теории дифференциальных уравнений. Для комплексного решения  $\Psi$  однородного дифференциального уравнения второго порядка, не содержащего первой производной, справедливо соотношение

$$W(\Psi, \Psi^*) = \Psi \frac{d\Psi^*}{dr} - \Psi^* \frac{d\Psi}{dr} = \text{const.} \quad (3.3.13)$$

Функция  $W(\Psi, \Psi^*)$  называется вронскианом. Сопоставляя выражение (13) с определением для вектора плотности потока вероятности гл. 2 (3.2.1), легко видеть, что для нашего случая соотношение (13) представляет собой радиальный ток частиц, который действительно сохраняется, так как частицы не поглощаются и не возникают.

Подставив в (13) решения  $u_l(r)$  и  $u_l^*(r)$  в форме (1), получим

$$W(u_l, u_l^*) = -2i \left( G_l \frac{dF_l}{dr} - F_l \frac{dG_l}{dr} \right) = -2i A_l^2 \frac{d\varphi_l}{dr}. \quad (3.3.14)$$

Для вычисления вронскиана в (14) используем асимптотические значения функций  $F_l^0$  и  $G_l^0$

$$F_l^{0(a)}(r) = \sin \left( kr - \frac{l\pi}{2} \right), \quad (3.3.15)$$

$$G_l^{0(a)}(r) = \cos \left( kr - \frac{l\pi}{2} \right).$$

Подставляя (15) в (14), получим

$$W(u_l, u_l^*) = -2ik,$$

откуда

$$A_l^2 \frac{d\varphi_l}{dr} = k \quad (3.3.16)$$

или с подстановкой  $\rho = kr$

$$\frac{d\varphi_l}{d\rho} = \frac{1}{A_l^2}. \quad (3.3.17)$$

Таким образом, воспользовавшись теоремой (13), мы вычислили вронскиан в асимптотической области для случая отсутствия потенциала, а потом потребовали, чтобы вронскиан имел то же самое значение и для уравнения с потенциалом, так как при  $r \rightarrow \infty$  оба уравнения совпадают.

Подставляя (16) в уравнение (11б) и переходя к переменной  $\rho$ , получим

$$\frac{d^2 A_l}{d\rho^2} - \frac{1}{A_l^3} + \left[ 1 - \frac{l(l+1)}{\rho} - \frac{U(\rho)}{k^2} \right] A_l = 0. \quad (3.3.18)$$

Уравнение (18) интегрируют численно, начиная с достаточно большого  $\rho$ , при котором можно пренебречь потенциалом в сторону меньших  $\rho$ , причем вторую производную представляют разностной формулой

$$\frac{d^2 A_l}{d\rho^2} \rightarrow \frac{A_l(\rho + \Delta\rho) - 2A_l(\rho) - A_l(\rho - \Delta\rho)}{(\Delta\rho)^2},$$

а первые два значения амплитуды  $A_l(\rho + \Delta\rho)$  и  $A_l(\rho)$  вычисляют по формуле (7) с использованием соотношений (5)–(6). После того как получена функция  $A_l$ , можно проинтегрировать численно уравнение (17) и сравнить  $\varphi_l$  с  $\varphi_l^0$  в случае отсутствия потенциала. По аналогии с уравнением (8) предположим, что для  $\varphi_l$  будет справедливо равенство

$$\varphi_l(\rho) = \rho - \frac{l\pi}{2} + \varepsilon_l(\rho), \quad (3.3.19)$$

причем при больших  $\rho$

$$\varepsilon_l(\rho) = \varepsilon_l^0(\rho) + \delta_l, \quad (3.3.20)$$

где  $\delta_l$  — искомые парциальные сдвиги. Проинтегрировав уравнение (17) и подставив в него  $\varphi_l(\rho)$  в виде (19), получим

$$\varepsilon_l(\rho) - \varepsilon_l(0) = \int_0^\rho \left( \frac{1}{A_l^2} - 1 \right) d\rho. \quad (3.3.21)$$

Если  $\rho$  достаточно велико, то с использованием уравнений (20) и (21) имеем

$$\delta_l = \varepsilon_l(\rho) - \varepsilon_l(0) = \int_0^\infty \left( \frac{1}{A_l^2} - 1 \right) d\rho + \varepsilon_l(0) - \varepsilon_l^0(\rho). \quad (3.3.22)$$

Величину  $\varepsilon_l^0(\rho)$  вычисляют по формулам (10) с использованием рекуррентных соотношений (5). В связи с тем, что решение

$$F_l(\rho) = A_l(\rho) \sin \left( \rho - \frac{l\pi}{2} + \varepsilon_l(\rho) \right)$$

регулярное и должно пропадать в начале координат,  $\varepsilon_l(0)$  будет таким

$$\varepsilon_l(0) = \begin{cases} l\pi, & l = 0, 2, \dots \\ \left( l + \frac{1}{2} \right) \pi, & l = 1, 3, \dots \end{cases}$$

**4. Метод фазовых функций.** В предыдущем разделе мы рассмотрели метод решения радиального уравнения Шредингера, в

котором оно преобразуется в два дифференциальных уравнения относительно монотонных функций.

В методе фазовых функций радиальное уравнение Шредингера преобразуется в дифференциальное нелинейное уравнение первого порядка относительно монотонно изменяющейся функции. В зависимости от выбора этой функции получаются различные дифференциальные уравнения — уравнения Друкарева, уравнение Калоджеро и т. д.

Перепишем асимптотическое решение радиального уравнения Шредингера (3.1.19)

$$u_l^{(a)}(r) = A_l [j_l(kr) \cos \delta_l - n_l(kr) \sin \delta_l]. \quad (3.4.1)$$

Это выражение является более точной асимптотикой, чем при замене  $n_l$  и  $j_l$  на их асимптотические значения. Естественно искать решение радиального уравнения Шредингера в форме, аналогичной (1), только при этом вместо констант  $A_l$  и  $\delta_l$  придется определять функции  $A_l(r)$  и  $\delta_l(r)$

$$u_l(r) = A_l(r) [j_l(kr) \cos \delta_l(r) - n_l(kr) \sin \delta_l(r)]. \quad (3.4.2)$$

Однако одного выражения (2) не достаточно для определения этих функций. Потребуем, чтобы производная волновой функции  $u_l(r)$  в каждой точке имела бы такой вид, как будто  $A_l(r)$  и  $\delta_l(r)$  являются постоянными, т. е.

$$u_l'(r) = A_l(r) [j_l'(kr) \cos \delta_l(r) - n_l'(kr) \sin \delta_l(r)]. \quad (3.4.3)$$

Легко видеть, что условие (3) при  $r \rightarrow \infty$ , когда  $U(r) \rightarrow \infty$ , приводит к тому, что  $\delta_l(r) \rightarrow \delta_l$  и  $A_l(r) \rightarrow A_l$ . Функция  $\delta_l(r)$ , определяемая соотношениями (2) и (3) — один из примеров фазовой функции.

Следуя в основном оригинальной работе Друкарева, выведем уравнение для фазовой функции  $\delta_l(r)$ . Для этого удобно ввести представление о логарифмической производной функции  $u_l(r)$

$$y_l(r) = \frac{1}{u_l(r)} \cdot \frac{du_l(r)}{dr}. \quad (3.4.4)$$

Подставив  $u_l(r) = e^{\int y_l(r) dr}$  в радиальное уравнение Шредингера, можно убедиться, что оно перейдет в уравнение относительно  $y_l(r)$ , так называемое уравнение Риккати

$$\frac{dy_l(r)}{dr} + y_l^2(r) = U(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - k^2. \quad (3.4.5)$$

Выражение для  $y_l(r)$  с учетом определения (4) и условия (3) имеет вид

$$y_l(r) = \frac{j_l'(kr) \cos \delta_l(r) - n_l'(kr) \sin \delta_l(r)}{j_l(kr) \cos \delta_l(r) - n_l(kr) \sin \delta_l(r)}. \quad (3.4.6)$$

Подставляя это выражение  $y_l(r)$  в уравнение (5) и используя при этом тот факт, что  $j_l(kr)$  и  $n_l(kr)$  удовлетворяют радиальному уравнению Шредингера с  $U(r) \equiv 0$ , уравнение (5) можно преобразовать к виду

$$\frac{d\delta_l(r)}{dr} \cdot \frac{j_l(kr) n_l'(kr) - n_l(kr) j_l'(kr)}{[j_l(kr) \cos \delta_l(r) - n_l(kr) \sin \delta_l(r)]^2} = U(r). \quad (3.4.7)$$

Выражение в числителе является с точностью до множителя вронскианом (3.3.13) и равно

$$j_l(kr) n_l'(kr) - n_l(kr) j_l'(kr) = -k. \quad (3.4.8)$$

Подставив (8) в (7), получим уравнение Друкарева для  $\delta_l(r)$

$$\frac{d\delta_l(r)}{dr} = -\frac{U(r)}{k} [j_l(kr) \cos \delta_l(r) - n_l(kr) \sin \delta_l(r)]^2. \quad (3.4.9)$$

Можно показать, что для используемых в газовой электронографии потенциалов граничным условием уравнения Друкарева является  $\delta_l(0) = 0$ .

При получении уравнения Друкарева сравнивалось решение уравнения с заданным потенциалом  $U(r)$  с решением для  $U(r) \equiv 0$ . Однако можно построить аналогичные уравнения, сравнивая решения для  $U(r)$  с решениями для какого-либо более удобного потенциала  $U^o(r)$ . Тогда в правой части уравнения функции  $j_l(kr)$  и  $n_l(kr)$  заменяются на решения радиального уравнения Шредингера с потенциалом  $U^o(r)$ .

**5. Метод ВКБ (квазиклассическое приближение).** Метод квазиклассического приближения (Вентцеля—Крамерса—Брилюэна) является приближенным методом, который используется в настоящее время в электронографии наряду с борновским приближением для фаз.

Как это часто бывает при рассмотрении приближенных методов, их достаточно строгое обоснование гораздо сложнее, чем обоснование более точных методов. Не имея возможности дать здесь строгую теорию ВКБ-метода, рассмотрим некий эвристический вывод нужных нам формул.

Радиальное уравнение Шредингера

$$\frac{d^2 u_l}{dr^2} + \left[ k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l = 0 \quad (3.5.1)$$

подстановками  $r = e^x$  и  $u_l = e^{\frac{x}{2}} \chi(x)$  приводится к уравнению относительно функции  $\chi(x)$

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} + Q^2(x) \chi = 0, \quad (3.5.2)$$

где

$$Q^2(x) = e^{2x} \left[ k^2 - U(e^x) - \left( l + \frac{1}{2} \right)^2 e^{-2x} \right]. \quad (3.5.3)$$

Уравнение (2) по форме совпадает с уравнением Гельмгольца (Матем. дополн.). Используя эту аналогию, решение уравнения (2) будем искать в виде

$$\chi(x) = \frac{1}{\sqrt{q(x)}} \exp \left[ \pm i \int_{x_0}^x q(\xi) d(\xi) \right], \quad (3.5.4)$$

где  $x_0$  находим из условия  $Q^2(x) = 0$ , а  $q(x)$  подлежит определению. В связи с тем, что  $Q^2(x) > 0$  для  $x > x_0$  и  $Q^2(x) < 0$  для  $x < x_0$ , существуют две области движения частицы: классически доступная для  $Q^2(x) > 0$  и классически недоступная для  $Q^2(x) < 0$ . Рассмотрим лишь классически доступную область движения частиц. Подстановка (4) в уравнение (2) дает

$$q^2(x) + l(x) = Q^2(x). \quad (3.5.5)$$

При этом

$$l(x) = \frac{1}{2} \frac{q''}{q} - \frac{3}{4} \cdot \frac{(q')^2}{q^2},$$

где

$$q' = \frac{dq}{dx}.$$

В квазиклассическом приближении пренебрегают величиной  $l(x)$ , т. е. полагают, что  $q^2(x) = Q^2(x)$ . Можно показать, что это приближение обосновано, когда дебройлевская волна частиц мало меняется на расстояниях порядка ее самой, т. е. потенциал не должен быть быстро изменяющейся функцией.

Искомое решение строится сшиванием волновых функций трех областей для  $x > x_0$ ,  $x \approx x_0$  и  $x < x_0$

$$\chi(x) = \frac{kr}{\sqrt{Q(x)}} \sin \left( \frac{\pi}{4} + \int_{x_0}^x Q(\xi) d\xi \right). \quad (3.5.6)$$

Переходя к переменной  $r$  при  $r \rightarrow \infty$  и учитывая, что при этом  $Q^2(x) \rightarrow (kr)^2$ , получим асимптотическое решение радиального уравнения

$$u_l^{(a)}(r) = \sin \left\{ \frac{\pi}{4} + \int_{r_0}^r \left[ k^2 - \frac{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2}{r^2} - U(r) \right]^{\frac{1}{2}} dr \right\}. \quad (3.5.7)$$

Здесь  $r_0$  — классическая точка поворота, т. е. решение уравнения

$$k^2 - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{r^2} - U(r) = 0.$$

Для  $U(r) \equiv 0$  имеем

$$u_l^{0(a)}(r) = \sin \left\{ \frac{\pi}{4} + \int_{\left(l + \frac{1}{2}\right)/k}^r \left[ k^2 - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{r^2} \right]^{\frac{1}{2}} dr \right\}. \quad (3.5.8)$$

Сравнивая формулы (7) и (8) с записью асимптотических решений метода парциальных волн (3.1.20) и (3.1.15), получим выражение для парциального фазового сдвига

$$\delta_l = \int_{r_0}^{\infty} \left\{ \left[ k^2 - U(r) - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{r^2} \right]^{\frac{1}{2}} - k \right\} dr + \left(l + \frac{1}{2}\right) \frac{\pi}{2} - kr_0. \quad (3.5.9)$$

При вычислениях в газовой электронографии метод ВКБ дает парциальные фазовые сдвиги  $\delta_l$ , совпадающие с точными, начиная примерно с  $l=5$  для легких и  $l=10$  для тяжелых атомов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Спиридонов В. П., Рамбиди Н. Г., Алексеев Н. В. ЖСХ, 6, 481, 1965.
2. Демков Ю. Н. Варнационные принципы в теории столкновений. М., Физматгиз, 1958.
3. Друкарев Г. Ф. Теория столкновений электронов с атомами. М., Физматгиз, 1963.
4. Seip H. M. Studies of the failure of the First Born Approximation in Electron Diffraction, Selected Topics in Structure chemistry Universitetsforlaget, Oslo 1967.
5. Heisenberg W. «Phys. Z.», 32, 740, 1931.
6. Morse P. M. «Phys. Z.», 33, 443, 1932.
7. Tietz T. «J. Chem. Phys.», 22, 2094, 1954.
8. Bonham R. A. «J. Chem. Phys.», 36, 3260, 1962.
9. Bartell L. S., Gavin R. M. «J. Amer. Chem. Soc.», 86, 1964.
10. Strand T. G., Bonham R. A. «J. Chem. Phys.», 40, 1964.
11. Bonham R. A., Strand T. G. «J. Chem. Phys.», 39, 2200, 1963.
12. Peacher J. L., Wills J. G. «J. Chem. Phys.», 46, 4800, 1967.

## РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ НА МОЛЕКУЛАХ

## § 1. Общая теория молекулярного рассеяния

Определение уравнения для интенсивности рассеяния электронов с заданной функцией плотности вероятности распределения межъядерных расстояний — прямая задача теории рассеяния электронов. К решению этой задачи можно подойти двумя путями:

1. Упрощая самое общее решение задачи рассеяния.
2. Усложняя самую простую модель рассеивающей молекулы.

Для относительно краткого изложения материала более удобен второй метод решения.

Рассмотрим упругое рассеяние тонкого монохроматического пучка быстрых электронов жесткой молекулой, беспорядочно ориентированной в пространстве (молекулой газа). Для этого сначала определим интенсивность рассеяния от неподвижной молекулы, определенным образом фиксированной относительно системы координат, а затем произведем усреднение интенсивности по всем возможным ориентациям молекулы в пространстве. Молекулу предполагаем состоящей из совокупности сферически симметричных атомов и пренебрегаем химической связью. Такое приближение хорошо описывает рассеяние быстрых электронов в газе и приемлемо для подавляющего числа применений электронографии в структурном анализе молекул. При выводе формулы для молекулярного рассеяния будем опираться на результаты, полученные ранее (гл. 3) для атомного рассеяния.

В гл. 2 было показано, что рассеянная атомом сферическая волна в точке, отстоящей на расстояние  $r$  от начала координат, имеет амплитуду, равную

$$\psi = \frac{e^{ikr}}{r} f(\theta). \quad (1.1)$$

Здесь  $k$  — абсолютное значение волнового вектора, равное  $\frac{2\pi}{\lambda}$ ;  $f(\theta)$  — амплитуда атомного рассеяния. Пусть теперь этот атом входит в состав молекулы, причем положение его относительно



произвольно выбранного внутри молекулы начала координат характеризуется вектором  $\vec{r}_i$  (рис. 2).

На молекулу падает плоская волна  $e^{ikz}$ , распространяющаяся вдоль оси  $z$ . Вычислим амплитуду сферической волны от атома  $i$  в некоторой точке А экрана.

Очевидно, в соответствии с выражением (1) для этого нужно учесть расстояние от  $i$ -того атома до точки А, т. е.  $|\vec{r} - \vec{r}_i|$  (рис. 2). Поскольку атом  $i$  не находится в начале координат, необходимо добавить множитель  $e^{ikz_i}$ , учитывающий запаздывание в фазе падающей волны в центре  $i$ -того атома относительно выбранного начала ( $z_i$  — проекция  $r_i$  на ось  $z$ ). Следовательно, амплитуда сферической волны от атома  $i$  в точке А будет определяться выражением

$$\psi_i = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} e^{ik|\vec{r} - \vec{r}_i|} \cdot e^{ikz_i} f_i(\theta), \quad (1.2)$$

где  $f_i(\theta)$  — амплитуда атомного рассеяния (атомный фактор атома  $i$ ).

Поскольку наблюдение рассеяния производится на расстояниях от экрана  $r$  порядка десятков см, а  $r_i$  имеет порядок атомных размеров  $\sim 10^{-8}$  см, то  $r \gg r_i$ . В связи с этим произведем некоторые преобразования выражения (2). Введем два единичных вектора:  $\vec{n}$  в направлении вектора  $\vec{r}$  и  $\vec{n}_0$  — в направлении оси  $z$ . Тогда модуль векторной разности  $|\vec{r} - \vec{r}_i|$  в знаменателе (2) заменим просто на  $|\vec{r}| = r$ , а в показателе степени — на  $r - (\vec{n}\vec{r}_i)$ , где  $(\vec{n}\vec{r}_i)$  — скалярное произведение векторов  $\vec{n}$  и  $\vec{r}_i$  (т. е. проекция вектора  $\vec{r}_i$  на направление вектора  $\vec{r}$ ). Поскольку  $z_i = (\vec{n}_0\vec{r}_i)$ , то с учетом сказанного выше переписываем уравнение (2) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \psi_i &= \frac{1}{r} e^{ik[r - (\vec{n}\vec{r}_i)]} e^{ik(\vec{n}_0\vec{r}_i)} f_i(\theta) = \\ &= \frac{e^{ikr}}{r} e^{i((\vec{n}_0 - \vec{n})\vec{r}_i)} f_i(\theta). \end{aligned} \quad (1.3)$$

Во втором из показателей стоит скалярное произведение векторов  $(\vec{n}_0 - \vec{n})$  и  $\vec{r}_i$ . В соответствии с правилом сложения волн в квантовой механике амплитуда (волновая функция) сферической волны в точке экрана А, возникающая за счет рассеяния плоской волны на всех атомах молекулы, будет

$$\Psi = \sum_{i=1}^N \psi_i = \frac{e^{ikr}}{r} \sum_i e^{ik[(\vec{n}_0 - \vec{n})\vec{r}_i]} f_i(\theta) \quad (1.4)$$

Интенсивность рассеяния молекулой согласно квантовой механике пропорциональна произведению  $\Psi\Psi^*$  с коэффициентом пропорциональности, равным интенсивности падающей волны  $I_0$

$$I \cong \Psi\Psi^* \cong I_0 \left\{ \frac{e^{ikr}}{r} \frac{e^{-ikr}}{r} \left( \sum_{i=1}^N e^{ik[(\vec{n}_0 - \vec{n}) \cdot \vec{r}_i]} f_i(\theta) \right) \times \right. \\ \left. \times \left( \sum_{j=1}^N e^{-ik[(\vec{n}_0 - \vec{n}) \cdot \vec{r}_j]} f_j^*(\theta) \right) \right\}. \quad (1.5)$$

При перемножении сумм в членах с различными индексами возникнут разности векторов  $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ , равные радиусу-вектору  $\vec{r}_{ij}$ , соединяющему центры двух атомов. С их помощью (5) можно переписать в более компактном виде

$$I = \frac{I_0}{r^2} \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(\theta) f_j^*(\theta) e^{ik((\vec{n}_0 - \vec{n}) \cdot \vec{r}_{ij})} \right\}. \quad (1.6)$$

Выражение (6) описывает интенсивность рассеяния электронов молекулой, определенным образом фиксированной в пространстве. Чтобы получить выражение для интенсивности рассеяния молекулами произвольной ориентации, необходимо ввести систему сферических координат и проинтегрировать (6) по объему единичной сферы. В качестве полярной оси (оси  $z$ ) примем направление векторной разности  $\vec{n}_0 - \vec{n}$  (рис. 2). Положение векторов  $\vec{r}_{ij}$  относительно направления  $\vec{n}_0 - \vec{n}$  будем характеризовать углами  $\alpha$  (меняется от 0 до  $\pi$ ) и  $\beta$  (меняется от 0 до  $2\pi$ ) (рис. 3).

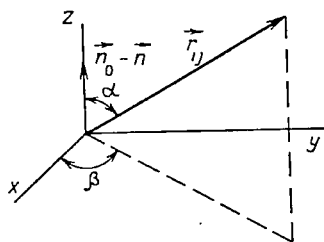


Рис. 3. Система координат для усреднения молекул по ориентации

Тогда из (6) для среднего значения интенсивности имеем

$$I(\theta) = \frac{I_0}{r^2} \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(\theta) f_j^*(\theta) \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\beta_{ij} \int_0^\pi e^{ik((\vec{n}_0 - \vec{n}) \cdot \vec{r}_{ij})} \sin \alpha_{ij} d\alpha_{ij} \right\}. \quad (1.7)$$

Чтобы проинтегрировать (7), преобразуем экспоненты. Из рис. 2 видно, что

$$|\vec{n}_0 - \vec{n}| = 2 \sin \frac{\theta}{2} \quad (1.8)$$

(как основание равнобедренного треугольника с  $|n| = |n_0| = 1$ ). Отсюда для скалярного произведения имеем

$$\begin{aligned} k((\vec{n}_0 - \vec{n}) \vec{r}_{ij}) &= \frac{2\pi}{\lambda} 2 \sin \frac{\theta}{2} r_{ij} \cos \alpha_{ij} = \\ &= \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} r_{ij} \cos \alpha_{ij}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Используем обозначение

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (1.10)$$

Интегрирование в уравнении (9) сведется к вычислению интеграла (интеграл по  $\beta$  равен  $2\pi$ )

$$\int_0^\pi e^{isr_{ij} \cos \alpha_{ij}} \sin \alpha_{ij} d\alpha_{ij}. \quad (1.11)$$

Этот интеграл легко вычислить следующим образом. Произведем замену переменных

$$t = \cos \alpha_{ij}, \quad (1.12)$$

$$dt = -\sin \alpha_{ij} d\alpha_{ij} \quad (1.13)$$

и введем обозначение

$$isr_{ij} = a.$$

Теперь проинтегрируем уравнение (11)

$$\begin{aligned} - \int_{+1}^{-1} e^{at} dt &= \int_{-1}^{+1} e^{at} dt = \frac{1}{a} e^{at} \Big|_{-1}^{+1} = \frac{1}{a} (e^a - e^{-a}) = \\ &= \frac{1}{isr_{ij}} (e^{isr_{ij}} - e^{-isr_{ij}}) = \frac{2 \sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \end{aligned} \quad (1.14)$$

(по формуле Эйлера  $\sin x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$ ).

Таким образом, для интенсивности усредненной по всем ориентациям молекулы получаем окончательную формулу

$$I(s) = \frac{I_0}{r^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{f_i(s) f_i^*(s)\} \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \quad (1.15)$$

(в дальнейшем рассмотрении множитель  $I_0/r^2$  будем опускать, поскольку он постоянен для каждого данного эксперимента).

Формула (15) описывает упругое рассеяние электронов молекулами. Для учета неупругого рассеяния в уравнение (15) вводят еще один дополнительный член вида  $\sum_{k=1}^N 4 \frac{S_k(s)}{s^4}$ , где суммирование проводится по всем атомам молекулы, а  $S_k(s)$  — функция некогерентного рассеяния.

Формула (15) показывает, что интенсивность рассеяния зависит от угла рассеяния и межъядерных расстояний  $r_{ij}$ , т. е. от структуры. Таким образом, изучение процесса рассеяния электронов дает возможность изучать молекулярную структуру. Из формулы (15) видно также, что, поскольку  $\sin sr_{ij}/sr_{ij}$  — периодическая функция, электронограмма будет представлять собой чередующиеся темные и светлые кольца с интенсивностью, затухающей с ростом угла рассеяния.

В развернутом виде формулу (15) можно записать в следующем виде (разделяя суммирование по парам одинаковых и разных атомов):

$$I(s) = \sum_{k=1}^N f_k^2(s) + \sum_{k=1}^N \frac{4S_k(s)}{s^4} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N'} \{f_i(s) f_j^*(s)\} \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}. \quad (1.16)$$

$\Sigma'$  — суммирование для случая  $i \neq j$ . Интенсивность рассеяния, как видно из формулы (16), может быть представлена в виде трех слагаемых. Первые два

$$I_{\text{ат}}(s) = \sum_{k=1}^N f_k^2(s) + \sum_{k=1}^N \frac{4S_k(s)}{s^4} \quad (1.17)$$

соответствуют когерентному и некогерентному рассеянию на атомах, составляющих молекулу. Третье слагаемое

$$I_{\text{мол}}(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N'} \{f_i(s) f_j^*(s)\} \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \quad (1.18)$$

зависит от геометрических параметров молекулы, определяется ее структурой и называется молекулярной составляющей или молекулярным рассеянием. В связи с быстрым затуханием функций  $I_{\text{ат}}(s)$  (17) и  $I_{\text{мол}}(s)$  (18) удобнее рассматривать их отношение

$$M(s) = \frac{I_{\text{мол}}(s)}{I_{\text{ат}}(s)}, \quad (1.19)$$

так как затухание функции  $M(s)$  существенно слабее. Это отношение в газовой электронографии называют приведенной молеку-

лярной составляющей рассеяния. Для приведенного молекулярного рассеяния имеем формулу

$$M(s) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (f_i(s) f_j^*(s)) \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}}{\sum_{k=1}^N \left[ f_k^2(s) + \frac{4S_k(s)}{s^4} \right]} \quad (1.20)$$

Для практического использования существенно, что, начиная уже с достаточно малых углов рассеяния ( $s=3-5\text{\AA}^{-1}$ ),

$$\frac{f_i(s) f_j^*(s)}{\sum_{k=1}^N \left[ f_k^2(s) + \frac{4S_k(s)}{s^4} \right]} \cong \frac{Z_i Z_j}{\sum_{k=1}^N [Z_k^2 + Z_k]} = C_{ij} \quad (1.21)$$

Это приводит к упрощенному выражению для приведенной молекулярной составляющей рассеяния

$$M(s) = \frac{1}{\sum_{k=1}^N [Z_k^2 + Z_k]} \sum_{i,j=1}^N Z_i Z_j \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \quad (1.22)$$

Как было сказано выше, уравнения для интенсивности (15) или (20) относятся к рассеянию жесткой молекулой. Однако в молекуле в действительности происходят сложные внутренние движения—электронное, колебательное и вращательное.

В различных электронных состояниях молекулы могут иметь различное геометрическое строение. Однако практически все электронографические исследования проводятся для молекул, находящихся на нижнем электронном уровне энергии, так как энергия перехода на возбужденные электронные уровни значительно превышает среднюю тепловую энергию. При этом полная энергия электронов в приближении Борна—Оппенгеймера является частью потенциальной энергии колебания ядер. Вращательное движение молекулы приводит к центробежному растяжению межъядерных расстояний. Однако это растяжение в большинстве случаев мало (меньше  $0,0001\text{\AA}$ ) и им также можно пренебречь в обычных структурных исследованиях. Таким образом, принимаем, что межъядерные расстояния в молекуле изменяются в основном в результате колебательного движения ядер, которое необходимо учитывать в уравнениях рассеяния электронов молекулами.

Предположим сначала, что молекула находится на основном колебательном уровне ( $v=0$ ). Межъядерное расстояние между какой-либо парой ядер молекулы меняется от некоторого минимального до некоторого максимального значения. Как известно

из квантовой механики, это взаимное движение ядер описывается функцией плотности вероятности

$$P(r_1, r_2, \dots) = \Psi_{\text{кол}} \Psi_{\text{кол}}^* \quad (1.23)$$

где  $r_1, r_2 \dots$  — межъядерные расстояния молекулы, меняющиеся в процессе колебаний;  $\Psi_{\text{кол}}$  — волновая функция, описывающая колебательные движения ядер. Однако на практике нас интересует не плотность вероятности  $P(r_1, r_2, \dots)$ , а плотность вероятности радиального распределения пар ядер  $i$  и  $j$ , т. е. функция  $P(r_1, r_2, \dots)$ , усредненная по смещениям всех пар ядер, кроме  $i$ -того и  $j$ -того,

$$P_{ij}(r) = \int_{R_{n-1}} \dots \int P(r_1, r_2, \dots, r_n) dr_1 \dots dr_{k-1} dr_{k+1} \dots dr_n, \quad (1.24)$$

где значок  $R_{n-1}$  означает, что интегрирование проводится по смещениям всех пар ядер, кроме  $i$ -того и  $j$ -того.

Применим эти соображения для учета колебаний ядер в формуле для функции интенсивности (20). Перепишем ее в виде

$$sM(s) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) f_j^*(s) \frac{\sin sr_{ij}}{r_{ij}}}{\sum_{k=1}^N \left[ f_k^2(s) + \frac{4S_k(s)}{s^4} \right]}. \quad (1.25)$$

Формула (25) будет учитывать тепловое колебание ядер, если член  $\frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}$ , зависящий от межъядерного расстояния  $r_{ij}$ , меняющегося в процессе колебаний, усреднить с помощью функции плотности вероятности  $P_{ij}(\rho)$

$$\int_0^{\infty} P_{ij}(\rho) \frac{\sin s\rho}{\rho} d\rho, \quad (1.26)$$

и ввести этот множитель в формулу (25)

$$sM(s) \sim \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) f_j^*(s) \int_0^{\infty} P_{ij}(\rho) \frac{\sin s\rho}{\rho} d\rho. \quad (1.27)$$

Если при температуре эксперимента  $T$  в молекуле заметно заселены высшие колебательные уровни, то функцию  $P_{ij}(r)$  необходимо усреднить по всем возбужденным уровням при помощи функции распределения Больцмана

$$P_{ij}^T(r) = \frac{1}{Q_v} \sum_v \rho_v P_{ij}^v(r) e^{-\frac{E_v}{kT}}, \quad (1.28)$$

где  $Q_v = \sum_v \rho_v e^{-E_v/kT}$  — колебательная сумма по состояниям;  $\rho_v$  — статисти-  
 ческий вес колебательного уровня с квантовым числом  $v$ ;  
 $E_v$  — энергия колебательного уровня.

Для выполнения усреднения по формуле (28) необходимо знать энергетику исследуемой молекулы, т. е. полный набор специфических данных по частотам молекулярных переходов. Кроме того, нужно иметь решения уравнения Шредингера для каждого энергетического уровня, так как  $P_{ij}^v(r)$  определяется квадратом модуля волновой функции для  $v$ -того колебательного состояния. Для произвольной многоатомной молекулы при учете ангармоничности молекулярных колебаний обе эти задачи сложны и связаны с большой экспериментальной работой и громоздкими расчетами.

Таким образом, получаем следующие выражения для приведенной интенсивности молекулярного рассеяния:

$$sM(s) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N'} f_i(s) f_j^*(s) \int_0^\infty \frac{P_{ij}(\rho)}{\rho} \sin spd\rho}{\sum_{i=1}^N \left[ f_i^2(s) + \frac{4S_i(s)}{s^4} \right]} \quad (1.29)$$

Если для атомной амплитуды воспользоваться первым борновским приближением (2.3.7) гл. 3

$$f_i(s) = 2 \frac{(Z - F(s))_i}{s^2},$$

то получим выражение

$$s(M)(s) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N'} (Z - F(s))_i (Z - F(s))_j \int_0^\infty \frac{P_{ij}(\rho)}{\rho} \sin spd\rho}{\sum_{i=1}^N [(Z - F(s))_i^2 + S_i(s)]}, \quad (1.30)$$

которое для больших  $s$  приобретает вид

$$sM(s) = \frac{\sum_i \sum_j Z_i Z_j}{\sum_i [Z_i^2 + Z_i]} \int_0^\infty \frac{P_{ij}(\rho)}{\rho} \sin spd\rho \quad (1.31)$$

Теория атомного рассеяния в первом борновском приближении рассматривает рассеянную атомом волну как сумму волн рассеянных бесконечно малыми элементами объема атома. Второе борновское приближение учитывает двукратное рассеяние сначала на одном элементе объема, например,  $dr'$ , а затем на элементе объема  $dr''$ .  $N$ -борновское приближение соответствует  $N$ -кратно-

му рассеянию в объеме атома. В методе парциальных волн решается точно общая задача упругого рассеяния на атоме и поэтому учитывается многократное рассеяние. По аналогии с рассеянием рентгеновских лучей первое борновское приближение называют кинематическим рассеянием.

Рассеяние электронов молекулой может быть удовлетворительно описано в приближении независимых атомов. Использование первого борновского приближения для атомов приводит к уравнениям молекулярной составляющей интенсивности рассеяния в кинематическом приближении. Однако более высокие приближения будут квазикинематическое приближение молекулярного рассеяния, в котором многократное рассеяние на атомах рассматривается точно, но не учитывается многократное рассеяние в объеме молекулы в целом.

Используем комплексную форму для атомных амплитуд

$$f_i(s) = |f_i(s)| e^{i\eta_i(s)}, \quad (1.32)$$

где  $|f_i(s)|$  — модуль;  $\eta_i(s)$  — фаза атомной амплитуды.

В соответствии с выражением (32)

$$f_i(s) f_j^*(s) = |f_i(s)| |f_j(s)| e^{i[\eta_i(s) - \eta_j(s)]} \quad (1.33)$$

и

$$\operatorname{Re}\{f_i(s) f_j^*(s)\} = |f_i(s)| |f_j(s)| \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)]. \quad (1.34)$$

Таким образом, в квазикинематическом приближении молекулярного рассеяния получаем

$$sM(s) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N'} |f_i(s)| |f_j(s)| \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)]}{\sum_{i=1}^N \left\{ |f_i(s)|^2 + \frac{4S_i(s)}{s^4} \right\}} \int_0^\infty \frac{P_{ij}(\rho)}{\rho} \sin s\rho d\rho. \quad (1.35)$$

Для больших углов рассеяния имеем упрощенную формулу

$$sM(s) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N'} Z_i Z_j \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)]}{\sum_{i=1}^N (Z_i^2 + Z_i)} \int_0^\infty \frac{P_{ij}(\rho)}{\rho} \sin s\rho d\rho. \quad (1.36)$$

Бонэм и Укадзи для фаз  $\eta(s)$  предложили следующую приближенную формулу:

$$\eta(s) = a(Z_i) + b(Z_i)s + c(Z_i)s^2, \quad (1.37)$$



где  $a(Z_i)$ ,  $b(Z_i)$ ,  $c(Z_i)$  — коэффициенты, зависящие от порядкового номера атома  $i$ . Эти коэффициенты вычисляются по уравнениям, приведенным этими авторами. Для большинства пар атомов при малом  $\Delta Z$

$$\Delta\eta_{ij} = 1,8 \cdot 10^{-3} \Delta Z_{ij} s. \quad (1.38)$$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пинскер З. Г. Дифракция электронов. М., Изд-во АН СССР, 1949.
2. Спиридонов В. П., Рамбиди Н. Г., Алексеев Н. В. ЖСХ, 4, № 5, 779, 1963.
3. Рамбиди Н. Г., Спиридонов В. П., Алексеев Н. В. ЖСХ, 3, № 3, 347, 1963.
4. Almendinger A., Bastiansen O., Haaland A., Seip H. M. «Angew. Chem.», 77, 377, 1965.

### § 2. Применение преобразований Фурье в газовой электронографии

В том случае, когда коэффициенты в формуле для  $sM(s)$  не зависят от  $s$  (например 1.31) в теории рассеяния можно применить аппарат интегральных преобразований Фурье. Из формулы (1.31) видно, что пара функций  $sM(s)$  и  $\frac{P(\rho)}{\rho}$  представляет собой пару синус-трансформаций Фурье

$$sM(s) = \sum_{i,j} C_{ij} \int_0^{\infty} \frac{P_{ij}(\rho)}{\rho} \sin s\rho d\rho, \quad (2.1)$$

откуда, используя свойства преобразований Фурье, получаем

$$\sum_{i,j} C_{ij} \frac{P_{ij}(r)}{r} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} sM(s) \sin sr ds. \quad (2.2)$$

Функцию

$$\frac{\pi}{2} \sum_{ij} C_{ij} \frac{P_{ij}(r)}{r} = rD(r) \quad (2.3)$$

в газовой электронографии принято называть функцией радиального распределения. Отсюда следует весьма важное практическое применение преобразований Фурье в газовой электронографии. Определив опытным путем функцию  $sM(s)$ , можно по формуле

$$rD(r) = \int_0^{\infty} sM(s) \sin sr ds \quad (2.4)$$

найти экспериментально функцию  $rD(r)$ .

Однако при практическом применении преобразований Фурье в электронографии наталкиваются на различные трудности.

На опыте функция  $sM(s)_{\text{эксп}}$  определяется обычно только в ограниченном интервале углов рассеяния от  $s_{\text{мин}}$  до  $s_{\text{макс}}$ , в то время как в теоретической формуле пределы интегрирования 0 и  $\infty$ . Функция  $sM(s)_{\text{эксп}}$  в интервале  $0 \div s_{\text{мин}}$  обычно дополняется теоретической функцией для пробной модели. Поэтому подробнее рассмотрим вопрос о влиянии обрыва функции интенсивности при  $s = s_{\text{макс}}$  на величину интеграла

$$rD(r) = \int_0^{s_{\text{макс}}} sM(s) \sin sr ds, \quad (2.5)$$

отличающегося от (4) верхним пределом. С этой целью перепишем интеграл (5) в виде

$$rD'(r) = \int_0^{\infty} sM(s) y(s) \sin sr ds. \quad (2.6)$$

Функцию  $y(s)$  определим следующим образом:

$$y(s) \begin{cases} 1, & \text{если } s < s_0, \\ 0, & \text{если } s > s_0, \end{cases} \quad (2.7)$$

где  $s = s_0 = s_{\text{макс}}$  — точка обрыва подынтегральной функции (рис. 4). Интеграл (6) представляет собой Фурье-трансформацию от произведения двух функций  $sM(s)$  и  $y(s)$ . Поэтому этот интеграл равен свертке Фурье-преобразований функций  $sM(s)$  и  $y(s)$  (Матем. дополн., гл. II, § 4).

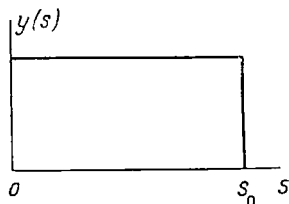


Рис. 4. График модифицирующей функции обрыва интенсивности в точке  $s_0 = s_{\text{макс}}$

$$rD(r) = \frac{\pi}{2} \sum_{i,j=1}^N C_{ij} \int_0^{\infty} \frac{P_{ij}(\rho)}{\rho} Y(r - \rho) d\rho. \quad (2.8)$$

В уравнении (5) синус-преобразование функции  $sM(s)$  свидетельствует о том, что  $sM(s)$  — нечетная функция. Чтобы произведение  $sM(s) \cdot y(s)$  было нечетной функцией,  $y(s)$  должно быть четной. Поэтому Фурье-преобразование функции  $y(s)$  есть косинус-трансформация функции  $y(s)$

$$Y(r) = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} y(s) \cos sr ds. \quad (2.9)$$

Влияние обрыва удобно исследовать для случая жесткой модели молекулы без учета колебаний атомов. В этом случае

$$C'_{ij} \frac{P_{ij}(\rho)}{\rho} = \frac{|Z_i Z_j|}{\rho} \delta(r_{ij} - \rho), \quad (2.10)$$

где  $\delta(r_{ij} - \rho)$  — дельта-функция Дирака. Тогда

$$rD(r) = \frac{\pi}{2} \sum_{i,j} C'_{ij} \int_0^{\infty} \frac{P_{ij}(\rho)}{\rho} Y(r - \rho) d\rho = \sum_i \sum_j \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} Y(r - r_{ij}). \quad (2.11)$$

Так как  $y(s)$  определяется формулой (7), то

$$Y(r - r_{ij}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{s_0} \cos s(r - r_{ij}) ds = \sqrt{\frac{2}{\pi}} s_0 \frac{\sin s_0(r - r_{ij})}{s_0(r - r_{ij})}. \quad (2.12)$$

Из формул (11) и (12) следует, что вместо  $\delta$ -функции, т. е. бесконечно узких пиков, пик кривой радиального распределения уширяется, но не сдвигается. Кроме того, обрыв интеграла приводит к ложной волне («волне обрыва») возле каждого из пиков (рис. 5).

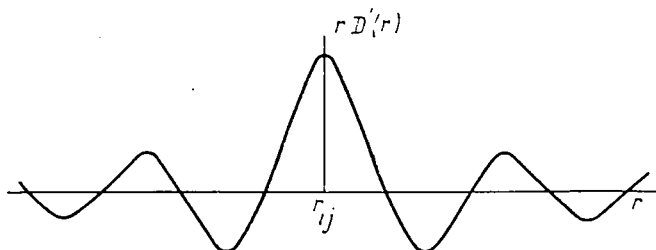


Рис. 5. Нормированная функция радиального распределения  $rD(r)$  для модифицирующей функции  $y(s)$ , заданной уравнением 2.7, гл. 4, т. е. для простого обрыва молекулярной интенсивности рассеяния в точке  $s = s_0 = s_{\max}$

Для уменьшения волны обрыва в газовой электронографии в формуле (5) полагают  $y(s) = e^{-bs^2}$ , т. е. используют функцию  $f(r)$ , называемую кривой радиального распределения

$$f(r) = \int_0^{s_{\max}} sM(s) e^{-bs^2} \sin sr ds. \quad (2.13)$$

Коэффициент « $b$ » называется искусственным температурным фактором и выбирается из условия, чтобы вклад рассматриваемого интеграла в области  $s_{\max} \div \infty$  был несущественным. Функция  $e^{-bs^2}$  называется модифицирующей функцией.

При использовании этой модифицирующей функции

$$y(s) = e^{-bs^2} \quad (2.14)$$

$$Y(r - r_{ij}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \cos[s(r - r_{ij})] e^{-bs^2} ds = \text{const} e^{-\frac{(r-r_{ij})^2}{4b}}. \quad (2.15)$$

Интеграл в левой части (15) табличный и равен гауссовой функции с дисперсией  $2b$  (рис. 6).

Из рис. 6 видно, что модифицирующая функция значительно уширяет пик на кривой радиального распределения, однако не сдвигает его, а ложные максимумы, связанные с волной обрыва, отсутствуют. Поэтому модифицирующая функция  $e^{-bs^2}$  наиболее часто используется в газовой электронографии для сглаживания волны обрыва.

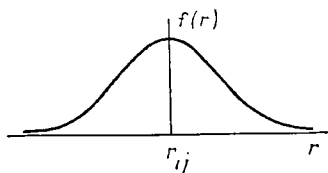


Рис. 6. Нормированная кривая радиального распределения  $f(r)$  для гауссовой модифицирующей функции  $y(s) = e^{-bs^2}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Винер Н. Интеграл Фурье. М., ГИФМЛ, 1963.
2. W a s e r J., S c h o m a k e r V. «Rev. Mod. Phys.», 25, 671, 1953.

### § 3. Рассеяние электронов двухатомными молекулами с учетом колебания ядер

**1. Гармоническое приближение.** Функция плотности вероятности для межъядерного расстояния  $r$  в двухатомной молекуле  $P_v(r)$  представляет в общем виде скалярное произведение волновых функций соответствующего колебательного квантового состояния

$$P_v(r) = \Psi_v(r) \Psi_v^*(r). \quad (3.1.1)$$

Волновые функции  $\Psi_v$  могут быть определены из колебательного уравнения Шредингера

$$H_v \Psi_v = E_v \Psi_v, \quad (3.1.2)$$

где  $H_v$  — оператор полной энергии;  $E_v$  — полная энергия колеба-

ной молекулы. Если за ось абсцисс принять линию, соединяющую ядра молекулы, то оператор  $H_v$  записывается в виде

$$H_v = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + V(x_1 - x_2). \quad (3.1.3)$$

Однако двухчастичная система (в данном случае двухатомная молекула) может быть сведена к одночастичной при переносе начала координат в центр тяжести системы и при переходе к переменной межъядерного расстояния  $r = x_1 - x_2$ .

Если  $x_0$  координата центра тяжести, то

$$x_0 = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}.$$

Операторы  $\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}$  и  $\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}$  могут быть заменены операторами дифференцирования по новым переменным  $x_0$  и  $r$  следующим образом. Пусть

$$\Phi = \Phi(x_1, x_2) = \Phi(x_0, r).$$

Тогда

$$d^2 \Phi(r, x_0) = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_0^2} (dx_0)^2 + 2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_0 \partial r} dx_0 dr + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} (dr)^2.$$

Следовательно,

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_1^2} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_0^2} \left( \frac{\partial x_0}{\partial x_1} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_0 \partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial x_1} \cdot \frac{\partial x_0}{\partial x_1} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \left( \frac{\partial r}{\partial x_1} \right)^2.$$

Из выражений для  $x_0$  и  $r$  получаем

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} + 2 \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) \frac{\partial^2}{\partial x_0 \partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2}$$

и

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \left( \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} - 2 \left( \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) \frac{\partial^2}{\partial x_0 \partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2}.$$

Подставляя последние два уравнения в уравнение (3), приходим к уравнению

$$H_v = -\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} - \frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r). \quad (3.1.4)$$

Первый член уравнения (4) соответствует кинетической энергии молекулы как целого при изменении положения ее центра тяжести  $x_0$ . Выбором начала координат в центре тяжести двухатом-

ной молекулы ( $x_0=0$ ) мы сводим оператор полной энергии к функции одного переменного  $r$

$$H_v = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V(r), \quad (3.1.5)$$

где  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  — приведенная масса двухатомной молекулы.

Уравнение (5) соответствует движению одной частицы с массой  $\mu$ , движущейся вдоль направления  $r$ . Потенциальная энергия этой частицы зависит только от  $r$ .

В гармоническом приближении

$$V(r) = \frac{1}{2} kx^2, \quad (3.1.6)$$

где  $x=r-r_e$ ,  $r_e$  — равновесное межъядерное расстояние,  $k$  — силовая постоянная. Мы пришли к уравнению Шредингера для гармонического осциллятора

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right\} \Psi_v(x) = E_v \Psi_v(x). \quad (3.1.7)$$

Собственные значения этого уравнения равны

$$E_v = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (3.1.8)$$

Следовательно, частота перехода между двумя колебательными уровнями

$$\nu = \frac{E_{v+1} - E_v}{h} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.1.9)$$

в точности равна классической частоте колебаний гармонического осциллятора.

Волновые функции гармонического осциллятора соответствуют функциям Эрмита (действительные функции)

$$\Psi_v(q) = [2^v v! \sqrt{\pi}]^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{q^2}{2}} H_v(q), \quad (3.1.10)$$

где

$$\beta = \sqrt[4]{\frac{\mu k}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{\mu \omega}{\hbar}} = \sqrt{\frac{4\pi^2 \mu \nu}{h}}$$

$H_v(q)$  — полиномы Эрмита:

$$H_0(q) = 1; \quad H_1(q) = 2q; \quad H_2(q) = 4q^2 - 2; \quad H_3(q) = 8q^3 - 12q.$$

Волновые функции имеют число внутренних узлов, равное числу  $\nu$ . Так, для  $\nu=0$  волновая функция имеет гауссову форму, для  $\nu=1$  — одно пересечение оси абсцисс, для  $\nu=2$  — два пересечения и т. д. (рис. 7).

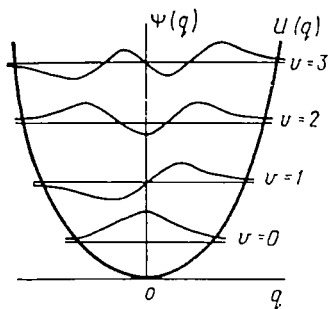


Рис. 7. Волновая функция гармонического осциллятора  $\Psi_\nu(r)$  для различных  $\nu$

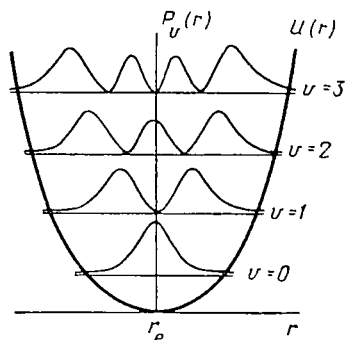


Рис. 8. Функции плотности вероятности гармонического осциллятора  $P_\nu(r)$  для различных  $\nu$

Функция плотности вероятности для межъядерных расстояний есть квадрат волновой функции

$$P_\nu(r) = \Psi_\nu^2(r). \quad (3.1.11)$$

Эти функции будут различны для различных величин  $\nu$ . Замечательной особенностью функций  $P_\nu$  для  $\nu \neq 0$  является наличие нескольких максимумов, число которых увеличивается с увеличением числа  $\nu$  (рис. 8). Более того, с изменением числа  $\nu$  изменяется характер функции плотности вероятности. Если для  $\nu=0$  максимум плотности вероятности соответствует  $x=0$ , т. е.  $r=r_e$ , то для больших значений  $\nu$  наибольшая вероятность имеет место для максимальных отклонений от положения равновесия, близких к точкам возврата классического движения. Аналогом квантовой плотности вероятности отклонения осциллятора от равновесного значения в классическом движении может рассматриваться время  $\tau$  прохождения единицы длины осциллирующей точкой, т. е. величина, обратная скорости этой точки

$$\tau = \frac{1}{|v|}. \quad (3.1.12)$$

Скорость движения колеблющейся точки определяется дифференцированием гармонического колебания в форме

$$x = x_0 \sin(\omega t + \varphi), \quad (3.1.13)$$

откуда

$$|v| = |x_0 \omega \cos(\omega t + \varphi)|. \quad (3.1.14)$$

Тогда доля времени, затрачиваемого на прохождение единицы длины, по отношению к полупериоду колебания  $\frac{T}{2}$  (за время  $\frac{T}{2}$  колеблющаяся точка проходит путь от  $-x_0$  до  $+x_0$ ) будет равна

$$\frac{2\tau}{T} = \frac{2}{x_0 \omega T} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{x}{x_0}\right)^2}} = \frac{1}{\pi x_0} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{x}{x_0}\right)^2}}, \quad (3.1.15)$$

где  $\frac{x}{x_0}$  заменяет  $\sin(\omega t + \varphi)$  (рис. 9).

В точках возврата время прохождения единицы пути достигает бесконечно больших величин. Следовательно, квантовая плотность вероятности отклонения колеблющейся точки от равновесия приближается к классической лишь для квантовых колебательных чисел  $\nu \rightarrow \infty$ .

Однако наиболее важным квантовым состоянием осциллятора безусловно является состояние с  $\nu=0$  (нулевой колебательный уровень), так как для большого числа различного вида молекул при комнатных или не очень высоких температурах в основном занят (заселен) этот нижний колебательный уровень. Заселенность уровней определяется распределением Больцмана. Отношение числа молекул в первом колебатель-

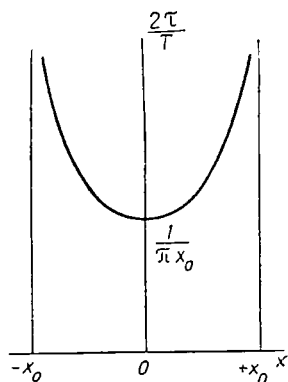


Рис. 9. График функции доли времени, затрачиваемого на прохождение единицы длины

Таблица 1

Газ	$\Delta G_1^*$ (см <sup>-1</sup> )	$\exp[-\Delta G_1^* hc/kT]$	
		300°K	1000 °K
H <sub>2</sub>	4160,2	$2,16 \cdot 10^{-9}$	$4,51 \cdot 10^{-3}$
HCl	2885,9	$9,77 \cdot 10^{-7}$	$1,57 \cdot 10^{-2}$
N <sub>2</sub>	2330,7	$1,40 \cdot 10^{-5}$	$3,50 \cdot 10^{-2}$
CO	2144,0	$3,43 \cdot 10^{-5}$	$4,58 \cdot 10^{-2}$
O <sub>2</sub>	1556,4	$5,74 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$
S <sub>2</sub>	721,6	$3,14 \cdot 10^{-2}$	$3,54 \cdot 10^{-1}$
Cl <sub>2</sub>	556,9	$6,92 \cdot 10^{-2}$	$4,49 \cdot 10^{-1}$
I <sub>2</sub>	213,1	$3,60 \cdot 10^{-1}$	$7,36 \cdot 10^{-1}$

\*  $\Delta G_1^* = \nu(1-0) -$  частота перехода с нулевого на первый колебательный уровень.



ном состоянии к числу молекул в нулевом колебательном состоянии при  $300^\circ\text{K}$  и  $1000^\circ\text{K}$  для некоторых газов приведено в табл. 1.

Для нулевого колебательного уровня, функция плотности вероятности отклонений от равновесного межъядерного расстояния  $r_e$  имеет гауссов вид

$$P_0(q) = \Psi_0^2(q) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-q^2}, \quad (3.1.16)$$

или

$$P_0(r) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2(r-r_e)^2},$$

где  $\frac{1}{\sqrt{\pi}}$  — нормировочный множитель функции  $P_0(q)$  от  $q$ . Если  $P_0(r)$  рассматривать как функцию от  $r$ , то нормировочным множителем будет  $\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}$ . Нормированная гауссовая функция распределения в общей форме выражается уравнением

$$G(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}, \quad (3.1.17)$$

где  $x$  — отклонение от среднего;  $\sigma^2$  — дисперсия — математическое ожидание квадрата отклонения

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 G(x) dx. \quad (3.1.18)$$

Следовательно, амплитуда колебания двухатомной молекулы, определяемая как корень квадратный из дисперсии отклонения от равновесного значения

$$l_\alpha = \langle (r - r_e)^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} (r - r_e)^2 P_0(r) dr \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (3.1.19)$$

будет равна, учитывая, что  $\frac{1}{2\sigma^2} = \beta^2$ ,

$$l_\alpha = \frac{1}{\beta \sqrt{2}} = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu \nu}}. \quad (3.1.20)$$

Далее мы будем называть величину  $l^2$  — среднеквадратичной амплитудной колебаний пар атомов и величину  $l$  — амплитудой

колебаний пар атомов вместо часто используемых по аналогии терминнов в математической статистике — квадрат среднеквадратичной ошибки и среднеквадратичная ошибка. Величина амплитуды колебаний  $l_\alpha$  характеризует полуширину гауссова пика. Амплитуда колебаний уменьшается с увеличением массы пары атомов и увеличивается с уменьшением частоты колебания двухатомной молекулы.

Заменяя  $\nu$  в знаменателе  $l_\alpha$  выражением  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  получим для  $l_\alpha$

$$l_\alpha = \sqrt{\frac{h}{4\pi \sqrt{\mu k}}} = \sqrt{\frac{h}{4\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt[4]{\mu k}}. \quad (3.1.21)$$

Из этого уравнения следует, что  $l_\alpha$  обратно пропорциональна корню четвертой степени из силовой постоянной. Такая зависимость  $l_\alpha$  от  $\mu$  и  $k$  обуславливает относительно малое изменение величин  $l_\alpha$  для различных молекул (табл. 2).

Выражение «относительно малое изменение» несколько условно. Оно употреблено, чтобы подчеркнуть существенно различный интервал изменения равновесных межъядерных расстояний двухатомных молекул и их амплитуд колебаний. Величины  $r$  лежат в интервале 1—3Å, а  $l_\alpha$  в интервале 0,03—0,07 Å. При этом наибольшие амплитуды колебаний имеют место для молекул с атомом водорода.

Получив в явном виде функцию плотности распределения  $P_0(r)$  двухатомных молекул, мы можем вывести уравнение для  $sM(s)$  двухатомной молекулы

$$\begin{aligned} sM(s) &= F(s) \int_0^\infty \frac{P_0(r)}{r} \sin sr \, dr = \\ &= F(s) \frac{1}{\sqrt{2\pi} l_\alpha} \int_0^\infty e^{-\frac{(r-r_e)^2}{2l_\alpha^2}} \frac{1}{r} \sin sr \, dr, \end{aligned}$$

где  $F(s)$  — обобщенный множитель перед интегралом в уравнении (1.35).

Нижний предел интегрирования можно распространить на всю отрицательную полуось, так как гауссова функция быстро затухает

Таблица 2

Молекула	$r_e, \text{Å}$	$l_\alpha, \text{Å}$
HF	0,9166	0,065
HCl	1,2748	0,0759
O <sub>2</sub>	1,2074	0,0365
H <sub>2</sub>	1,9890	0,0413
I <sub>2</sub>	2,6668	0,0352

на интервале  $\pm 3l_\alpha (l_\alpha \ll r_e)$  и такая замена не изменит величину интеграла. Множитель  $\frac{1}{r}$  удовлетворительно аппроксимируется выражением

$$\frac{1}{r} \approx \frac{1}{r_e} - \frac{x}{r_e^2},$$

где  $x = r - r_e$ .

Тогда

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{(r-r_e)^2}{2l_\alpha^2}}}{r} \sin sr \, dr &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{1}{r_e} - \frac{x}{r_e^2} \right) e^{-\frac{x^2}{2l_\alpha^2}} \sin s(r_e + x) \, dx = \\ &= \frac{\sin sr_e}{r_e} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{2l_\alpha^2}} \cos sx \, dx - \frac{\cos sr_e}{r_e^2} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\frac{x^2}{2l_\alpha^2}} \sin sx \, dx. \end{aligned}$$

При этом мы учли, что при интегрировании на интервале  $-\infty, +\infty$  нечетные функции под знаком интеграла дают тождественно нуль.

Второй интеграл легко приводится к косинус-преобразованию Фурье интегрированием по частям

$$\begin{aligned} - \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\frac{x^2}{2l_\alpha^2}} \sin sx \, dx &= sl_\alpha^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{2l_\alpha^2}} \cos sx \, dx = \\ &= sl_\alpha^2 \sqrt{2\pi} l_\alpha e^{-\frac{s^2 l_\alpha^2}{2}}. \end{aligned}$$

После небольших преобразований получим

$$sM(s) = F(s) \frac{e^{-\frac{s^2 l_\alpha^2}{2}}}{r_e} \left( \sin sr_e - \frac{sl_\alpha^2}{r_e} \cos sr_e \right).$$

Так как  $\frac{sl_\alpha^2}{r_e} \ll 1$ , то

$$\sin \frac{sl_\alpha^2}{r_e} \approx \frac{sl_\alpha^2}{r_e} \quad \text{и} \quad \cos \frac{sl_\alpha^2}{r_e} \approx 1.$$

В этом приближении

$$sM(s) = F(s) \frac{e^{-\frac{s^2 l_\alpha^2}{2}}}{r_e} \sin s \left( r_e - \frac{l_\alpha^2}{r_e} \right). \quad (3.1.22)$$

Величина  $r_e - \frac{l_\alpha^2}{r_e} = r_g(1)$  есть центр тяжести функции  $\frac{P_0(r)}{r}$ . Индекс (1) означает показатель степени знаменателя. Действительно,

$$r_g(1) = \frac{\int_0^\infty \frac{P_0(r)}{r} r dr}{\int_0^\infty \frac{P_0(r)}{r} dr} = \frac{1}{\frac{1}{\sqrt{2\pi} l_\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{(r-r_e)^2}{2l_\alpha^2}}}{r} dr}$$

Ограничимся в разложении  $\frac{1}{r}$  тремя членами (мы увидим, что два члена недостаточны). Подстановка такого ряда в знаменатель  $r_g(1)$  дает

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi} l_\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{1}{r_e} - \frac{x}{r_e^2} + \frac{x^2}{r_e^3} \right) e^{-\frac{x^2}{2l_\alpha^2}} dx = \frac{1}{r_e} + \frac{l_\alpha^2}{r_e^3}$$

Второй интеграл тождественно равен нулю.

Тогда

$$r_g(1) = \frac{1}{\frac{1}{r_e} + \frac{l_\alpha^2}{r_e^3}} \simeq r_e - \frac{l_\alpha^2}{r_e} \quad (3.1.23)$$

Величина  $\frac{l_\alpha^2}{r_e}$  значительно меньше  $r_e$ . Поэтому  $r_g(1) \approx r_e$ .

Введение искусственного температурного фактора (односторонней модифицирующей функции) в виде  $\exp(-bs^2)$  (ур. (2.14):

$$sM(s) e^{-bs^2} = \frac{F(s)}{r_e} e^{-\frac{2b+l_\alpha^2}{2}s^2} \sin sr_e \quad (3.1.24)$$

соответствует эффективному увеличению амплитуды колебаний пар атомов и, следовательно, большему затуханию функции  $sM(s)$ , так как

$$l_{\text{эфф}}^2 = 2b + l_\alpha^2.$$

Кривая радиального распределения с такой модифицирующей функцией при  $F$ , не зависящем от  $s$ ,  $F=C$  имеет гауссову форму

$$f(r) = \int_0^{s_{\text{макс}}} sM(s) e^{-bs^2} \sin sr ds = \int_0^\infty sM(s) e^{-bs^2} \sin sr ds =$$

$$= \text{const} \frac{C}{r_e} \exp \left( -\frac{(r-r_e)^2}{2(2b+l_\alpha^2)} \right). \quad (3.1.25)$$

Конечный результат уравнения (25) может быть получен заменой в  $P_0(r)$  величины  $l_\alpha^2$  на  $2b+l_\alpha^2$  или прямым интегрированием

$$\begin{aligned} \int_0^\infty sM(s) e^{-bs^2} \sin sr \, ds &= \frac{C}{r_e} \int_0^\infty e^{-\frac{2b+l_\alpha^2}{2}s^2} \sin sr_e \sin sr \, ds = \\ &= \frac{C}{2r_e} \int_0^\infty e^{-\frac{2b+l_\alpha^2}{2}s^2} \cos s(r-r_e) \, ds - \\ &- \frac{C}{2r_e} \int_0^\infty e^{-\frac{2b+l_\alpha^2}{2}s^2} \cos s(r+r_e) \, ds. \end{aligned}$$

Оба интеграла являются косинус-преобразованием Фурье гауссовых функций. Как было показано ранее (2.15), косинус-преобразование Фурье гауссовой функции есть гауссова функция, в данном случае с аргументами  $r-r_e$  и  $r+r_e$ . Вторая гауссовая функция в области  $r$  больших  $r_e$  практически близка к нулю. Поэтому справедливо уравнение (25).

В более высоком приближении

$$f(r) = \text{const} \frac{C}{r_e} e^{-\frac{[r-r_g(1)]^2}{2(2b+l_\alpha^2)}}. \quad (3.1.26)$$

Так как в  $f(r)$  пик гауссов, то  $r_g(1) = r_m$ , где  $r_m$  — положение максимума пика. Следовательно, положение максимума пика в  $f(r)$  отличается от равновесного значения

$$r_m = r_g(1) = r_e - \frac{l_\alpha^2}{r_e}. \quad (3.1.27)$$

**2. Ангармоническое приближение.** Рассмотрение колебаний двухатомных молекул в ангармоническом приближении основано на потенциальной функции Морзе

$$V(r) = D [e^{-2a(r-r_e)} - 2e^{-a(r-r_e)}], \quad (3.2.1)$$

где  $D$  — энергия диссоциации;  $a$  — постоянная ангармоничности (размерность  $\text{\AA}^{-1}$ ).

Для нулевого колебательного уровня плотность вероятности отклонений от равновесного дается функцией

$$P_0(x) = k \exp \left\{ - \left[ 2 \frac{\alpha}{a^2} \exp(-ax) \right] + \left[ a - \left( \frac{2\alpha}{a} \right) \right] x \right\}, \quad (3.2.2)$$

где  $\alpha = \frac{4\pi^2 \mu \nu_0}{h}$ ;  $\nu_0$  — частота чистого колебательного перехода.

Эту сложную функцию можно представить полиномом

$$P_0(x) = A \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 1 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n x^n \right) \exp(-\alpha x^2), \quad (3.2.3)$$

где  $A$  — нормировочный коэффициент,

$$c_1 = a; \quad c_2 = \frac{a^2}{2}; \quad c_3 = \frac{a\alpha}{3} + \frac{a^3}{6}$$

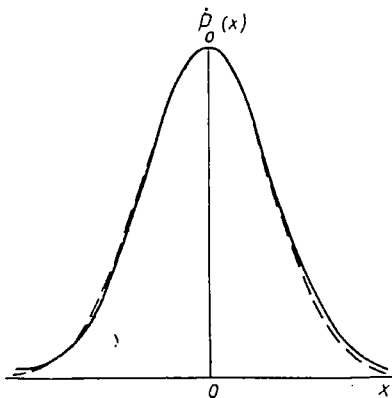
и т. д.

Учитывая, что  $x$  мало и  $\alpha \gg a^2$ , можно ограничиться небольшим количеством членов разложения по  $x$ . Действительно,  $\alpha = \frac{1}{2l_\alpha^2}$ .

При  $l_\alpha = 0,05 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 200 \text{ \AA}^{-2}$ ;  $a^2 \sim 4 \text{ \AA}^{-2}$  для большого числа молекул. Удовлетворительным представлением плотности вероятности является функция

$$P_0(x) = \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 + ax + \frac{a\alpha x^3}{3} \right\} \exp(-\alpha x^2), \quad (3.2.4)$$

Рис. 10. Функция плотности вероятности ангармонического осциллятора для  $v=0$  (пунктиром обозначена соответствующая функция для гармонического осциллятора)



которая содержит « $a$ » в первой степени. Сомножитель в фигурных скобках показывает отклонение данной функции от плотности вероятности гармонического осциллятора

$$\left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\alpha x^2). \quad (3.2.5)$$

Плотность вероятности ангармонического осциллятора имеет асимметричную форму (рис. 10). Кроме параметров  $r_e$ ;  $\alpha = \frac{1}{2l_\alpha^2}$

и  $a$  плотность вероятности ангармонического осциллятора и ее функция  $\frac{P_0(r)}{r^n}$  характеризуется также рядом параметров, как  $r_m(n)$  — положение максимума функции;  $r_g(n)$  — центр тяжести и  $\langle (r^n) \rangle^n$  — среднее  $n$ -ной степени.

Бартеллом выведены соответствующие уравнения для этих параметров

1)

$$r_m(n) = r_e + \frac{a}{2\alpha} - \frac{n}{2\alpha r_e} \quad (3.2.6)$$

из условия

$$\frac{d}{dr} \frac{P_0(r)}{r^n} = 0;$$

2)

$$r_g(n) = r_e + \frac{3a}{4\alpha} - \frac{n}{2\alpha r_e} \quad (3.2.7)$$

из условия

$$r_g(n) = \frac{\int \frac{P_0(r)}{r^{n-1}} dr}{\int \frac{P_0(r)}{r^n} dr};$$

3)

$$\langle (r^n) \rangle^n = r_e + \frac{3a}{4\alpha} + \frac{n-1}{4\alpha r_e} \quad (3.2.8)$$

из условия

$$\langle (r^n) \rangle^n = \left[ \int_0^\infty r^n P_0(r) dr \right]^{\frac{1}{n}}.$$

Ранее все эти параметры принимались одинаковыми. Приведенные уравнения правильны с точностью  $10^{-4}$  Å для заданных  $n$ ,  $a$ ,  $\alpha$  и  $r_e$ . При  $a=0$  (случай гармонических колебаний)  $r_m(n) = r_g(n)$  и отличаются от  $r_m(0) = r_g(0)$ . Среднее  $n$ -ной степени несколько отличается как от  $r_m(n)$ , так и от  $r_g(n)$ .

Подстановка функции  $P_0(r)$  из уравнения 4 в интеграл (ур. 1.35) приводит к уравнению для  $sM(s)$

$$sM(s) = \frac{F(s)}{r_e} e^{-\frac{s^2}{4\alpha}} \sin s[r_e + \rho(s)], \quad (3.2.9)$$

где

$$\rho(s) = \frac{a}{2\alpha} - \frac{1}{2\alpha r_e} + \frac{a\eta(s)}{4\alpha}.$$

Функция  $\eta(s)$  обладает следующими свойствами:

$$\eta(s) \sim 1 - \frac{s^2}{6\alpha}, \text{ если } s < (6\alpha)^{\frac{1}{2}} \approx 20 \text{ \AA}^{-1},$$

и  $\eta(s) \rightarrow 0$ , если  $s > (6\alpha)^{\frac{1}{2}}$ .

Можно переписать уравнение для  $sM(s)$ , учитывая зависимость  $r_g(1)$  от  $\alpha$ ,  $a$  и  $r_e$

$$\begin{aligned} sM(s) &= \frac{F(s)}{r_e} e^{-\frac{s^2}{4\alpha}} \sin s \left[ r_g(1) - \frac{as^2}{24\alpha^2} \right] = \\ &= \frac{F(s)}{r_e} e^{-\frac{s^2 r_\alpha^2}{2}} \sin s \left[ r_g(1) - \frac{ar_\alpha^4}{6} s^2 \right] = \\ &= \frac{F(s)}{r_e} e^{-\frac{s^2 r_\alpha^2}{2}} \sin s [r_g(1) - ks^2]. \end{aligned} \quad (3.2.10)$$

Так как кривая радиального распределения  $f(r)$  определяется синус-преобразованием произведения двух функций

$$f(r) = \int_0^\infty sM(s) \exp(-bs^2) \sin sr \, ds,$$

используя теорему свертки и предполагая, что  $F = C = \text{const}$ , получим общее выражение

$$f(r) = C \left( \frac{\pi}{16b} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho^{-1} P(\rho) \exp \left[ -\frac{(r-\rho)^2}{4b} \right] d\rho. \quad (3.2.11)$$

Подставляя явное выражение  $P_0(\rho)$  из уравнения (4), можно получить следующую формулу:

$$\begin{aligned} f(r) &= \frac{C}{2r_e} \left( \frac{a\pi}{\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 + \left[ \frac{(a-r_e^{-1})}{\gamma} + \frac{a(\gamma-1)}{2\gamma^2} \right] x + \right. \\ &\quad \left. + \frac{aax^3}{3\gamma^3} \right\} \exp \left( -\frac{ax^2}{\gamma} \right), \end{aligned} \quad (3.2.12)$$

где  $\gamma = 4ba + 1$ . При выводе опущен квадратичный терм в разложении. Центр тяжести  $f(r)$  совпадает с центром тяжести  $\frac{P_0(r)}{r}$ .

Положение же максимума  $f(r)$  зависит от величины  $b$  и в общем больше, чем  $r_e$  или  $r_m(1)$ .

**3. Зависимость функции плотности вероятности от температуры.** Рассмотрим случай двухатомной молекулы в приближении гармонического осциллятора. Функция плотности вероятности от-



клонений от равновесного значения зависит от квантового числа  $\nu$  осциллятора. Плотность вероятности распределения межъядерных расстояний, усредненная по всем колебательным состояниям, определяется уравнением

$$P(x, T) = W(q) = \frac{\sum_{\nu} \Psi_{\nu}^2(q) e^{-\frac{E_{\nu}}{kT}}}{\sum_{\nu} e^{-\frac{E_{\nu}}{kT}}}, \quad (3.3.1)$$

где

$$x = r - r_e; \quad q = \beta x; \quad \beta = \sqrt{\frac{4\pi^2\mu\nu}{h}}.$$

Впервые аналитическое выражение  $W(q)$  для гармонического осциллятора было получено Блохом (функция  $W(q)$  называется функцией Блоха). Но наиболее современный вывод уравнения для  $W^2(q)$  принадлежит Рейтану.

Перепишем еще раз эрмитовскую функцию для  $\Psi_{\nu}(q)$

$$\Psi_{\nu}(q) = (2^{\nu} \nu! \pi^{-\frac{1}{2}})^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{q^2}{2}} H_{\nu}(q),$$

где  $H_{\nu}(q)$  — полиномы Эрмита. Тогда в сокращенной записи

$$P_h(r, T) = W(q) = \frac{\pi^{-\frac{1}{2}} e^{-q^2} S_0^0(q, q)}{\sum_{\nu=0}^{\infty} \kappa^{\nu}}, \quad (3.3.2)$$

где

$$S_0^0(\xi, \eta) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \left[ \frac{H_{\nu}(\xi)}{\nu!} \right] \left( \frac{\kappa}{2} \right)^{\nu} H_{\nu}(\eta);$$

$$\kappa = e^{-\gamma} \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{h\nu}{kT}.$$

Так как по определению полином Эрмита (Матем. дополн., гл. III, § 1)

$$H_{\nu}(\eta) = (-1)^{\nu} e^{\eta^2} \frac{d^{\nu}}{d\eta^{\nu}} e^{-\eta^2}, \quad (3.3.3)$$

то, используя известные соотношения для полиномов Эрмита, найдем

$$S_0^0(\xi, \eta) = e^{\eta^2} \left\{ \sum_{\nu=0}^{\infty} \left[ \frac{H_{\nu}(\xi)}{\nu!} \right] \left[ -\kappa \frac{\partial}{2\partial\eta} \right]^{\nu} \right\} e^{-\eta^2}. \quad (3.3.4)$$

Введем преобразование Фурье функции  $e^{-\eta^2}$

$$e^{-\eta^2} = \pi^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\tau^2} e^{2i\eta\tau} d\tau. \quad (3.3.5)$$

Такое представление получается из уравнения преобразования Фурье гауссовой функции простой подстановкой.

Тогда

$$S_0^0(\xi, \eta) = \pi^{-\frac{1}{2}} e^{\eta^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \sum_{\nu=0}^{\infty} \left[ \frac{H_{\nu}(\xi)}{\nu!} \right] (-\kappa i\tau)^{\nu} \right\} e^{-\tau^2 + 2i\eta\tau} d\tau. \quad (3.3.6)$$

Учитывая, что

$$\left( \frac{\partial}{\partial\eta} \right)^{\nu} e^{2i\eta\tau} = (2\tau i)^{\nu} e^{2i\eta\tau},$$

оказывается возможно провести суммирование под интегралом, если использовать уравнение производящей функции полиномов Эрмита

$$e^{-t^2 + 2tx} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{k!} H_k(x). \quad (3.3.7)$$

При этом  $t = -\kappa i\tau$  и  $t^2 = -\kappa^2\tau^2$ , а  $x = \xi$ . После такой замены

$$S_0^0(\xi, \eta) = \pi^{-\frac{1}{2}} e^{\eta^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\kappa^2\tau^2 - 2\kappa i\tau\xi} e^{-\tau^2 + 2i\eta\tau} d\tau. \quad (3.3.8)$$

Перегруппировав показатели, придем к преобразованию Фурье

$$\begin{aligned} S_0^0(\xi, \eta) &= \pi^{-\frac{1}{2}} e^{\eta^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{(\kappa^2-1)\tau^2} e^{2i\tau(\eta-\kappa\xi)} d\tau = \\ &= \pi^{-\frac{1}{2}} e^{\eta^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(1-\kappa^2)\tau^2} e^{2i\tau(\eta-\kappa\xi)} d\tau. \end{aligned} \quad (3.3.9)$$

Используя уравнение преобразования Фурье

$$f(u) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} e^{iux} dx = \frac{1}{\sqrt{a}} e^{-\frac{u^2}{4a}},$$

найдем

$$S_0^0(\xi, \eta) = e^{\eta^2} (1 - \kappa^2)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{(\eta - \kappa\xi)^2}{1 - \kappa^2}}. \quad (3.3.10)$$

Возвращаясь к уравнению (2) и просуммировав геометрическую прогрессию, получим

$$\frac{1}{\sum_{v=0}^{\infty} \kappa^v} = 1 - \kappa.$$

Следовательно, из приведенных уравнений можно прийти к окончательному результату

$$W(q) = P_h(x, T) = \pi^{-\frac{1}{2}} (1 - \kappa)^{\frac{1}{2}} (1 + \kappa)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{(\eta - \kappa\xi)^2}{1 - \kappa^2}} e^{-q^2} e^{\eta^2}.$$

При  $\eta = \xi = q$

$$\begin{aligned} W(q) &= \pi^{-\frac{1}{2}} \left[ \frac{1 - \kappa}{1 + \kappa} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-q^2} \frac{(1 - \kappa)^2}{1 - \kappa^2} = \\ &= \pi^{-\frac{1}{2}} \left[ \frac{1 - \kappa}{1 + \kappa} \right]^{-\frac{1}{2}} e^{-q^2} \left( \frac{1 - \kappa}{1 + \kappa} \right). \end{aligned} \quad (3.3.11)$$

Удобно произвести следующую замену:

$$\frac{1 - \kappa}{1 + \kappa} = \frac{1 - e^{-\gamma}}{1 + e^{-\gamma}} = \frac{e^{\frac{\gamma}{2}} - e^{-\frac{\gamma}{2}}}{e^{\frac{\gamma}{2}} + e^{-\frac{\gamma}{2}}} = \operatorname{th} \frac{\gamma}{2}.$$

Тогда

$$P_h(x, T) = W(q) = \pi^{-\frac{1}{2}} \left[ \operatorname{th} \frac{\gamma}{2} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-\left[ \operatorname{th} \left( \frac{\gamma}{2} \right) \right]^2 q^2}. \quad (3.3.12)$$

Следовательно, суммарная функция распределения  $P_h(x, T)$  имеет гауссовую форму, хотя  $P_v(x)$  для  $v \neq 0$  являются функциями с несколькими пиками. Среднеквадратичная амплитуда колебания

$$l_h^2(T) = \int_0^{\infty} (r - r_e)^2 P_h(r, T) dr$$

может быть сразу определена из уравнения для  $W(q)$ , так как

$$\frac{(r - r_e)^2}{2l_h^2} = q^2 \operatorname{th} \frac{\gamma}{2} = (r - r_e)^2 \beta^2 \operatorname{th} \frac{\gamma}{2}.$$

Откуда следует, что

$$l_h^2 = \frac{\beta^{-2}}{2} \operatorname{cth} \frac{h\nu}{2kT} = \frac{h}{8\pi^2 \mu \nu} \operatorname{cth} \frac{h\nu}{2kT} = l_z^2 \operatorname{cth} \frac{h\nu}{2kT}. \quad (3.3.13)$$

Таким образом, усредненная по всем колебательным состояниям функция распределения зависит от температуры. Эта зависимость выражается через зависимость среднеквадратичной амплитуды колебаний от температуры. Асимптотический характер амплитуды колебаний при  $T \rightarrow 0$  и  $T \rightarrow \infty$  можно определить из свойств функции  $\operatorname{cth} \frac{h\nu}{2kT}$ .

$$\operatorname{cth} \frac{h\nu}{2kT} = \frac{e^{\frac{h\nu}{2kT}} + e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{e^{\frac{h\nu}{2kT}} - e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}.$$

При  $T \rightarrow 0$

$$\operatorname{cth} \frac{h\nu}{2kT} \rightarrow 1 \quad \text{и} \quad l_h^2 \rightarrow l_\alpha^2 = \frac{h}{8\pi^2 \mu \nu}.$$

Если  $T \rightarrow \infty$ , то

$$\operatorname{cth} \frac{h\nu}{2kT} \rightarrow \infty \quad \text{и} \quad l_h^2 \rightarrow \infty.$$

Следовательно, при  $T=0$  все молекулы находятся на уровне энергии  $\nu=0$ , а при высоких температурах значительно увеличивается полуширина функции распределения.

В случае ангармонического осциллятора можно представить функцию плотности вероятности, зависящую от температуры, в виде ряда по степеням  $x=r-r_e$

$$P_a(x, T) = P_h(x, T) \left( 1 + \sum_n c_n x^n \right), \quad (3.3.14)$$

где  $P_h(x, T)$  — плотность вероятности гармонического осциллятора (12);  $c_n = c_n(T)$  — коэффициенты разложения, зависящие от температуры. К сожалению, коэффициенты  $c_n$  могут быть точно вычислены только для нулевого колебательного уровня для потенциала Морзе.

Уравнение (14) позволяет проанализировать общий характер выражений для основных параметров функции  $P_a$  и их зависимость от температуры.

Бартеллом и Кучицу получены уравнения для параметров  $r_g = r_g(0)$ ;  $r_g(1)$  и  $r_m(1)$ , а также  $l_e^2 = \langle (r - r_e)^2 \rangle$  (среднеквадратичное отклонение от  $r_e$ ) и

$$l_g^2 = \langle (r - r_g)^2 \rangle = l_e^2 - (r_g - r_e)^2$$

(среднеквадратичное отклонение от  $r_g$ ). Ими показано, что в достаточно хорошем приближении можно принять, что

$$r_g = r_e + \frac{3al_h^2}{2}, \quad (3.3.15)$$

где  $a$  параметр ангармоничности в функции Морзе;

$$r_g(1) = r_g - \frac{l_h^2}{r_e}; \quad (3.3.16)$$

$$l_g \approx l_e \approx l_h.$$

Поэтому зависимость от температуры указанных параметров будет определяться только функцией  $l_h = l_h(T)$ .

В этом приближении молекулярная составляющая интенсивности рассеяния электронов сохраняет такой же вид, как (3.1.22) для гармонического осциллятора и (3.2.10) для ангармонического осциллятора. При этом только величины  $l_\alpha^2$  заменяются на величины  $l_h^2$ , т. е. в общем случае мы имеем

$$sM(s) = \frac{F(s)}{r_e} e^{-\frac{l_h^2 s^2}{2}} \sin s(r_g(1) - ks^2), \quad (3.3.17)$$

где  $k = c_3 l_h^6$ .

Увеличение  $l_h^2$  с увеличением температуры в основном должно приводить к более сильному затуханию синусоиды.

Кривая радиального распределения  $f(r)$  для гармонического осциллятора будет эквивалентна гауссовой форме (3.1.26) при замене  $l_\alpha^2$  на  $l_h^2$ , а для ангармонического осциллятора — аналогично функции (3.1.12).

**4. Функция радиального распределения в квазикинематическом приближении.** Функция  $sM(s)$  является синус-преобразованием Фурье функции  $\frac{P(r)}{r}$  только в том случае, если коэффициент перед интегралом в (3.1.35) есть постоянная величина. Для молекул, содержащих одинаковые атомы или атомы с небольшой разницей в порядковых номерах ( $\Delta Z < 5 \div 10$ ), такое приближение справедливо при небольших углах рассеяния. Во втором случае при небольших различиях в  $Z$  удовлетворительным приближением может быть такое равенство

$$\cos \Delta \eta_{ij} = \cos \delta s, \quad (3.4.1)$$

где  $\delta$  — постоянная величина.

Тогда для двухатомной молекулы

$$sM(s) = \frac{|f_i(s)| |f_j(s)|}{\sum_{i=1,2} \left[ f_i^2(s) + \frac{4S_i(s)}{s^4} \right]} \cos \delta s \int_0^{\infty} \frac{P(r)}{r} \sin sr \, dr. \quad (3.4.2)$$

Если

$$\frac{|f_i(s)| |f_j(s)|}{\sum_{i=1,2} \left[ f_i^2(s) + \frac{4S_i(s)}{s^4} \right]} = \text{const} = C, \quad (3.4.3)$$

то для двухатомной молекулы

$$sM(s) = C \cos \delta s \int_0^{\infty} \frac{P(r)}{r} \sin sr \, dr. \quad (3.4.4)$$

В ангармоническом приближении

$$sM(s) = C e^{-\frac{l_\alpha^2 s^2}{2}} \cos \delta s \sin s [r_g(1) - ks^2].$$

Для малых  $\delta$  и относительно небольших  $s$

$$\cos \delta s \approx 1 - \delta^2 s^2 \approx e^{-\delta^2 s^2}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} sM(s) &= C e^{-\frac{s^2(l_\alpha^2 + 2\delta^2)}{2}} \sin s [r_g(1) - ks^2] = \\ &= C e^{-\frac{s^2 u^2}{2}} \sin s [r_g(1) - ks^2]. \end{aligned} \quad (3.4.5)$$

Следовательно, при небольших различиях в порядковых номерах атомов фазовый множитель  $\cos \Delta \eta_{ij}$  соответствует увеличению эффективной амплитуды колебаний пар атомов. С другой стороны, для  $sM(s)$  в гармоническом приближении имеем

$$\begin{aligned} sM(s) &= \frac{C}{r_e} e^{-\frac{s^2 l_\alpha^2}{2}} \cos s \delta \sin s r_g(1) = \\ &= \frac{C}{2r_e} e^{-\frac{s^2 l_\alpha^2}{2}} \sin s [r_g(1) + \delta] + \frac{C}{2r_e} e^{-\frac{s^2 l_\alpha^2}{2}} \sin s [r_g(1) - \delta]. \end{aligned} \quad (3.4.6)$$

сумму двух термов, соответствующих расстояниям  $r_g(1) + \delta$  и  $r_g(1) - \delta$ . Кривая радиального распределения, соответствующая этой функции  $sM(s)$ , представляет сумму двух гауссовых пиков

$$f(r) \cong \frac{C}{r_e} e^{-\frac{[r - r_g(1) - \delta]^2}{2(2b + l_\alpha^2)}} + \frac{C}{r_e} e^{-\frac{[r - r_g(1) + \delta]^2}{2(2b + l_\alpha^2)}}. \quad (3.4.7)$$

При достаточно больших  $\delta$  ( $\delta > 0,1 \text{ \AA}$ ) в функции  $f(r)$  может наблюдаться расщепление одного пика на два. Следовательно, гауссовой форме  $P(r)$  соответствует существенно отличная от нее функция  $f(r)$ , отражающая различие фаз рассеяния разными по атомному номеру атомами.

Более точной аппроксимацией функции

$$F(s) = \frac{|f_i(s)| |f_j(s)|}{\sum_{i=1,2} \left[ f_i^2(s) + \frac{4S_i(s)}{s^4} \right]} \cos \Delta \eta_{ij}, \quad (3.4.8)$$

являющейся четной функцией, будет разложение в ряд по косинусам

$$F(s) = \sum_{q=0} C^q \cos \delta^q s. \quad (3.4.9)$$

Тогда в гармоническом приближении функции  $sM(s)$  и  $f(r)$  представляют ряды соответственно термов и гауссовых пиков для межъядерных расстояний  $r_g(1) \pm \delta^q$

$$sM(s) = \sum_q \frac{C^q}{r_e} e^{-\frac{i_\alpha^2 s^2}{2}} \sin s [r_g(1) \pm \delta^q], \quad (3.4.10)$$

$$f(r) \cong \sum_q \frac{C^q}{r_e} e^{-\frac{[r-r_g(1) \pm \delta^q]^2}{2l_\alpha^2}}. \quad (3.4.11)$$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Давтян О. Н. Квантовая химия. М., «Высшая школа», 1962.
2. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., ГИФМЛ, 1962.
3. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М., ИЛ, 1949.
4. Karle J., Karle I. «J. Chem. Phys.», 17, 1052, 1949.
5. Bartell L. S. «J. Chem. Phys.», 23, 1219, 1955.
6. Kuchitsu K., Bartell L. S. «J. Chem. Phys.», 35, 1945, 1961.
7. Сивин С. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М., «Мир», 1971.
8. Рамбиди Н. Г., Спиридонов В. П., Алексеев Н. В. ЖСХ, 3, 347, 1962.
9. Спиридонов В. П., Рамбиди Н. Г., Алексеев Н. В. ЖСХ, 6, 481, 1965.
10. Анашкин М. Г., Вилков Л. В. «Вестн. Моск. ун-та», сер. химия, № 2, 38, 1968.

#### § 4. Плотность вероятности распределения пар ядер и интенсивность рассеяния электронов многоатомными молекулами

Теоретическое выражение для интенсивности рассеяния рентгеновских лучей молекулами с учетом теплового движения атомов было выведено Джеймсом в 1932 г. Позднее, в 1950 г., Д. Карл и А. Карл обобщили результаты, полученные Джеймсом, на случай рассеяния электронов молекулами. Морино и Хирота в 1955 г., полнее используя гармоническое приближение, получили уточненные выражения для функции плотности вероятности распределения пар ядер и интенсивности рассеяния электронов молекулами. В дальнейшем ряд авторов проводили различного рода уточнения полученных ранее результатов, в том числе с учетом ангармоничности колебаний.

Выше было выведено выражение для интенсивности рассеяния электронов двухатомными молекулами. Однако, прежде чем получить соответствующие результаты для произвольной многоатомной молекулы, остановимся несколько подробнее на некоторых характеристиках колебаний ядер в молекуле.

Как известно, молекула представляет собой систему из  $N$  атомов, совершающих колебательные движения вокруг некоторых положений, соответствующих наиболее устойчивой конфигурации системы в целом. Очевидно, в последнем случае система обладает минимальной потенциальной энергией. Такую конфигурацию принято называть равновесной, а соответствующие ей межъядерные расстояния — равновесными.

Поскольку молекула обладает  $3N$  степенями свободы, любое изменение этой системы в пространстве можно описать с помощью  $3N$  координат. Кинетическая энергия такой системы будет зависеть от  $3N$  координат. Потенциальная энергия будет определяться лишь изменениями относительного расположения ядер, т. е. координатами, связанными с внутренней системой координат без учета поступательного и вращательного движений системы  $N$  атомов в целом. Тогда такая система будет обладать  $3N - 6$  внутренними колебательными степенями свободы. Матрицы кинетической ( $\mathbf{T}$ ) и потенциальной ( $\mathbf{V}$ ) энергии будут иметь вид

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \mathbf{T}^0 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{T}' \end{pmatrix}, \quad \mathbf{V} = \begin{pmatrix} \mathbf{V}^0 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix}.$$

Здесь матрицы  $\mathbf{T}^0$  и  $\mathbf{V}^0$  соответствуют внутренним координатам и имеют размерность  $3N - 6$ .  $\mathbf{T}'$  — шести «внешними» координатами (поступательное и вращательное движение системы в целом). В связи с этим колебания ядер в молекуле удобнее рассматривать с использованием внутренних или естественных координат, в качестве которых обычно выбирают изменения в процессе колебаний некоторых межъядерных расстояний и валентных углов или же только межъядерных расстояний.



Таким образом, отыскание функции плотности вероятности распределения пар ядер в произвольной молекуле и теоретическое изучение рассеяния электронов молекулами тесно связаны с решением общей колебательной задачи. Как известно, уравнение Шредингера для движения системы ядер и электронов в общем виде решить не удастся. Поэтому неизвестна точная функция потенциальной энергии для произвольной молекулы. Однако если рассматривать малые колебания, то функцию потенциальной энергии молекулы можно представить в виде ряда

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N-6} k_i R_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^{3N-6} k_{ij} R_i R_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,l=1}^{3N-6} k_{ijl} R_i R_j R_l + \dots, \quad (4.1)$$

где

$$k_i = \left( \frac{\partial V}{\partial R_i} \right)_{R_i=0}, \quad k_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right)_{\substack{R_i=0 \\ R_j=0}}, \quad k_{ijl} = \left( \frac{\partial^3 V}{\partial R_i \partial R_j \partial R_l} \right)_{\substack{R_i=0 \\ R_j=0 \\ R_l=0}};$$

$R_i$  — линейная внутренняя колебательная координата, которая определяется как линейная часть разложения истинных внутренних координат (изменений длин связей, изменений валентных углов, углов внутреннего вращения и т. п.) по какой-либо декартовой системе координат смещения;  $V_0$  — значение потенциальной энергии для равновесной конфигурации.

Выбрав за нуль отсчета потенциальной энергии энергию равновесной конфигурации и ограничиваясь в разложении (1) квадратичными членами, получим

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N-6} k_{ij} R_i R_j. \quad (4.2)$$

В таком приближении существует принципиальная возможность решения волнового колебательного уравнения. Однако решение будет более простым, если перейти от внутренних координат к так называемым нормальным координатам, которые связаны с внутренним линейным преобразованием

$$R_i = \sum_{n=1}^{3N-6} L_{in} Q_n. \quad (4.3)$$

При этом коэффициенты в (3) должны быть выбраны так, чтобы выражения для кинетической и потенциальной энергии в новых координатах содержали лишь квадратичные члены

$$2T = \sum_{n=1}^{3N-6} \dot{Q}_n^2; \quad 2V = \sum_{n=1}^{3N-6} \lambda_n Q_n^2. \quad (4.4)$$

Тогда уравнение Шредингера для колебаний приобретает вид

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{n=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 \Psi_v}{\partial Q_n^2} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{3N-6} \lambda_n Q_n^2 \Psi_v = E_v \Psi_v. \quad (4.5)$$

Преимущество нормальных координат заключается в том, что уравнение (5) распадается на  $3N-6$  уравнений для каждой нормальной координаты.

Примем, что

$$E_v = E(Q_1) + E(Q_2) + \dots + E(Q_{3N-6});$$

$$\Psi_v = \Psi(Q_1) \Psi(Q_2) \dots \Psi(Q_{3N-6}).$$

Тогда уравнение (5) выполняется, если  $\Psi(Q_n)$  и  $E(Q_n)$  удовлетворяют уравнениям

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \frac{\partial^2 \Psi(Q_n)}{\partial Q_n^2} + \frac{1}{2} \lambda_n Q_n^2 \Psi(Q_n) = E(Q_n) \Psi(Q_n). \quad (4.6)$$

Уравнение (6) представляет собой уравнение Шредингера для линейного гармонического осциллятора, и его решение хорошо известно. Таким образом, волновая функция  $\Psi_v$  из уравнения (5) может быть выражена в виде произведения  $3N-6$  функций гармонического осциллятора для каждой нормальной координаты  $Q_n$ , а полная колебательная энергия — в виде суммы энергий  $3N-6$  гармонических осцилляторов. Следовательно, использование приближения (2) и нормальных координат эквивалентно признанию того, что все нормальные колебания в молекуле являются гармоническими.

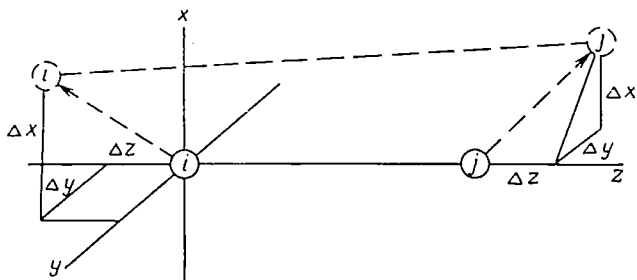


Рис. 11. Система декартовых координат, связанная с межатомным расстоянием  $r_{ij}$ . Ось  $z$  направлена вдоль линии  $i-j$

Покажем теперь, как с помощью нормальных координат можно получить функцию плотности вероятности распределения пар ядер в многоатомной молекуле.

Для этого удобно ввести свою декартову систему координат для каждой пары ядер  $ij$  в молекуле так, чтобы ось  $Z$  была направлена вдоль линии, соединяющей ядра  $ij$  (рис. 11). Ограничимся рассмотрением только одной произвольной пары ядер. Из рисунка видно, что смещение ядер из положения равновесия будут определяться величинами  $\Delta x^{(i)}, \Delta y^{(i)}, \Delta z^{(i)}$ , и  $\Delta x^{(j)}, \Delta y^{(j)}, \Delta z^{(j)}$ , а изменение межъядерного расстояния — величинами  $\Delta x_{ij} = \Delta x^{(i)} - \Delta x^{(j)}$ ,  $\Delta y_{ij} = \Delta y^{(i)} - \Delta y^{(j)}$ ,  $\Delta z_{ij} = \Delta z^{(i)} - \Delta z^{(j)}$ . При этом величина мгновенного межъядерного расстояния  $r_{ij}$  может быть представлена в виде

$$r_{ij} = [(r_{e,ij} + \Delta z_{ij})^2 + \Delta x_{ij}^2 + \Delta y_{ij}^2]^{\frac{1}{2}} = r_{e,ij} + \Delta z_{ij} + \frac{\Delta x_{ij}^2 + \Delta y_{ij}^2}{2r_{e,ij}} - \frac{1}{2r_{e,ij}^2} (\Delta z_{ij} \Delta x_{ij}^2 + \Delta z_{ij} \Delta y_{ij}^2) + \dots \quad (4.7)$$

а изменение межъядерного расстояния

$$r_{ij} - r_{e,ij} = \Delta r_{ij} = \Delta z_{ij} + \frac{1}{2r_{e,ij}} (\Delta x_{ij}^2 + \Delta y_{ij}^2) - \frac{1}{2r_{e,ij}^2} (\Delta z_{ij} \Delta x_{ij}^2 + \Delta z_{ij} \Delta y_{ij}^2) + \dots \quad (4.8)$$

Если принять, что величины  $\Delta z_{ij}$ ,  $\Delta x_{ij}$ , и  $\Delta y_{ij}$  одного порядка малости, то из соотношения (8) следует, что основной вклад в изменение межъядерного расстояния  $r_{ij}$  вносит величина проекции смещения ядер  $i$   $j$  на линию, соединяющую сами ядра  $\Delta z_{ij}$ . Остальные поправки являются величинами более высокого порядка малости.

В соответствии с преобразованием (3) любое изменение проекции межъядерного расстояния можно представить в виде разложения по нормальным координатам

$$\Delta z_{ij} = \sum_{n=1}^{3N-6} A_n Q_n; \quad \Delta x_{ij} = \sum_{n=1}^{3N-6} B_n Q_n; \quad \Delta y_{ij} = \sum_{n=1}^{3N-6} C_n Q_n. \quad (4.9)$$

Величина мгновенного межъядерного расстояния также будет выражена через нормальные координаты

$$r_{ij} = r_{ij}(Q) = r_{e,ij} + \sum_{n=1}^{3N-6} A_n Q_n + \frac{1}{2r_{e,ij}} \left[ \sum_{n=1}^{3N-6} (B_n Q_n)^2 + \sum_{n=1}^{3N-6} (C_n Q_n)^2 \right] + \dots \quad (4.10)$$

или в более общем виде (здесь и далее для краткости опустим верхний предел суммирования везде равный  $3N-6$ ).

$$r_{ij}(Q) = r_{e,ij} + \sum_n A_n Q_n + \frac{1}{2r_{e,ij}} \sum_k \sum_l (B_k B_l + C_k C_l) Q_k Q_l + \dots \quad (4.11)$$

Следовательно, плотность вероятности распределения пары ядер  $P(r_{ij})$  является функцией  $3N-6$  нормальных координат

$$P(r_{ij}) = P_{ij}(r) = P_{ij}[r(Q)]. \quad (4.12)$$

Из теории случайных функций известно, что плотность вероятности распределения функций случайного аргумента равна интегралу от совместной плотности вероятности обеих случайных величин, т. е.

$$P[y(x)] = \int_{-\infty}^{+\infty} P(x, y) dx, \quad (4.13)$$

а

$$P(x, y) = P(x) P(y/x). \quad (4.14)$$

Здесь  $P(x)$  — плотность вероятности распределения аргумента;  $P(y/x)$  — условная плотность вероятности значения функции относительно аргумента.

Если рассматриваемая функция однозначна, то при любом фиксированном значении аргумента имеется одно единственное значение функции  $\varphi(x)$ , и его вероятность равна единице. Следовательно,

$$P(y/x) = \delta[y - \varphi(x)], \quad (4.15)$$

где  $\delta$  — известная дельта-функция Дирака (Матем. дополн., гл. III, § 4). Тогда с учетом (14) и (15) соотношение (13) переписывается в виде

$$P[y(x)] = \int_{-\infty}^{+\infty} P(x) \delta[y - \varphi(x)] dx. \quad (4.16)$$

Переходя к многомерному случаю, получим

$$P[y(x_1, \dots, x_n)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} P(x_1, \dots, \dots, x_n) \delta[y - \varphi(x_1, \dots, x_n)] dx_1 \dots dx_n. \quad (4.17)$$

Плотность вероятности распределения нормальной координаты  $P(Q_n)$  определяется, как известно, квадратом модуля соответствующей волновой функции. В соответствии с уравнением (6) плотность вероятности нормальной координаты равна плотности вероятности отклонения межатомного расстояния от равновесного значения в двухатомной молекуле

$$P(Q_n) = (2\pi\overline{Q_n^2})^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{Q_n^2}{2\overline{Q_n^2}}\right], \quad (4.18)$$

где  $\overline{Q_n^2}$  — среднее значение квадрата нормальной координаты, определяемое частотой нормального колебания  $\nu_n$

$$\overline{Q_n^2} = \frac{1}{8\pi^2\nu_n} \operatorname{cth} \frac{h\nu_n}{2kT}. \quad (4.19)$$

Тогда плотность вероятности совокупности независимых нормальных координат равна произведению вероятностей, т. е.

$$P(Q) = \prod_n (2\pi\overline{Q_n^2})^{-\frac{1}{2}} \exp \left[ -\sum_n \frac{Q_n^2}{2\overline{Q_n^2}} \right]. \quad (4.20)$$

Для нашего случая уравнение (17) запишется в виде

$$P_{ij}[r(Q)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_n (2\pi\overline{Q_n^2})^{-\frac{1}{2}} \exp \left[ -\sum_n \frac{Q_n^2}{2\overline{Q_n^2}} \right] \times \\ \times \delta[r - r(Q)] dQ_1 \dots dQ_n. \quad (4.21)$$

Для вычисления интегралов в (21) используем интегральное представление  $\delta$ -функции

$$\delta(x - y) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[ik(x - y)] dk.$$

и отбросим в (11) все члены, начиная с квадратичного, т. е. примем, что

$$r_{ij}(Q) = r_{e,ij} + \sum_n A_n Q_n. \quad (4.22)$$

Тогда получим

$$P_{ij}[r(Q)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_n (2\pi\overline{Q_n^2})^{-\frac{1}{2}} \exp \left[ -\sum_n \frac{Q_n^2}{2\overline{Q_n^2}} \right] \times \\ \times \exp \left[ ix(r - r_{e,ij} - \sum_n A_n Q_n) \right] dx dQ_1 \dots dQ_n = \\ = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[ix(r - r_{e,ij})] \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_n (2\pi\overline{Q_n^2})^{-\frac{1}{2}} \times \\ \times \exp \left[ -\sum_n \frac{Q_n^2}{2\overline{Q_n^2}} - ix \sum_n A_n Q_n \right] dx dQ_1 \dots dQ_n. \quad (4.23)$$

Вычислим сначала все интегралы в уравнении (23), зависящие от  $Q_n$ . При этом оказывается, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_n \left\{ (2\pi\overline{Q_n^2})^{-\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{Q_n^2}{2\overline{Q_n^2}} - ix A_n Q_n \right] \right\} dQ_1 \dots dQ_n = \\ = \exp \left[ -\frac{x^2}{2} \sum_n A_n^2 \overline{Q_n^2} \right], \quad (4.24)$$

поскольку каждый из интегралов в (24) можно привести к табличному.

Рассмотрим выражение  $\sum_n A_n^2 Q_n^2$  в уравнении (24). Можно показать, что с учетом соотношения (9)

$$\sum_n A_n^2 \overline{Q_n^2} = \overline{\left( \sum_n A_n Q_n \right)^2} = \overline{\Delta z_{ij}^2}. \quad (4.25)$$

Действительно,

$$\overline{\left( \sum_n A_n Q_n \right)^2} = \overline{\sum_n A_n^2 Q_n^2} + \overline{\sum_m \sum_n A_m A_n Q_m Q_n} = \overline{\sum_n A_n^2 Q_n^2} = \sum_n A_n^2 \overline{Q_n^2},$$

поскольку по определению нормальные координаты являются ортонормированными и любое перекрестное произведение  $Q_m Q_n$  при  $m \neq n$  равно нулю. С учетом соотношений (24) и (25) уравнение (23) приобретает вид

$$P_{ij}(r) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\frac{\overline{\Delta z_{ij}^2}}{2} x^2 - i(r_{e,ij} - r)x \right] dx \quad (4.26)$$

и окончательно

$$P_{ij}(r) = (2\pi\overline{\Delta z_{ij}^2})^{-\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{(r - r_{e,ij})^2}{2\overline{\Delta z_{ij}^2}} \right]. \quad (4.27)$$

Интеграл в (26) вычислен методом, неоднократно использованным нами ранее.

Таким образом, плотность вероятности распределения пары ядер многоатомной молекулы в рамках принятого нами приближения (22) оказывается гауссовой функцией. Другими словами, нами кратко проведено доказательство того, что линейная функция гауссовых нормальных случайных величин есть гауссова функция. Если эту функцию изобразить в пространстве межъядерных расстояний, то абсцисса ее максимума будет совпадать с величиной равновесного межъядерного расстояния  $r_{e,ij}$ . Полуширина будет определяться средним значением квадрата проекции изменения межъ-

ядерного расстояния на линию, соединяющую ядра, или так называемой среднеквадратичной параллельной амплитудой колебания пары ядер. Важно подчеркнуть, что полученный результат совершенно не зависит от выбранной системы координат и ориентации самой пары ядер в пространстве.

Выведем теперь выражение для молекулярной составляющей интенсивности рассеяния электронов, которая должна определяться как

$$sM(s) = \sum_{i>j} F_{ij}(s) \int_0^{\infty} \frac{P_{ij}(r)}{r} \sin s r dr. \quad (4.28)$$

Как и ранее, рассмотрим отдельно член суммы (28), относящийся к паре ядер  $ij$ , т. е.

$$sM_{ij}(s) = F_{ij}(s) \int_0^{\infty} \frac{P_{ij}(r)}{r} \sin s r dr. \quad (4.29)$$

Примем, что в первом приближении

$$\frac{P_{ij}(r)}{r} = \frac{P_{ij}(r)}{r_{e,ij} + \Delta r_{ij}} \approx \frac{P_{ij}(r)}{r_{e,ij}}. \quad (4.30)$$

Тогда

$$sM_{ij}(s) = \frac{F_{ij}(s)}{r_{e,ij}} \int_0^{\infty} P_{ij}(r) \sin s r dr. \quad (4.31)$$

С учетом полученного выше результата (27) имеем

$$sM_{ij}(s) = \frac{F_{ij}(s)}{r_{e,ij}} (2\pi \overline{\Delta z_{ij}^2})^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \exp \left[ -\frac{(r - r_{e,ij})^2}{2\overline{\Delta z_{ij}^2}} \right] \sin s r dr. \quad (4.32)$$

Как и в случае двухатомных молекул, для вычисления интеграла (32) сделаем замену переменных  $r - r_{e,ij} = x$ . При этом нижний предел у интеграла будет равен  $-r_e$ . Заменим его на  $-\infty$ , поскольку вклад интеграла от  $-\infty$  до  $-r_e$  очень мал вследствие близости к нулю в этой области подынтегрального выражения. Тогда выражение (32) перепишется в виде

$$sM_{ij}(s) = \frac{F_{ij}(s)}{r_{e,ij}} (2\pi \overline{\Delta z_{ij}^2})^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{x^2}{2\overline{\Delta z_{ij}^2}} \right] \sin[s(r_{e,ij} + x)] dx. \quad (4.33)$$

Интеграл в уравнении (33) является табличным. Вычислив его, придем к окончательному результату (см. вывод ур. (3.1.22))

$$sM_{ij}(s) = \frac{F_{ij}(s)}{r_{e,ij}} \exp \left[ -\frac{\overline{\Delta z_{ij}^2}}{2} s^2 \right] \sin sr_{e,ij}. \quad (4.34)$$

Таким образом, вклад каждой пары ядер в интенсивность рассеяния электронов, как и в случае двухатомных молекул, является затухающей синусоидальной функцией, частота которой определяется величиной межъядерного расстояния, а затухание — экспоненциальным множителем, зависящим от среднеквадратичной амплитуды колебаний этой пары ядер.

С учетом (34) из уравнения (28) получим

$$sM(s) = \sum_{i>j} \frac{F_{ij}(s)}{r_{e,ij}} \exp \left[ -\frac{\overline{\Delta z_{ij}^2}}{2} s^2 \right] \sin sr_{e,ij}. \quad (4.35)$$

Следует иметь в виду, что вывод уравнения (35) не является вполне строгим.

В более высоком приближении следует учесть зависимость  $r_{ij}$  от  $Q$  хотя бы в виде (11) и отказаться от приближения (30). В этом случае удобнее вычислить сразу функцию  $\frac{P_{ij}(r)}{r}$ , как это требуется уравнением (28), а не  $P_{ij}(r)$ . При этом  $r^{-1}$  необходимо представить в виде ряда

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} = \frac{1}{r(Q)} = \frac{1}{r_e} \left[ 1 - \frac{1}{r_e} \sum_n A_n Q_n - \frac{1}{2r_e^2} \sum_k \sum_l (B_k B_l + C_k C_l) Q_k Q_l + \right. \\ \left. + \frac{1}{r_e^2} \sum_k \sum_l A_k A_l Q_k Q_l + \dots \right] \end{aligned} \quad (4.36)$$

и использовать приближение

$$\begin{aligned} \exp \left[ -\frac{ix}{2r_e} \sum_k \sum_l (B_k B_l + C_k C_l) Q_k Q_l \right] \approx \\ \approx 1 - \frac{ix}{2r_e} \sum_k \sum_l (B_k B_l + C_k C_l) Q_k Q_l. \end{aligned} \quad (4.37)$$

В итоге для функции  $\frac{P_{ij}(r)}{r}$ , используя описанный выше подход, можно получить равенство (опуская везде справа индексы  $ij$ )

$$\frac{P_{ij}(r)}{r} = \frac{(2\pi\overline{\Delta z^2})^{-\frac{1}{2}}}{r_e} \left[ 1 + \sum_{k=0}^3 \alpha_k (r - r_e)^k \right] \exp \left[ -\frac{(r - r_e)^2}{2\overline{\Delta z^2}} \right], \quad (4.38)$$



где

$$\alpha_0 = -\frac{1}{r_e^2} \left[ \frac{\overline{\Delta x^2} + \overline{\Delta y^2}}{2} - \frac{(\overline{\Delta x \Delta z})^2 + (\overline{\Delta y \Delta z})^2}{2\overline{\Delta z^2}} \right];$$

$$\alpha_1 = -\frac{1}{r_e} \left[ 1 - \frac{\overline{\Delta x^2} + \overline{\Delta y^2}}{2\overline{\Delta z^2}} + \frac{3}{2} \frac{(\overline{\Delta x \Delta z})^2 + (\overline{\Delta y \Delta z})^2}{(\overline{\Delta z^2})^2} \right];$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{r_e^2} \left[ 1 - \frac{(\overline{\Delta x \Delta z})^2 + (\overline{\Delta y \Delta z})^2}{2(\overline{\Delta z^2})^2} \right];$$

$$\alpha_3 = \frac{1}{r_e^2} \frac{(\overline{\Delta x \Delta z})^2 + (\overline{\Delta y \Delta z})^2}{2(\overline{\Delta z^2})^2}.$$

В соответствии с принятой системой координат величину  $\overline{\Delta z^2}$  называют обычно среднеквадратичной параллельной амплитудой,  $\overline{\Delta x^2}$  и  $\overline{\Delta y^2}$  — среднеквадратичными перпендикулярными амплитудами, а  $(\overline{\Delta x \Delta z})$ ,  $(\overline{\Delta y \Delta z})$  — средними перекрестными произведениями.

Таким образом, даже в гармоническом приближении функция плотности вероятности распределения пар ядер в молекуле в общем случае, согласно (38), отличается от гауссовой, и параметры асимметрии этой функции определяются величинами среднеквадратичных амплитуд колебаний.

Получим теперь более строгое выражение для интенсивности рассеяния электронов молекулами. Подставляя (38) в уравнение (28), получим

$$sM(s) = \sum_{i>j} \frac{F_{ij}(s)}{r_{e,ij}} \exp \left[ -\frac{l_{a,ij}^2}{2} s^2 \right] \sin s(r_{a,ij} - k_{ij}s^2). \quad (4.39)$$

Здесь (опуская индексы  $ij$ )

$$r_a = r_e - \frac{\overline{\Delta z^2}}{r_e} + \frac{\overline{\Delta x^2} + \overline{\Delta y^2}}{2r_e},$$

$$l_a = \overline{\Delta z^2} \left[ 1 + \frac{\overline{\Delta z^2}}{r_e^2} + \frac{\overline{\Delta x^2} + \overline{\Delta y^2}}{r_e^2} - \frac{(\overline{\Delta x \Delta z})^2 + (\overline{\Delta y \Delta z})^2}{r_e \overline{\Delta z^2}} \right],$$

$$k = \frac{(\overline{\Delta x \Delta z})^2 + (\overline{\Delta y \Delta z})^2}{2r_e} \left[ 1 - \frac{2\overline{\Delta z^2}}{r_e^2} + \frac{\overline{\Delta x^2} + \overline{\Delta y^2}}{2r_e^2} \right].$$

Следовательно, сопоставляя экспериментальные и теоретические кривые интенсивности рассеяния электронов, можно определить некоторые эффективные величины  $r_{a,ij}$  и  $l_{a,ij}$ , зависящие от формы и частоты колебаний исследуемой молекулы. Для определения равновесной геометрической конфигурации необходим учет колебательных поправок, которые могут быть рассчитаны на основе спектроскопических данных.

Уравнение  $sM(s)$  для многоатомной молекулы в гармоническом приближении колебаний ядер имеет такой же вид, как уравнение  $sM(s)$  для двухатомной молекулы в ангармоническом приближении. Это объясняется асимметрией функции  $\frac{P_{ij}(r)}{r}$ .

Среднеквадратичные амплитуды колебаний пар атомов, их проекций и перекрестных произведений могут быть рассчитаны из данных по геометрическому строению и силовому полю молекулы.

Ангармоническое приближение для колебаний многоатомных молекул значительно усложняет рассмотрение функции распределения расстояний и функции молекулярного рассеяния. Оно нашло приложение лишь для простейших многоатомных молекул типа трехатомных.

По-видимому, рационально в общем случае частную плотность вероятности межатомных расстояний для пары атомов двухатомной или многоатомной молекулы представить полиномом (3.3.14), в котором коэффициенты определены использованием уравнения Морзе для потенциала. Тогда для многоатомной молекулы, как и для двухатомной молекулы (3.3.17),

$$sM(s) = \sum_{i>j} \frac{F_{ij}(s)}{r_{e,ij}} e^{-\frac{s^2 l_{ij}^2}{2}} \sin s [r_{g,ij}(1) - k_{ij} s^2], \quad (4.40)$$

где  $l_{ij}^2 \approx l_{e,ij}^2 \approx l_{g,ij}^2$  — среднеквадратичная амплитуда колебаний пар атомов;  $r_{g,ij}(1)$  — центр тяжести функции  $\frac{P_{ij}}{r}$  и  $k_{ij}$  — константа, характеризующая эффект ангармоничности на изменение фазы терма молекулярной составляющей интенсивности рассеяния.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Karle J., Karle I. J. «J. Chem. Phys.», 18, 957, 1950.
2. Karle I. J., Karle J. «J. Chem. Phys.», 18, 963, 1950.
3. Morino Y., Hirota E. «J. Chem. Phys.», 23, 737, 1955.
4. Рамбиди Н. Г., Спиридонов В. П., Алексеев Н. В. ЖСХ, 3, 347, 1962.
5. Ежов Ю. С., Рамбиди Н. Г. ЖСХ, 8, 342, 1967.
6. Вильсон Е., Дешюс Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М., ИЛ, 1960.
7. Пугачев В. С. Теория случайных функций. М., Физматгиз, 1962.

#### § 5. Вычисление амплитуд колебаний по спектроскопическим данным

Выше было показано, что плотность вероятности распределения межъядерных расстояний для пар ядер и интенсивность рассеяния электронов многоатомными молекулами определяются ве-

личинами равновесных межъядерных расстояний и среднеквадратичных амплитуд колебаний. Таким образом, если задана конфигурация молекулы, то методами, изложенными ниже, можно рассчитать величины среднеквадратичных амплитуд колебаний и полученные результаты использовать для теоретического изучения плотности вероятности распределения пар ядер и интенсивности рассеяния электронов.

Чрезвычайную важность приобретает знание величин среднеквадратичных амплитуд колебаний при решении обратной задачи рассеяния, когда полученные экспериментально величины для повышения надежности эксперимента сравниваются с рассчитанными по спектроскопическим данным.

Первые приближенные расчеты такого рода были выполнены Джеймсом в 1932 г. задолго до появления фундаментальных работ Е. Вильсона, А. Дешиуса, М. В. Волькенштейна, М. А. Ельяшевича, Б. И. Степанова, Л. С. Маянца и др., заложивших основу современной теории колебаний. В настоящее время имеется принципиальная возможность расчета в требуемом приближении величины среднеквадратичных амплитуд и средних перекрестных произведений.

Для удобства изложения будем в дальнейшем использовать матричную форму записи уравнений, причем символом  $\mathbf{E}$  будем обозначать единичную матрицу, а символом «TR» — транспонирование матриц.

Как отмечалось выше, все изменения межъядерных расстояний  $N$ -атомной молекулы в процессе колебаний можно описать с помощью  $3N-6$  внутренних колебательных координат. Однако при  $n > 4$  общее число межъядерных расстояний  $n$ , следовательно, их изменений, равно  $N(N-1)/2$ , больше, чем общее количество независимых колебательных координат. Поэтому только  $3N-6$  изменений межъядерных расстояний, а следовательно, и амплитуд колебаний являются независимыми. Рассмотрим сначала среднеквадратичные амплитуды колебаний только для  $3N-6$  независимых изменений межъядерных расстояний. Будем считать, что линейные изменения всех межъядерных расстояний  $\Delta r_{ij}$  составляют набор  $3N-6$  внутренних колебательных координат. Тогда  $\Delta r_{ij} = \mathbf{R}_n$  — столбцовая матрица

$$\overline{\Delta r_{ij}^2} = (\overline{\mathbf{R}\mathbf{R}^{\text{TP}}})_{nn}, \quad (5.1)$$

т. е.  $n$ -ная среднеквадратичная амплитуда колебаний является  $n$ -ным диагональным элементом матрицы  $\overline{\mathbf{R}\mathbf{R}^{\text{TP}}}$ . Поскольку столбцовые матрицы внутренних и нормальных координат связаны преобразованием

$$\mathbf{R} = \mathbf{LQ}, \quad (5.2)$$

$$\overline{\Delta r_{ij}^2} = (\overline{\mathbf{L}\mathbf{Q}\mathbf{Q}^T\mathbf{L}^T})_{nn}.$$

Как отмечалось выше, матрица  $\overline{\mathbf{Q}\mathbf{Q}^T}$  содержит только диагональные элементы. Следовательно,

$$\overline{\Delta r_{ij}^2} = (\overline{\mathbf{L}\mathbf{Q}^2\mathbf{L}^T})_{nn}. \quad (5.3)$$

Таким образом, для вычисления среднеквадратичной амплитуды колебаний необходимо знать частоты нормальных колебаний, так как

$$\overline{Q_n^2} = \frac{1}{8\pi^2\nu_n} \operatorname{cth} \frac{h\nu_n}{2kT}, \quad (5.4)$$

и элементы матрицы  $\mathbf{L}$ , которую в теории колебаний называют матрицей форм колебаний.

Элементы этой матрицы можно найти из решения задачи о колебаниях. Если рассматривать колебательные движения атомов в молекуле с точки зрения классической механики, то кинетическая энергия таких движений будет определяться скоростью изменения смещений всех атомов во времени и массами атомов. В наиболее простой форме эту зависимость можно выразить с помощью декартовых координат смещения  $\Delta x^{(i)}$ ;  $\Delta y^{(i)}$ ;  $\Delta z^{(i)}$  и т. д.

$$T = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N m_i \{ [\dot{\Delta x}^{(i)}]^2 + [\dot{\Delta y}^{(i)}]^2 + [\dot{\Delta z}^{(i)}]^2 \}. \quad (5.5)$$

Здесь точкой обозначена производная по времени. Удобнее перейти к матричной форме записи и ввести матрицу-столбец « $\mathbf{X}$ » размерности  $3N$  (элементы которой — декартовы смещения всех атомов) и диагональную матрицу « $\mathbf{M}$ » размерности  $3N$  (диагональные элементы которой — массы атомов). Тогда уравнение (5) примет вид

$$2\mathbf{T} = \dot{\mathbf{X}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{X}}. \quad (5.6)$$

Однако колебательную задачу удобнее решать с использованием внутренних колебательных координат, а не декартовых. При этом переход от одних координат к другим будет линейным преобразованием. Этот переход учитывает геометрическую связь между декартовой и внутренней системами координат для молекулы. Если продифференцировать эту зависимость, т. е. перейти к приращениям в каждой из систем координат, то получим соотношения, содержащие первые степени приращений  $\Delta x^{(i)}$ ;  $\Delta y^{(i)}$ ;  $\Delta z^{(i)}$  и т. д., с одной стороны, и  $\Delta r_i$ ;  $\Delta \alpha_i$  и т. д., с другой стороны.

Таким образом,

$$\mathbf{X} = \mathbf{AR}; \quad \mathbf{R} = \mathbf{BX}, \quad (5.7)$$

где матрицы  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  связаны соотношениями

$$\mathbf{AB} = \mathbf{B}^{\text{TP}}\mathbf{A}^{\text{TP}} = \mathbf{E}. \quad (5.8)$$

Следует обратить внимание на размерности приведенных выше матриц. Так, матрица  $\mathbf{X}$  — столбцовая матрица, содержащая  $3N$  элементов;  $\mathbf{R}$  — матрица-столбец размерности  $3N-6$ ; матрица  $\mathbf{A}$  имеет  $3N$  строк и  $3N-6$  столбцов; матрица  $\mathbf{B}$  имеет  $3N-6$  строк и  $3N$  столбцов.

С учетом (7) для кинетической энергии получим

$$2\mathbf{T} = \dot{\mathbf{R}}^{\text{TP}}\mathbf{A}^{\text{TP}}\mathbf{M}\mathbf{A}\dot{\mathbf{R}} = \dot{\mathbf{R}}^{\text{TP}}\mathbf{G}^{-1}\dot{\mathbf{R}}, \quad (5.9)$$

где введено обозначение

$$\mathbf{G}^{-1} = \mathbf{A}^{\text{TP}}\mathbf{M}\mathbf{A}. \quad (5.10)$$

Матрицу  $\mathbf{G}^{-1}$  в соответствии с уравнением (9) называют обычно матрицей кинетической энергии, выраженной во внутренних координатах.

Если ограничиться гармоническим приближением, т. е. выбрать функцию потенциальной энергии колебаний молекулы в виде (4.2), то тогда

$$2\mathbf{V} = \mathbf{R}^{\text{TP}}\mathbf{F}\mathbf{R}, \quad (5.11)$$

где матрица  $\mathbf{F}$  состоит из коэффициентов  $k_{ij}$  в разложении (4.2), которые называют обычно силовыми постоянными. Матрицы  $\mathbf{G}^{-1}$  и  $\mathbf{F}$  — квадратные симметрические матрицы размерности  $3N-6$ .

С учетом связи внутренних и нормальных координат соотношение (9) примет вид

$$2\mathbf{T} = \dot{\mathbf{Q}}^{\text{TP}}\mathbf{L}^{\text{TP}}\mathbf{G}^{-1}\mathbf{L}\dot{\mathbf{Q}} = \dot{\mathbf{Q}}^{\text{TP}}\mathbf{E}\dot{\mathbf{Q}}. \quad (5.12)$$

Это равенство вытекает из определения нормальных координат (4.4). На том же самом основании соотношение (11) переписывается в виде

$$2\mathbf{V} = \mathbf{Q}^{\text{TP}}\mathbf{L}^{\text{TP}}\mathbf{F}\mathbf{L}\mathbf{Q} = \mathbf{Q}^{\text{TP}}\mathbf{\Lambda}\mathbf{Q}, \quad (5.13)$$

где  $\mathbf{\Lambda}$  — диагональная матрица с элементами  $\lambda_n = 4\pi^2\nu_n^2$ . (5.14)

Таким образом, имеем

$$\mathbf{L}^{\text{TP}}\mathbf{G}^{-1}\mathbf{L} = \mathbf{E}, \quad (5.15)$$

$$\mathbf{L}^{\text{TP}}\mathbf{F}\mathbf{L} = \mathbf{\Lambda}. \quad (5.16)$$

Для дальнейшего изложения важны некоторые преобразования полученных соотношений. Так, например:

$$\mathbf{G}^{-1}\mathbf{L} = (\mathbf{L}^{-1})^{\text{TP}}, \quad (5.17)$$

$$\mathbf{L} = \mathbf{G}(\mathbf{L}^{-1})^{\text{TP}}, \quad (5.18)$$



реним координатам<sup>1</sup>. Следовательно, искомая величина, является линейной комбинацией внутренних координат  $R$

$$\Delta r_{ij} = \sum_l U_{kl} R_l, \quad (5.25)$$

или в матричной форме

$$\Delta r_{ij} = \mathbf{U}_k \mathbf{R}, \quad (5.26)$$

где  $\mathbf{U}_k$  — соответствующая строка матрицы  $\mathbf{U}$ .

С учетом соотношения (2) получим для общего случая

$$\overline{\Delta r_{ij}^2} = \mathbf{U}_k \mathbf{L} \mathbf{Q}^2 \mathbf{L}'^T \mathbf{U}_k'^T. \quad (5.27)$$

В изложенном виде метод расчета среднеквадратичных амплитуд колебаний был предложен в работах японской школы (Морино и др.).

Отметим, что расчеты по приведенным выше уравнениям довольно трудоемки, если не учитывать с самого начала свойства симметрии рассматриваемой геометрической конфигурации. Для учета свойств симметрии молекулы на основе теории групп необходимо составить набор координат симметрии  $\mathbf{S}$ , связанных с внутренними координатами соотношениями

$$\mathbf{S} = \mathbf{C}\mathbf{R}; \quad \mathbf{R} = \mathbf{D}\mathbf{S}. \quad (5.28)$$

В свою очередь

$$\mathbf{S} = \mathbf{L}'\mathbf{Q}. \quad (5.29)$$

Тогда

$$\overline{\Delta r_{ij}^2} = \mathbf{D}_k \mathbf{L}' \overline{\mathbf{Q}^2} (\mathbf{L}')^T \mathbf{D}_k'^T, \quad (5.30)$$

где  $\mathbf{D}_k$  — соответствующая строка матрицы  $\mathbf{D}$ .

Использование координат симметрии очень удобно, поскольку матрицы  $\mathbf{G}$ ,  $\mathbf{F}$  и  $\mathbf{L}'$  разбиваются на блоки. Из-за инвариантности функции потенциальной энергии по отношению к операции симметрии и уравнения, содержащие эти матрицы, становятся более низкого порядка, чем исходные.

<sup>1</sup> Пусть требуется рассчитать, например, амплитуду колебания пары ядер, стоящих в цепи химического действия через один. Тогда по теореме косинусов имеем ( $r_i, r_j$  — длины связей;  $\alpha_{ij}$  — угол между ними)

$$r_{ij}^2 = r_i^2 + r_j^2 - 2r_i r_j \cos \alpha_{ij}.$$

Дифференцируя это соотношение и заменяя дифференциалы приращениями, получим

$$\Delta r_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} [(r_i - r_j \cos \alpha_{ij}) \Delta r_i + (r_j - r_i \cos \alpha_{ij}) \Delta r_j + r_i r_j \sin \alpha_{ij} \Delta \alpha_{ij}].$$

Недостатком метода Морино является необходимость полного решения колебательной задачи, вплоть до вычисления элементов матрицы форм колебаний. Метод расчета, предложенный Сивинном, не требует вычисления этой матрицы.

Сивинном введена матрица среднеквадратичных амплитуд колебаний

$$\Sigma = \overline{RR^{TP}}. \quad (5.31)$$

Диагональные элементы этой матрицы — это те же самые величины  $\overline{\Delta r_{ij}^2}$ , которые должны быть определены по методу Морино (1). Недиагональные элементы названы среднеквадратичными амплитудами взаимодействия. Переходя к нормальным координатам, получим

$$\Sigma = \overline{LQQ^{TP}}L^{TP} = \Lambda L L^{TP}, \quad (5.32)$$

где символом  $\Lambda$  обозначена диагональная матрица  $\overline{QQ^{TP}}$  с элементами  $Q_n^2$ .

Использование матрицы  $\Sigma$  позволяет вывести уравнения, непосредственно связывающие величины среднеквадратичных амплитуд колебаний с частотами нормальных колебаний и силовыми постоянными. Действительно, из соотношений (19) и (32) имеем вековое уравнение

$$|\Sigma G^{-1} - \Delta E| = 0, \quad (5.33)$$

или

$$|G^{-1}\Sigma - \Delta E| = 0. \quad (5.34)$$

Из соотношений (15) и (32) уравнение

$$|\Sigma F - \Lambda \Delta E| = 0, \quad (5.35)$$

где  $\Lambda \Delta$  — диагональная матрица с элементами

$$\lambda_n \Delta_n = \frac{h\nu_n}{2} \operatorname{cth} \frac{h\nu_n}{2kT}. \quad (5.36)$$

Пользуясь уравнениями (33—36), можно рассчитать единицу  $\Sigma$ . Однако следует отметить, что физический смысл имеют лишь диагональные элементы этой матрицы — среднеквадратичные амплитуды колебаний пар ядер в рассматриваемой молекуле. Необходимо также иметь в виду, что матрица  $\Sigma$  — симметрическая, и искомое число элементов равно  $t(t+1)/2$ , если  $t$  — общее количество внутренних колебательных координат. Число же линейных уравнений, получающихся из одного векового уравнения, равно  $t$ . Таким образом, полного набора частот нормальных колебаний и силовых постоянных недостаточно для определения всех элементов матрицы  $\Sigma$ . Дополнительные уравнения можно получить, если использовать обобщенную форму вековых уравнений

$$|\Sigma G^{-1} (GF)^m - \Lambda^m \Delta E| = 0, \quad (5.37)$$



где  $m = \pm 1, \pm 2, \dots$ . Расчеты по методу Сивина, несмотря на отказ от матрицы  $\mathbf{L}$ , довольно громоздки. Лишь при учете свойства симметрии они могут быть существенно облегчены.

Для определения величин среднеквадратичных амплитуд колебаний произвольных пар ядер в методе Сивина необходимо использовать соотношения, связывающие искомую величину с внутренними координатами, т. е. рассчитать матрицу

$$\mathbf{P} = \overline{\Delta r \Delta r^{\text{TP}}} = \mathbf{U} \mathbf{R} \mathbf{R}^{\text{TP}} \mathbf{U}^{\text{TP}} = \mathbf{U} \Sigma \mathbf{U}^{\text{TP}}, \quad (5.38)$$

где  $\mathbf{U}$  — матрица преобразования из соотношения (26).

Маянцем предложен метод расчета среднеквадратичных амплитуд колебаний, принципиально отличающийся от изложенных выше. Основная расчетная формула этого метода имеет вид

$$\overline{\Delta r_{ij}^2} = \frac{h}{4\pi^2} \sum_k \frac{\partial v_k}{\partial F} \operatorname{cth} \frac{h v_k}{2kT}, \quad (5.39)$$

где  $\frac{\partial v_k}{\partial F}$  — производная частоты нормального колебания по силовой постоянной, связанной с данным изменением межъядерного расстояния. Сумма в (39) содержит производные от всех частот колебаний по выбранному силовым постоянным, отличные от нуля. Сами же производные рассчитываются методом, подробно описанным в монографии Маянца.

Из описанных методов принципиальными достоинствами обладает метод Маянца, наиболее последовательно использующий полную совокупность методик теории малых колебаний. Существенное преимущество этого метода — единообразный подход к колебаниям разной степени вырождения — делает его наиболее удобным при рассмотрении колебаний многоатомных симметричных молекул.

Строгий расчет величин среднеквадратичных амплитуд колебаний в рамках изложенных методов весьма трудоемкий, поэтому пользуются различными приближениями, существенно облегчающими определение искомым величин. Первое самое очевидное приближение — разложение в ряд

$$\operatorname{cth} x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$$

Морино показал, что если использовать это разложение в виде

$$\operatorname{cth} x \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{4}, \quad (5.40)$$

то можно получить следующие уравнения для расчета амплитуд колебаний с учетом (14) и (40) для величин  $\overline{Q_n^2}$ :

$$\overline{Q_n^2} = kT \frac{1}{\lambda_n} + \frac{h^2}{64\pi^2 kT}. \quad (5.41)$$

Тогда

$$\overline{\Delta r_{ij}^2} = (\mathbf{L}\overline{\mathbf{Q}^2}\mathbf{L}^{\text{TP}})_{nn} = kT(\mathbf{L}\mathbf{A}^{-1}\mathbf{L}^{\text{TP}})_{nn} + \frac{\hbar^2}{64\pi^2 kT}(\mathbf{L}\mathbf{L}^{\text{TP}})_{nn}. \quad (5.42)$$

Принимая во внимание соотношения (16) и (20), имеем

$$\overline{\Delta r_{ij}^2} = kTF_{nn}^{-1} + \frac{\hbar^2}{64\pi^2 kT} G_{nn},$$

где  $F_{nn}^{-1}$  — соответствующий диагональный элемент матрицы, обратной матрице силовых постоянных  $\mathbf{F}$ . Если в качестве внутренних колебательных координат выбраны только изменения межъядерных расстояний, то

$$G_{nn} = \mu_{i_n} + \mu_{j_n}, \quad (5.43)$$

где  $\mu$  — обратная масса атома. Окончательно получим

$$\overline{\Delta r_{ij}^2} = kTF_{nn}^{-1} + \frac{\hbar^2}{64\pi^2 kT} (\mu_i + \mu_j). \quad (5.44)$$

Уравнение (44) можно применять в расчетах среднеквадратичных амплитуд для не очень высоких температур и частот (менее  $1200 \text{ см}^{-1}$ ). При этом максимальная ошибка будет не более 8% по сравнению с точным расчетом.

В самом общем случае с учетом (27) соотношение (44) примет вид

$$\overline{\Delta r_{ij}^2} = kT\mathbf{U}_k\mathbf{F}^{-1}\mathbf{U}_k^{\text{TP}} + \frac{\hbar^2}{64\pi^2 kT} (\mu_i + \mu_j). \quad (5.45)$$

Другой вид уравнения можно получить, если, следуя Сивину, заменить представление (40) следующим:

$$\text{cth } x = -\theta_{-3}x^{-3} + \theta_{-1}x^{-1} + \theta_1x - \theta_3x^3. \quad (5.46)$$

Тогда вместо (42) получим

$$\overline{\Delta r_{ij}^2} = -\delta(\mathbf{FGF})_{nn}^{-1} + \gamma F_{nn}^{-1} + \alpha G_{nn} - \beta(\mathbf{GFG})_{nn}, \quad (5.47)$$

а вместо (38) соотношение

$$\mathbf{P} = -\delta\mathbf{U}(\mathbf{FGF})^{-1}\mathbf{U}^{\text{TP}} + \gamma\mathbf{U}\mathbf{F}^{-1}\mathbf{U}^{\text{TP}} + \alpha\mathbf{U}\mathbf{G}\mathbf{U}^{\text{TP}} - \beta\mathbf{U}\mathbf{G}\mathbf{F}\mathbf{G}\mathbf{U}^{\text{TP}}, \quad (5.48)$$

где  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  — постоянные, зависящие от температуры и определяющиеся коэффициентами в представлении (46).

Выражения (47) и (48) могут использоваться для широкого интервала частот колебаний, вплоть до  $3000 \text{ см}^{-1}$ , причем максимальная ошибка в величинах амплитуд колебаний не превышает 0,5%.

Расчетную формулу (39) в методе Маянца также можно упростить. При этом оказывается, что

$$\overline{\Delta r_{ij}^2} \approx kTF_{nn}^{-1}. \quad (5.49)$$

Это соотношение совпадает с приближенным уравнением (44) в методе Морно при пренебрежении в ней вторым членом. Расчет по формуле (49) очень удобен для предварительных оценок величин среднеквадратичных амплитуд колебаний.

Гораздо более трудоемкими становятся расчеты величин среднеквадратичных параллельных и перпендикулярных амплитуд колебаний и средних перекрестных произведений. Если в первом

приближении отождествить  $\overline{\Delta r_{ij}^2}$  с  $\overline{\Delta z_{ij}^2}$  (как было сделано в предыдущем параграфе), то результаты, полученные для  $\Delta r_{ij}$ , можно принять за величины параллельных амплитуд колебаний.

В более высоком приближении необходимо использовать декартову систему координат и начать рассмотрение с матрицы  $\mathbf{X}$  (7). При умножении соотношения (7) слева на матрицу  $\mathbf{M}$ , а затем на матрицу  $\mathbf{A}^{\text{TP}}$  и учитывая соотношение (10), уравнение (7) примет вид

$$\mathbf{A}^{\text{TP}}\mathbf{M}\mathbf{X} = \mathbf{A}^{\text{TP}}\mathbf{M}\mathbf{A}\mathbf{R} = \mathbf{G}^{-1}\mathbf{R}. \quad (5.50)$$

Далее, умножая соотношение (50) слева на матрицы  $\mathbf{B}^{\text{TP}}$  и  $\mathbf{M}^{-1}$  и учитывая соотношение (8) для матриц  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$ , связь внутренних и нормальных координат и соотношение (17), получим

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{B}^{\text{TP}}(\mathbf{L}^{-1})^{\text{TP}}\mathbf{Q}. \quad (5.51)$$

Это соотношение для  $i$ -того элемента имеет вид

$$x_i = \sum_{lmk} M_i^{-1} B_{il}^{\text{TP}} (\mathbf{L}^{-1})_{mk}^{\text{TP}} Q_k. \quad (5.52)$$

В соответствии с изложенным в предыдущем параграфе проекция изменения межъядерного расстояния на любую декартову ось равна

$$x_i - x_j = \sum_{lmk} [M_i^{-1} B_{il}^{\text{TP}} - M_j^{-1} B_{jl}^{\text{TP}}]^{\text{TP}} (\mathbf{L}^{-1})_{mk}^{\text{TP}} Q_n. \quad (5.53)$$

Для удобства записи введем оператор  $D_{ij}$ , который, действуя на матрицу  $\mathbf{M}^{-1}\mathbf{B}^{\text{TP}}$ , выделяет матрицу-столбец с элементами

$$(M_i^{-1} B_{il}^{\text{TP}} - M_j^{-1} B_{jl}^{\text{TP}}),$$

$$D_{ij}(\mathbf{M}^{-1}\mathbf{B}^{\text{TP}}) = M_i^{-1} B_{il}^{\text{TP}} - M_j^{-1} B_{jl}^{\text{TP}}. \quad (5.54)$$

Тогда соотношение (53) примет вид

$$\Delta x_{ij} = [D_{ij}^x (\mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^{\text{TP}})] (\mathbf{L}^{-1})^{\text{TP}} \mathbf{Q}, \quad (5.55)$$

а среднее значение двойного произведения будет равно

$$\overline{(\Delta x \Delta y)_{ij}} = [D_{ij}^x (\mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^{\text{TP}})]^{\text{TP}} (\mathbf{L}^{-1})^{\text{TP}} \overline{\mathbf{Q}^2} \mathbf{L}^{-1} [D_{ij}^y (\mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^{\text{TP}})]. \quad (5.56)$$

Если  $x=y$ , то по уравнению (56) можно рассчитать величины среднеквадратичных параллельных и перпендикулярных амплитуд колебаний. В противном случае мы имеем расчетную формулу для средних перекрестных произведений.

Несмотря на громоздкий вид уравнения (56) при практическом его использовании нередко оказывается, что некоторые из перпендикулярных амплитуд колебаний и средних перекрестных произведений обращаются в нуль вследствие свойств симметрии рассматриваемой конфигурации молекулы. Тем не менее расчеты по уравнению (56) или аналогичному ему, но с использованием матрицы  $\Sigma$  довольно трудоемки и оправданы лишь в исключительных случаях.

Весьма интересным является обнаруженный впервые экспериментально эффект «сокращения» межъядерных расстояний, целиком обусловленный внутримолекулярными движениями. Наиболее ярко этот эффект проявляется при рассмотрении линейной цепочки атомов и заключается в том, что величина расстояния между непосредственно несвязанными атомами в цепочке меньше суммы промежуточных межъядерных расстояний, т. е. цепочка становится как бы нелинейной.

Действительно, если каждое межъядерное расстояние взять в виде (4.7), то алгебраическая сумма величин равновесных расстояний между двумя непосредственно несвязанными атомами и промежуточными обратится в нуль. Вклад, обусловленный перпендикулярными среднеквадратичными амплитудами, в общем случае не будет равен нулю. Таким образом, в первом приближении величина эффекта сокращения линейной молекулы определяется как

$$-\delta_{ij} = \frac{\overline{\Delta x_{ij}^2} + \overline{\Delta y_{ij}^2}}{2r_{e,i,j}} - \sum_{mn} \frac{\overline{\Delta x_{mn}^2} + \overline{\Delta y_{mn}^2}}{2r_{e,mn}},$$

где  $\Delta x_{ij} = \Delta x^{(i)} - \Delta x^{(j)}$  и т. д.

Сумма по  $m$  и  $n$  взята для всех промежуточных между атомами  $i$  и  $j$  пар ядер. Величины среднеквадратичных перпендикулярных амплитуд колебаний и, следовательно, эффект сокращения, можно рассчитать на основе спектроскопических данных одним из описанных здесь методов. Расчеты показывают, что в линейных молекулах величины эффекта сокращения межъядерных расстояний достигают нескольких сотых ангстрема, а в некоторых случаях даже превышают 0,1 Å. Особенно, если молекула имеет низкие

значения частоты деформационного колебания, как, например, в случае молекулы  $C_3O_2$ . Аналогичный эффект имеет место и в многоатомных нелинейных молекулах. Однако практические расчеты доступны лишь для некоторых типов сравнительно простых симметричных молекул.

Таким образом, колебательные движения ядер в молекулах серьезно осложняют картину распределения ядер в пространстве и оказывают существенное влияние на интенсивность рассеяния электронов молекулами. К настоящему времени достаточно подробно разработана лишь теория малых гармонических колебаний. Что касается учета ангармоничности, то в этом направлении сделаны лишь первые шаги, и расчеты можно выполнять только для очень простых систем. В частности, отмеченное выше ограничение расчетов эффекта сокращения связано прежде всего с отсутствием постоянных ангармоничности, без учета которых расчеты невозможны, даже если известны частоты колебаний для выбранной молекулы.

В заключение проиллюстрируем метод Морино на примере плоской симметричной молекулы типа  $XY_3$ . В качестве внутренних колебательных координат выберем изменение трех межъядерных расстояний  $(Y-X) - \Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3$  и трех валентных углов у атома  $X - \Delta \alpha_1, \Delta \alpha_2, \Delta \alpha_3$ .

Координаты симметрии для такой системы будут иметь вид ( $r_0$  — величина межъядерного расстояния  $X-Y$ )

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3),$$

$$S_{3a} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3),$$

$$S_{3b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_2 - \Delta r_3),$$

$$S_{4a} = \frac{r_0}{\sqrt{6}} (2\Delta \alpha_1 - \Delta \alpha_2 - \Delta \alpha_3),$$

$$S_{4b} = \frac{r_0}{\sqrt{2}} (\Delta \alpha_2 - \Delta \alpha_3).$$

При этом комбинации координат  $S_{3a}, S_{4a}$  и  $S_{3b}, S_{4b}$  — эквивалентны. Для расчета всех необходимых нам величин надо добавить к этому набору координату  $S_2$ , описывающую неплоские колебания этой молекулы. Величина среднеквадратичной амплитуды колебаний пары связанных ядер  $XY$  в выбранных координатах будет равна

$$\overline{\Delta r_{xy}^2} = \overline{\Delta r_1^2} = \overline{\Delta r_2^2} = \overline{\Delta r_3^2}.$$

Для несвязанных атомов  $\overline{\Delta r_{yy}^2}$  из геометрических соотношений можно получить

$$\begin{aligned} \overline{\Delta r_{yy}^2} &= \frac{3}{4} (\overline{\Delta r_1^2} + \overline{\Delta r_2^2}) + \frac{3}{2} \overline{\Delta r_1 \cdot \Delta r_2} + \\ &+ \frac{\sqrt{3}}{2} r_0 (\overline{\Delta r_1 \Delta \alpha_3} + \overline{\Delta r_2 \Delta \alpha_3}) + \frac{r_0}{4} \overline{\Delta \alpha_3^2}. \end{aligned}$$

Если использовать координаты симметрии, то имеем

$$\begin{aligned} \overline{\Delta r_{xy}^2} &= \frac{1}{3} (S_1^2 + 2S_3^2), \\ \overline{\Delta r_{yy}^2} &= S_1^2 + \frac{1}{2} S_3^2 + \frac{1}{6} S_4^2 - \frac{1}{\sqrt{3}} S_3 S_4. \end{aligned}$$

Координаты симметрии связаны с нормальными координатами в данном случае следующим образом:

$$\begin{aligned} \overline{S_1^2} &= L_{11}^2 \overline{Q_1^2}, \\ \overline{S_2^2} &= L_{22}^2 \overline{Q_2^2}, \\ \overline{S_3^2} &= L_{33}^2 \overline{Q_3^2} + L_{34}^2 \overline{Q_4^2}, \\ \overline{S_4^2} &= L_{43}^2 \overline{Q_3^2} + L_{44}^2 \overline{Q_4^2}, \\ \overline{S_3 S_4} &= L_{33} L_{43} \overline{Q_3^2} + L_{34} L_{44} \overline{Q_4^2}. \end{aligned}$$

Если известны элементы матриц  $\mathbf{G}$  и  $\mathbf{F}$ , то матрицу  $\mathbf{L}$  легко найти, так как уравнение (21) в этом случае распадается на два линейных и одно квадратное уравнение. Подобным образом рассчитываются величины среднеквадратичных амплитуд колебаний для произвольной многоатомной молекулы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рамбиди Н. Г., Спиридонов В. П., Алексеев Н. В. ЖСХ, 3, 357, 1962.
2. Morino Y., Kuchitsu K., Shimanouchi T. «J. Chem. Phys.», 20, 726, 1952.
3. Сивин С. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М., «Мир», 1971.
4. Вильсон Е., Дешус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М., ИЛ, 1960.
5. Маянц Л. С. Теория и расчет колебаний молекул. М., Изд-во АН СССР, 1960.
6. Almenningen A., Bastiansen O., Traetteberg M. «Acta Chem. scand.», 13, 1699, 1959.
7. Morino Y., Nakamura J., Moore P. W. «J. Chem. Phys.», 36, 1050, 1962.

### § 6. Учет внутреннего вращения в уравнениях молекулярной составляющей интенсивности рассеяния электронов

Функция распределения межъядерных расстояний  $P_{ij}(r)$  определяется из уравнения Шредингера для малых отклонений от положения равновесия (3.17). Однако межатомные расстояния через три и более связей в молекуле могут претерпевать большие изменения за счет крутильных колебаний и вращения около одной из связей, рассматриваемой в качестве оси внутреннего вращения. Например, расстояния Н...Н в  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{—OH}$  и т. п., расстояния Cl ... Cl в  $\text{CCl}_3\text{—CCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_3\text{—SiCl}_3$  и т. п.

С точки зрения теории колебаний внутреннее вращение — это переход одной из форм колебаний (крутильного колебания) во вращение около одной из связей. Крутильное колебание является нормальным колебанием, если оно может быть выделено по симметрии от других форм колебаний. Так, крутильные колебания в молекуле этана  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$  и подобных этану  $\text{CH}_3\text{—CCl}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{—CCl}_3$  и т. п. могут рассматриваться нормальными. В тех же случаях, когда крутильные колебания совпадают по симметрии с другими видами колебаний, как в молекуле ферrocена  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5$ , то выделение крутильного колебания может быть произведено благодаря резкому отличию величин частот колебаний. Обычно крутильные колебания имеют довольно низкую частоту, порядка  $100 \text{ см}^{-1}$ . Исследуем возможность выражения терма молекулярной составляющей интенсивности рассеяния для межатомного расстояния, зависящего от внутреннего вращения через параметры функции распределения этого расстояния. Уравнение (4.22) для разложения по нормальным координатам межатомного расстояния  $r_{ij}(\varphi)$ , зависящего от внутреннего вращения, примет вид

$$r_{ij}(\varphi) = r_{ijo}(\varphi) + \sum_{k=1}^{K-1} C_{ijk}(\varphi) Q_k, \quad (6.1)$$

где  $r_{ijo}(\varphi)$  — условное равновесное межатомное расстояние для определенного угла  $\varphi$ ;  $K$  — число нормальных координат. Максимальное значение  $K$  равно  $3N-6$  ( $N$  — число атомов). Такое представление межатомного расстояния  $r_{ij}(\varphi)$  приводит к следующему уравнению терма молекулярной составляющей рассеяния электронов:

$$\begin{aligned} sm_{ij}(s) &\cong C_{ij} \int P_{ij}[r(\varphi)] \frac{\sin sr(\varphi)}{r(\varphi)} dr(\varphi) \cong \\ &\cong C_{ij} \int_0^{2\pi} \prod_{k=1}^{K-1} \int_{-\infty}^{+\infty} W(Q_k) W(\varphi) \frac{\sin s \left[ r_{ijo}(\varphi) + \sum_{k=1}^{K-1} C_{ijk}(\varphi) Q_k \right]}{\left[ r_{ijo}(\varphi) + \sum_{k=1}^{K-1} C_{ijk}(\varphi) Q_k \right]} dQ_k d\varphi \cong \end{aligned}$$

$$\cong C_{ij} \int_0^{2\pi} W(\varphi) \exp \left[ -\frac{l_{ir}^2(\varphi) s^2}{2} \right] \frac{\sin s r_{ijo}(\varphi)}{r_{ijo}(\varphi)} d\varphi. \quad (6.2)$$

Принято  $r_{ij}(\varphi) \cong r_{ijo}(\varphi)$  в знаменателе (см. 4.33) и  $l_{ir}^2(\varphi) = \sum_k^{k-1} C_{ijk}^2 \langle Q_k^2 \rangle$  — среднеквадратичная амплитуда колебаний  $r_{ijo}$ , обусловленных колебаниями остова для данного  $\varphi$ . Явный вид терма  $sm_{ij}(s)$  определяется функциями  $W(\varphi)$ ,  $l_{ir}^2(\varphi)$  и  $r_{ijo}(\varphi)$ .

Функция  $r_{ijo}(\varphi)$  задается в соответствии с наиболее удобным выбором внутренних координат. Одним из вариантов этой функции служит функция

$$r(\varphi) = (C_1 - C_2 \cos \varphi)^{\frac{1}{2}}, \quad (6.3)$$

где  $C_1 = \frac{1}{2}(r_1^2 + r_2^2)$  и  $C_2 = \frac{1}{2}(r_2^2 - r_1^2)$ ;  $r_1$  — минимальное расстояние при вращении;  $r_2$  — максимальное. Отсчет  $\varphi$  производится от  $r_1$ . Доказать это равенство можно из соотношения

$$r^2 = \Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2, \quad (6.4)$$

где

$$\Delta x = a \cos \alpha + b + c \cos \beta,$$

$$\Delta y = c \sin \beta \sin \varphi,$$

$$\Delta z = a \sin \alpha - c \sin \beta \cos \varphi, \quad (6.5)$$

$a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  — длины связей и валентные углы соответственно (рис. 12).

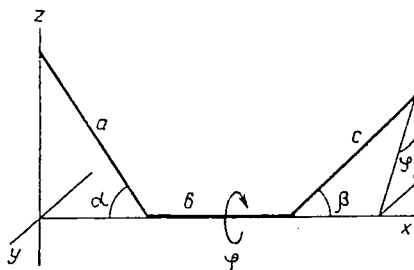


Рис. 12. Система координат для расчета межатомного расстояния, зависящего от угла вращения около центральной связи

Для  $r_1$  и  $r_2$  имеем

$$r_1^2 = (a \cos \alpha + b + c \sin \beta)^2 + (a \sin \alpha - c \sin \beta)^2,$$

$$r_2^2 = (a \cos \alpha + b + c \sin \beta)^2 + (a \sin \alpha + c \sin \beta)^2. \quad (6.6)$$

Перегруппировка в уравнении (4) для  $r$  приводит к искомому результату.



Функцию  $l_{fr}^2$  затруднительно выразить в явной форме через среднеквадратичные амплитуды нормальных колебаний. Наиболее просто  $l_{fr}^2$  выразить в параметрической форме следующим образом. Если раскрыть уравнение (4) с использованием уравнения (5), то будем иметь

$$r^2 = a^2 + c^2 + 2ac(\cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta \cos \varphi) + b^2 + 2ab \cos \alpha + 2bc \cos \beta. \quad (6.7)$$

Среднее значение квадрата приращения  $\langle \Delta r^2 \rangle$  удовлетворительно аппроксимирует функцию  $l_{fr}^2(\varphi)$ . Используя разложение в ряд Тейлора  $\Delta r = r - r_0$ , найдем среднее значение квадрата  $\langle \Delta r^2 \rangle$  по уравнению

$$\langle \Delta r^2 \rangle = \left\langle \left\{ \sum_i \left( \frac{\partial \Delta r}{\partial \theta_i} \right) \Delta \theta_i \right\}^2 \right\rangle,$$

где  $\theta_i = \Delta a, \Delta b, \Delta c, a\Delta\alpha, c\Delta\beta, \Delta\varphi$  внутренние колебательные координаты.

Для равновесной конфигурации частные производные легко получаются в виде

- 1)  $r \frac{\partial \Delta r}{\partial \Delta a} = a + b \cos \alpha + c(\cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta \cos \varphi),$
- 2)  $r \frac{\partial \Delta r}{\partial (a\Delta\alpha)} = -b \sin \alpha - c(\sin \alpha \cos \beta + \cos \alpha \sin \beta \cos \varphi),$
- 3)  $r \frac{\partial \Delta r}{\partial \Delta b} = b + a \cos \alpha + c \cos \beta,$
- 4)  $r \frac{\partial \Delta r}{\partial \Delta c} = c + a(\cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta \cos \varphi) + b \cos \beta,$
- 5)  $r \frac{\partial \Delta r}{\partial (c\Delta\beta)} = -b \sin \beta - a(\cos \alpha \sin \beta + \sin \alpha \cos \beta \cos \varphi),$
- 6)  $r \frac{\partial \Delta r}{\partial \Delta\varphi} = ac \sin \alpha \sin \beta \sin \varphi.$

(6.8)

Эти уравнения позволяют определить квадрат среднеквадратичной амплитуды колебаний  $r$ , обусловленной колебанием остова, т. е. определить  $\langle \Delta r^2 \rangle = l_{fr}^2$  при  $\langle \Delta\varphi^2 \rangle = 0$

$$r^2 l_{fr}^2 = A + B \cos \varphi + C \cos^2 \varphi. \quad (6.9)$$

Коэффициенты  $A, B$  и  $C$  зависят от различных среднеквадратичных амплитуд  $l_a^2, l_b^2, l_c^2$  и средних перекрестных произведений  $\langle \Delta a \Delta b \rangle; \langle \Delta b \Delta c \rangle$  и т. п., выражаемых через средние квадраты нормальных координат. На практике уравнение для  $l_{fr}^2$  лучше использовать в параметрическом виде (9).

Функция распределения  $W(\varphi)$  будет определяться потенциалом вращения около рассматриваемой связи, потенциальной энергией молекулы, зависящей от относительного поворота атомных групп. Истинный потенциал вращения может быть найден путем квантовомеханических расчетов энергии молекулы для различных конфигураций. Однако, чтобы избежать математических трудностей, задача определения (и задания) потенциала вращения упрощается следующим образом.

Так как потенциал внутреннего вращения молекул — периодическая функция, то он может быть представлен рядом Фурье

$$V(\varphi) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos n\varphi + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin n\varphi, \quad (6.10)$$

где  $V(\varphi)$  — потенциал внутреннего вращения;  $\varphi$  — угол внутреннего вращения;  $a_n$  и  $b_n$  — коэффициенты.

Для часто рассматриваемого случая молекул с вращающимися группами, имеющими плоскость симметрии, потенциал вращения будет четной функцией угла вращения, так как  $V(\varphi) = V(-\varphi)$ . Тогда функция  $V(\varphi)$  сведется к ряду только косинусов

$$V(\varphi) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos n\varphi. \quad (6.11)$$

Еще больше упрощение достигается, если прямо использовать симметрию вращающихся групп. Так, в молекулах  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ,  $\text{SiH}_3\text{SiH}_3$  группы  $\text{CH}_3$  и  $\text{SiH}_3$  представляют симметричные волчки симметрии  $C_{3v}$ . Потенциал вращения при неизменных длинах связей и валентных углах будет иметь трехкратную симметрию; за полный оборот исходная конфигурация повторится три раза

$$V(\varphi) = V\left(\varphi + \frac{2\pi}{3}\right) = V\left(\varphi + \frac{4\pi}{3}\right). \quad (6.12)$$

В молекуле нитрометана  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  потенциал вращения шестикратен, в молекуле ферrocена  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  сэндвичевой структуры потенциал вращения пятикратен. Для такого рода простейших случаев в общем виде с кратностью потенциала вращения, равной « $\sigma$ », вид  $V(\varphi)$  упрощается и описывается уравнением

$$V(\varphi) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} a_{k\sigma} \cos k\sigma\varphi. \quad (6.13)$$

Из общей симметрии потенциала вращения следует, что один из коэффициентов  $a_k$  должен иметь наибольшее значение. Действительно, например, для молекулы этана  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  ввиду трехкратной симметрии при полном повороте  $\text{CH}_3$ -групп потенциальная энергия будет иметь три минимума и три максимума.

Термы в уравнении (13) с  $k > 1$  обладают большей частотой. Следовательно, каждый терм этой части потенциала вращения не будет согласовываться с общим видом потенциала. Поэтому хорошее приближение потенциала вращения для относительно простых симметричных молекул представляет уравнение

$$V(\varphi) = \frac{a_0}{2} + a_\sigma \cos \sigma\varphi. \quad (6.14)$$

Если отсчет угла  $\varphi$  начинать от минимума функции  $V(\varphi)$ , т. е.  $V(\varphi) = 0$  при  $\varphi = 0$ , то

$$\frac{a_0}{2} = -a_\sigma \quad (6.15)$$

и

$$V(\varphi) = \frac{a_0}{2} (1 - \cos \sigma\varphi). \quad (6.16)$$

Так как минимумы  $V(\varphi)$  соответствуют  $\varphi = \frac{2\pi}{\sigma}k$ , то максимумы  $V(\varphi)$  будут находиться при значениях  $\varphi = \frac{\pi}{\sigma}(2k + 1)$ ,  $k = 0, 1, 2, \dots$  Из этих условий и уравнения (16) следует, что

$$V_{\text{макс}} \left[ \frac{\pi}{\sigma}(2k + 1) \right] = a_0 = V_0, \quad (6.17)$$

где  $V_0$  — барьер вращения, равный  $V_{\text{макс}} - V_{\text{мин}}$ . В окончательном виде

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2} [1 - \cos \sigma\varphi]. \quad (6.18)$$

Приведенная форма потенциала вращения не может быть использована для молекул с несколькими различными минимумами и максимумами потенциальной энергии, как, например, для молекул 1,2-дихлорэтана  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ ; *n*-бутана  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  и т. п.

Сделав предположение о потенциале вращения, нужно его вставить в уравнение Шредингера и проанализировать возможность определения волновой функции  $\Psi(\varphi)$ ,  $W(\varphi)$  и полной энергии  $E(\varphi)$ . Эта задача частично решена Нильсеном в 1932 г., который показал, что в уравнении Шредингера для вращения молекулы типа симметричного волчка с вращающимися группами атомов типа симметричного волчка (например,  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3-\text{CCl}_3$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5-\text{Fe}-\text{C}_5\text{H}_5$  и т. п.) можно разделить переменные вращения молекулы как целого и внутреннего вращения. (Если при этом симметрия или частота крутильного колебания отлична от других колебаний.) Это приводит к двум дифференциальным уравнениям, одно из которых описывает внутреннее вращение

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 I}{h^2} \left[ E - \frac{V_0}{2} (1 - \cos \sigma\varphi) \right] \Psi = 0, \quad (6.19)$$

где  $I = \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$  — приведенный момент инерции;

$I_1$  и  $I_2$  — моменты инерции вращающихся групп по отношению к соединяющей эти группы связи.

Точное решение уравнения (19) имеет место для двух крайних случаев:

1.  $V_0 = 0$  — свободное внутреннее вращение. Волновые функции этого уравнения будут пропорциональны тригонометрическим функциям  $\exp[\pm ia\varphi]$ , где  $a = 2m$ ;  $m = 0, 1, 2, \dots$ . Следовательно, для  $V_0 = 0$

$$W(\varphi) d\varphi = \frac{d\varphi}{2\pi}. \quad (6.20)$$

2.  $V_0$  относительно велико; молекула совершает крутильные колебания в области минимума  $V(\varphi)$ . В этом случае функция распределения ограничена малым интервалом значений  $\varphi$  и оправдано разложение в ряд функции  $\cos \sigma\varphi \approx \left(1 - \frac{\sigma^2 \varphi^2}{2}\right)$ . Тогда уравнение Шредингера для крутильного колебания переходит в уравнение линейного гармонического осциллятора

$$\frac{d^2\Psi}{d\varphi^2} + \frac{8\pi^2 I}{h^2} \left[ E - \frac{V_0 \sigma^2}{4} \varphi^2 \right] \Psi = 0. \quad (6.21)$$

В этом уравнении масса колеблющейся частицы (точки) заменена на  $I$  — приведенный момент инерции, а силовая постоянная  $k_{ij} = \frac{V_0 \sigma^2}{2}$ . Функция распределения такого гармонического осциллятора зависит от температуры (функция Блоха) и может быть представлена в виде

$$W(\varphi) d\varphi = \frac{1}{\sqrt{2\pi} l_t} \exp\left[-\frac{\varphi^2}{2l_t^2}\right] d\varphi, \quad (6.22)$$

где  $l_t^2 = \frac{h}{8\pi^2 \nu I} \operatorname{cth} \frac{h\nu}{2kT}$  — квадрат среднеквадратичной амплитуды крутильного колебания;

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{V_0 \sigma^2}{2I}} \quad (6.23) \text{ — частота крутильного колебания.}$$

Интересно рассмотреть случай  $h\nu < kT$ , т. е. случай малых величин частот крутильных колебаний, который встречается довольно часто, особенно при вращении около одинарных связей. Используя разложение в ряд  $\operatorname{cth} \frac{h\nu}{2kT}$  (5.40) и ограничиваясь первым членом, получим

$$l_t^2 = \frac{h}{8\pi^2 \nu I} \frac{1}{\operatorname{th} \frac{h\nu}{2kT}} \cong \frac{kT}{4\pi^2 \nu^2 I}. \quad (6.24)$$

Окончательно приходим к уравнению для  $l_i^2$

$$l_i^2 = \frac{kT}{4\pi^2 V_0^2} = \frac{2kT}{V_0 \sigma^2}. \quad (6.25)$$

Уравнение (22) примет вид

$$\begin{aligned} W(\varphi) d\varphi &= \frac{\sigma \sqrt{V_0}}{\sqrt{4\pi kT}} \exp \left[ -\frac{V_0 \sigma^2}{4} \frac{\varphi^2}{kT} \right] d\varphi \cong \\ &\cong \exp \left[ -\frac{V(\varphi)}{kT} \right] d\varphi. \end{aligned} \quad (6.26)$$

Следовательно, в случае низких частот крутильных колебаний квантово-статистическое распределение по углам может быть заменено классическим распределением.

Таким образом, для терма молекулярной составляющей рассеяния электронов, связанного с внутренним вращением, получены в явном виде функции  $W(\varphi)$ ,  $l_{fr}^2(\varphi)$ ,  $r(\varphi)$ .

Их подстановка в уравнение для  $sm_{ij}(s)$  приводит к

$$\begin{aligned} sm_{ij}(s) &\cong C_{ij} \int_0^{2\pi} \exp \left[ -\frac{V(\varphi)}{kT} \right] \exp \left[ -\frac{l_{fr}^2(\varphi) s^2}{2} \right] \times \\ &\times \frac{\sin s(C_1 - C_2 \cos \varphi)^{\frac{1}{2}}}{(C_1 - C_2 \cos \varphi)^{\frac{1}{2}}} d\varphi. \end{aligned} \quad (6.27)$$

Интегрирование по  $\varphi$  для различных функций  $V(\varphi)$ ,  $l_{fr}^2(\varphi)$  и  $r(\varphi)$  приводит к очень громоздким формулам. Более практично в каждом конкретном случае проводить или численное интегрирование прямой задачи рассеяния, или при обратной задаче рассеяния искать параметры угловых функций подынтегрального выражения.

В связи с тем, что часто вклад в рассеяние термов внутреннего вращения  $sm_{ij}(s)$  мал, то достаточную точность представления этого терма дает простое суммирование по последовательности углов  $\varphi_k$  с довольно большим интервалом  $\Delta\varphi = 10 \div 15^\circ$

$$\begin{aligned} sm_{ij}(s) &\cong C_{ij} \sum_{\varphi_i=0}^{\varphi_k=2\pi} \frac{1}{l_{fr}(\varphi_k)} \exp \left[ -\frac{V(\varphi_k)}{kT} \right] \exp \left[ -\frac{l_{fr}^2(\varphi_k) s^2}{2} \right] \times \\ &\times \frac{\sin sr_{ij0}(\varphi_k)}{r_{ij}(\varphi_k)}. \end{aligned} \quad (6.28)$$

Предполагая отсутствие зависимости коэффициента  $C_{ij}$  терма

внутреннего вращения от  $s$ , можно получить терм кривой радиального распределения

$$\begin{aligned}
 f_{ij}(r) &\cong C_{ij} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{1}{l_{fr}(\varphi)} \exp\left[-\frac{V(\varphi)}{kT}\right] \exp\left[-\frac{l_{fr}^2(\varphi) s^2}{2}\right] \times \\
 &\quad \times \exp(-bs^2) \frac{\sin sr_{ij0}(\varphi)}{r_{ij0}(\varphi)} \sin sr \, d\varphi \, ds \cong \\
 &\cong C_{ij} \int_0^{2\pi} \frac{1}{l_{fr}(\varphi)} \exp\left[-\frac{V(\varphi)}{kT}\right] \int_0^\infty \exp\left[-\frac{l_{fr}^2(\varphi) s^2}{2}\right] \exp(-bs^2) \times \\
 &\quad \times \frac{\sin sr_{ij0}(\varphi)}{r_{ij0}(\varphi)} \sin sr \, d\varphi \, ds \cong \\
 &\cong C_{ij} \int_0^{2\pi} \frac{1}{l_{fr}(\varphi)} \exp\left[-\frac{V(\varphi)}{kT}\right] \exp\left\{-\frac{[r-r_{ij0}(\varphi)]^2}{2a}\right\} \frac{d\varphi}{r_{ij0}(\varphi)},
 \end{aligned} \tag{6.29}$$

где  $a=2b+l_{fr}^2$ .

Крутильные колебания и тем более заторможенное внутреннее вращение уширяют пики, обусловленные колебаниями остова. При  $b=0$  и ограниченном изменении  $r_{ij0}(\varphi)$  в хорошем приближении функция  $f_{ij}(r)$  пропорциональна плотности вероятности

$$f_{ij}(r) \sim \frac{C_{ij}}{r_{ij0}} P_{ij}(r). \tag{6.30}$$

Полная среднеквадратичная амплитуда колебаний межатомного расстояния, зависящего от внутреннего вращения, равна

$$l_{eij}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (r-r_{ije})^2 P_{ij}(r) \, dr, \tag{6.31}$$

где  $r_{ije}$  — равновесное расстояние  $i-j$  при  $\varphi=\varphi_e$ . Из уравнений (29) и (30) получим

$$l_{ij}^2 \cong \frac{(2\pi)^{-1/2}}{C_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{2\pi} l_{fr}^{-1}(\varphi) (r-r_{ije})^2 e^{-\frac{(r-r_{ij0})^2}{2l_{fr}^2(\varphi)}} e^{-\frac{V(\varphi)}{kT}} \, d\varphi \, dr,$$

где

$$\frac{1}{C_0} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{V(\varphi)}{kT}} \, d\varphi = 1. \tag{6.32}$$

Введя обозначение

$$R = r - r_{ij0}(\varphi), \quad (6.33)$$

перепишем уравнение (32)

$$l_{ij}^2 \cong \frac{(2\pi)^{-1/2}}{C_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{2\pi} l_{fr}^{-1}(\varphi) [R + r_{ij0}(\varphi) - r_{ije}]^2 e^{-\frac{R^2}{2l_{fr}^2}} e^{-\frac{V(\varphi)}{kT}} d\varphi dR. \quad (6.34)$$

После интегрирования по  $R$  получим

$$l_{ij}^2 \cong \frac{1}{C_0} \int_0^{2\pi} l_{fr}^2(\varphi) e^{-\frac{V(\varphi)}{kT}} d\varphi + \frac{1}{C_0} \int_0^{2\pi} [r_{ij0}(\varphi) - r_e]^2 e^{-\frac{V(\varphi)}{kT}} d\varphi. \quad (6.35)$$

Первый интеграл пропорционален усредненному по  $\varphi$  квадрату амплитуды колебаний остова  $\overline{l_{fr}^2}$ , второй интеграл представляет вклад крутильных движений в квадрат полной амплитуды колебаний, т. е.

$$\overline{l_{ij}^2} = \overline{l_{fr}^2} + \overline{l_i^2}. \quad (6.36)$$

Чем меньше барьер вращения, тем больше  $\overline{l_i^2}$ , т. е. тем больше вклад крутильных колебаний в полную амплитуду колебаний межзатомного расстояния  $i-j$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рамбиди Н. Г., Спиридонов В. П., Алексеев Н. В. ЖСХ, № 3, 347, 1963.
2. Karle I. «J. Chem. Phys.», 45, 4149, 1966.
3. Cyvin S. I., Elvebredd I., Cyvin B. N., Brunvoll I., Hagen G. «Acta chem. scand.», 21, 2405, 1967.
4. Naaland A., Nilsson I. E. «Acta chem. scand.», 22, 2653, 1968.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛ И АМПЛИТУД КОЛЕБАНИЙ ПАР АТОМОВ — ОБРАТНАЯ ЗАДАЧА ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

### § 1. Основные принципы конструирования электронографов для исследования паров веществ

Обратная задача теории рассеяния, т. е. определение геометрического строения молекул, связана с измерениями величин интенсивностей рассеяния, углов рассеяния и энергий падающих электронов. Общая схема электронографа для исследования строения молекул в газовой фазе дана на рис. 13.

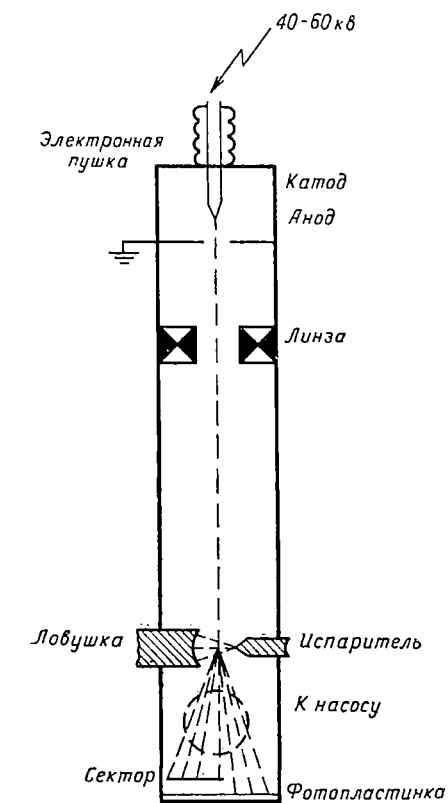
Электронографический эксперимент коротко состоит в следующем. Пучок электронов, испускаемый нитью накала катода, ускоряется в поле высокого (40—60 кв) стабилизированного напряжения между катодом и заземленным анодом и фокусируется электромагнитной линзой. Дифракционная картина, получаемая в результате пересечения электронным пучком струи пара, формируемой соплом испарителя, преобразуется быстро вращающимся сектором и регистрируется фотопластинкой. Основным методом регистрации является фотографическая регистрация рассеянного излучения, которая определяет точность измерения интенсивности рассеяния. Точность определения углов рассеяния задается электронно-оптической системой, геометрическими параметрами прибора («расстояние сопло—пластинка»), условиями рассеяния на струе пара (конструкция сопла), а также методом микрофотометрирования. Ясно, что монохроматичность падающих электронов определяется стабильностью системы питания.

В связи с тем, что в мировой практике в основном используются электронографы, сконструированные самими исследователями, существуют несколько различные варианты и методы получения электронограмм, объединяемые общими принципами. Эти принципы состоят в следующем.

Основной задачей конструирования является получение картины рассеяния от минимальных до максимальных углов рассеяния электронов. Размеры струи пара как объекта рассеяния значительно больше, а межъядерные расстояния, определяющие частоту затухающих синусоид на электронограммах, значительно меньше, чем те же величины в электронографии конденсированных веществ. Поэтому разрешающая способность прибора в газовой электронографии не является определяющей характе-



ристикой в отличие от электронографов для твердых тел. Для ускорения электронов в осветительных системах электронографов используют высокостабилизированные источники высокого напряжения. Нестабильность в лучших приборах достигает 0,01%. Измерение высокого напряжения осуществляется на основе измерений дифракционной картины поликристаллических пленок  $ZnO$ ,  $Au$ ,  $TiCl$ ,  $NH_4Cl$  или непосредственно с использованием делителя напряжения.



В основном используются напряжения от 40 до 60 кВ. Эти энергии электронов «обеспечивают» борновское приближение для относительно легких атомов и достаточны для того, чтобы не вводить релятивистские поправки. Вакуумная система обеспечивает стабильность высокого напряжения и минимальность постороннего рассеяния на остаточном газе в приборе ( $10^{-5}$  мм рт. ст.). В отличие от дифракционных приборов для исследования твердых тел при исследовании строения молекул в газовой фазе не очень труднолетучих соединений особое внимание уделяется вымораживанию паров изучаемых веществ на специально конструируемых ловушках. Для обеспечения устойчивости вакуума используются диффузионные насосы большой производительности и разделяются вакуумные системы электронной пушки и дифракционной камеры, на некоторых приборах осуществляется шлюзование фотомагазина.

Рис. 13. Принципиальная схема электронографа для исследования паров веществ

Электронно-оптическая система формирует интенсивный хорошо сфокусированный пучок электронов диаметром 0,1 мм. Конструкция прибора предусматривает минимальное постороннее рассеяние, контролируемое получением электронограмм без впуска пара. Уменьшение фона достигается многократным экранированием и покрытием внутренних стенок дифракционной камеры слоями, поглощающими вторичные электроны.

Конструкция испарителя обеспечивает оптимальную упругость пара веществ и возможность точного (0,01—0,1 мм) измере-

ния положения точки (области) дифракции от точки регистрации фотопластинки. Применяют два типа сопел испарителей (рис. 14).

1. Сопла открытого типа. Они задают высокое разрешение дифракционной картины, но требуют относительно больших затрат вещества и большие экспозиции.

2. Барабанные сопла позволяют использовать малые упругости паров веществ, но требуют учета распространения пара вдоль луча.

Зависимость функции распределения межъядерных расстояний от температуры обуславливает важность измерений температуры. Однако «сверхточных» измерений не требуется, так как зависимость  $r_{ij}$  и  $l_{ij}$  от температуры не столь резкая.

Действительно, так как для двухатомных молекул

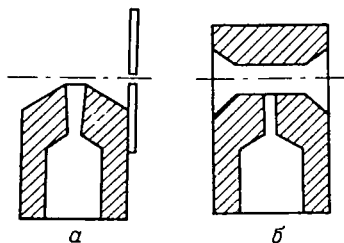


Рис. 14. Конструкция сопел испарителей: а) открытое и б) барабанное

$$l^2 \sim \frac{h^2}{8\pi^2\mu\nu} \operatorname{cth} \frac{h\nu}{2kT},$$

то для малых  $\nu$ , разлагая в ряд  $\operatorname{cth} \frac{h\nu}{2kT}$ , имеем

$$l^2 \sim \frac{T}{4\pi^2\mu\nu^2} \sim BT.$$

Для больших частот зависимость  $l$  от  $T$  будет меньше, так как заселенность высоких уровней меньше. Тогда относительная ошибка в амплитуде колебаний  $l$  из-за ошибки в измерении температуры  $T$  такова

$$\frac{\Delta l}{l} \cong \frac{\Delta T}{2T}.$$

В благоприятных случаях экспериментально среднюю амплитуду  $l$  определяют с точностью 3%. При этом возможна неточность в измерении температуры до 6%. Для комнатных температур это составляет  $\sim 20^\circ$ .

Подобные соотношения между  $l$  и  $T$  сохраняются и для многоатомных молекул. В гармоническом приближении матрица средних произведений амплитуд колебаний пар атомов дается уравнением

$$\Sigma_{ii} = \mathbf{V} \Delta \mathbf{L} \Delta^{\text{TP}} \mathbf{V}^{\text{TP}},$$

где диагональный элемент матрицы  $\Delta_i = \langle Q_i^2 \rangle = \frac{h}{8\pi^2\nu_i} \operatorname{cth} \frac{h\nu_i}{2kT}$

среднеквадратичная амплитуда нормальных координат;  $\mathbf{V}$  — матрица преобразований координат симметрии во внутренние координаты;  $\mathbf{L}$  — матрица преобразований нормальных координат в координаты симметрии. Для  $h\nu \ll kT$ , т. е. для малых частот или высоких температур,

$$\operatorname{cth} \frac{h\nu_i}{2kT} \approx 2 \frac{kT}{h\nu_i}.$$

Тогда

$$\Delta_i = kT(4\pi^2\nu^2)^{-1} = kT/\lambda_i$$

и

$$\Delta = kT\Lambda^{-1}.$$

Следовательно,

$$\Sigma_h = kT\mathbf{V}\mathbf{L}\Lambda^{-1}\mathbf{L}^{\text{TP}}\mathbf{V}^{\text{TP}} = kT\mathbf{V}\mathbf{F}^{-1}\mathbf{V}^{\text{TP}}.$$

В этом приближении среднеквадратичные амплитуды колебаний пар атомов, т. е. диагональные элементы матрицы  $\Sigma_h$ , пропорциональны температуре или

$$\frac{l(T_1)}{l(T_2)} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Зависимость  $r_g(l)$  от температуры определяется зависимостью  $l^2$  от температуры в уравнении

$$r_g(1) = r_g(0) - \frac{l^2}{r_e} = r_e + \frac{3}{2}al^2 - \frac{l^2}{r_e} = r_e + \frac{1,5ar_e - 1}{r_e}l^2,$$

где  $a$  — постоянная ангармоничности. В большинстве случаев для многих двухатомных молекул  $a$  изменяется в пределах  $1-2 \text{ \AA}^{-1}$ . Приближенная оценка изменения  $\Delta r_g(1)$  с изменением температуры может быть получена из уравнения для  $r_g(1)$ , принимая

$$\frac{1,5ar_e - 1}{r_e} \approx r_e^{-1} \quad \text{и} \quad l^2 = \left(\frac{l_T^2}{T}\right)T.$$

Тогда

$$\Delta r_g(1) \approx \frac{1}{r_e} \left[ \frac{l_T^2}{T} \right] \Delta T.$$

Следовательно, точность в  $r_g(1) \sim 0,001 \text{ \AA}$  обеспечивается измерением температуры с точностью  $\sim 20^\circ$  для  $l^2 = 0,01 \text{ \AA}^2$  и  $T \approx 300^\circ \text{ K}$ .

Следует отметить, что отношение количеств различных поворотных изомеров также незначительно зависит от температуры. Так, измерение поворотного-изомерного состава производится с невысокой точностью ( $\sim 10\%$ ) (вклад в рассеяние межатомных расстояний, зависящих от внутреннего вращения, обычно мал).

Для малых величин разностей энергий поворотных изомеров константа равновесия между двумя изомерами равна

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{-\frac{\Delta S}{R}} e^{\frac{\Delta E}{RT}},$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — концентрация поворотных изомеров;  $\Delta G$  — изменение свободной энергии. Тогда относительная ошибка в  $\frac{n_1}{n_2}$ , если  $\Delta S = \text{const}$ , равна

$$\frac{n_2}{n_1} \left( \delta \frac{n_1}{n_2} \right) = \frac{\Delta E}{RT} \frac{\delta T}{T}.$$

Обычно  $\Delta E$  изменяется в интервале от 0 до 1 ккал/моль. Если  $\Delta E = RT \sim 600$  ккал/моль, то

$$\frac{n_2}{n_1} \left( \delta \frac{n_1}{n_2} \right) = \frac{\delta T}{T}.$$

Точность измерения температуры испарителя в несколько градусов вполне достаточна для условия  $\left[ \frac{n_2}{n_1} \delta \frac{n_1}{n_2} \right] \ll 0.1$ . Дополнительная неточность измерения температуры пара при истечении в вакуум обусловлена дроссель-эффектом.

Сердцем газового электронографа является сектор. В основном (найден практически) используются кубические сектора, форма выреза которых задается уравнением для однолепестковых

$$r^3 = \frac{R_0^3}{360} \varphi$$

и для двухлепестковых  $r^3 = \frac{R_0^3}{180} \varphi$ , где  $\varphi$  — полярный угол;  $R_0$  — максимальное значение  $r$ .

Последние удобны в изготовлении, но несколько сложнее в установке на держателе. В области малых углов рассеяния иногда используют сектор  $r^2$ . Основная задача сектора

уменьшить падение интенсивности рассеяния  $\sim \frac{e^{-as^2}}{s^4}$ . Однако тех-

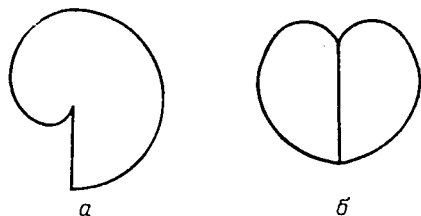


Рис. 15. Секторы: а) однолепестковый и б) двухлепестковый

нически невозможно изготовить сектор с удовлетворительной точностью выреза для полного интервала углов рассеяния от

$$s_{\text{мин}} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta_{\text{мин}}}{2} \quad \text{до} \quad s_{\text{макс}} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta_{\text{макс}}}{2}$$

( $\lambda$  — длина волны электронов).

Минимальный угол рассеяния в большинстве исследований равен  $s \sim 3-5 \text{ \AA}^{-1}$ . Экспериментально возможно получение углов рассеяния, отвечающих меньшим величинам  $s$ . Однако теория рассеяния не дает надежных величин амплитуд  $f(\theta)$  в области малых углов рассеяния. Кроме того, область  $s < 3-5 \text{ \AA}^{-1}$  малочувствительна к геометрическим параметрам. Это видно из общего уравнения для  $sM(s)$ .

Для изучения специальных вопросов, связанных с определением эффектов химической связи и поляризационных эффектов, необходимо малоугловое исследование. Величина  $s_{\text{макс}}$  определяется строением исследуемых веществ и уровнем экспериментальной техники. При исследовании молекул с легкими атомами и большими амплитудами колебаний атомов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т. п.), а также молекул, основной вклад в рассеяние которых обусловлен большими межатомными расстояниями ( $\text{C}_2\text{Vg}_4$ ,  $\text{C}_2\text{I}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Vg}_6$  и т. п.), величины  $s_{\text{макс}}$  достигают лишь  $\sim 15-25 \text{ \AA}^{-1}$ . Максимальные углы рассеяния получены норвежской школой исследователей с  $s_{\text{макс}} 60 \text{ \AA}^{-1}$ . Правда, при больших величинах  $s$  в этих исследованиях надежность экспериментальной кривой  $sM(s)$  (или  $I_{\text{полн}}(s)$ ) не очень велика. В большинстве исследований  $s_{\text{макс}} = 30 \text{ \AA}^{-1}-40 \text{ \AA}^{-1}$ . В связи с существованием фактора —

$\exp \left[ -\frac{l_{ij}^2 s^2}{2} \right]$  и бесселевой сферической функции  $\frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}$ , молеку-

лярная дифракционная картина затухает с увеличением  $s$  очень быстро. Вклад интенсивности рассеяния при больших  $s$  мал. Часто при больших величинах  $s$  картина имеет простой вид и обусловлена одним межъядерным расстоянием.

Величины  $s_{\text{мин}}$  и  $s_{\text{макс}}$  определяются расстоянием от сопла до фотопластинки, а  $s_{\text{макс}}$ , кроме того размерами фотопластинки. Величина фотопластинки определяет максимальный радиус сектора  $R_0$ . Однако существует  $\theta_{\text{мин}}$  — минимальное значение полярного угла сектора, так как этому углу соответствует минимальный вырез, который можно использовать. Поэтому существует минимальное значение

$r_{\text{мин}} = R_0 \sqrt[3]{\frac{\Phi_{\text{мин}}}{360^\circ}}$ , а  $r_{\text{мин}}$  определяет

$$s_{\text{мин}} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta_{\text{мин}}}{2} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{1}{2} \left[ \text{arc tg } \frac{r_{\text{мин}}}{L} \right],$$

где  $L$  — расстояние «сопло—пластинка». Поэтому в электронографических исследованиях получают дифракционную картину для двух или даже трех расстояний «сопло—пластинка».  $L_{\text{мин}}$  задает  $s_{\text{макс}}$ . Соотношение между различными  $L$  определяется оптимальными условиями перекрытия дифракционной картины на двух расстояниях и величиной  $s_{\text{мин}}$ .

Точность изготовления сектора должна быть очень высокой (до  $\sim 0,01$  мм), так как кубическая зависимость  $r^3$  определяет трехкратную относительную ошибку в интенсивности рассеяния. Экспериментальная интенсивность рассеяния, полученная с использованием сектора, пропорциональна углу раскрытия сектора

$$I_{\text{сект}}(s) = \frac{\varphi(s)}{360} I_{\text{полн}}(s),$$

где  $I_{\text{полн}}(s)$  — полная интенсивность рассеяния;  $I_{\text{сект}}(s)$  «секторная» интенсивность рассеяния;  $\varphi(s)$  — зависимость угла раскрытия сектора от  $s$ . Так как  $s$  и  $r$  связаны функционально (через  $\arctg \frac{r}{L}$ ), то для  $\varphi(s) \sim r^3$

$$I_{\text{сект}}(r) = \frac{r^3}{R_0^3} I_{\text{полн}}(r)$$

и, следовательно,

$$\frac{\Delta I_{\text{сект}}(r)}{I_{\text{сект}}(r)} = 3 \frac{\Delta r}{r},$$

где  $I_{\text{сект}}(r)$  — ошибка в  $I_{\text{сект}}(r)$  из-за ошибки  $\Delta r$  в  $r$ . При изготовлении сектора особенно важна гладкость контура сектора. Некоторые отклонения от заданной формы контролируются измерениями и вносятся в расчет интенсивности рассеяния в виде секторной функции.

Чтобы уменьшить влияние постороннего рассеяния на краях сектора, лепесток сектора должен быть максимально приближен к фотопластинке. Скорость вращения сектора 800—1000 об/мин.

Микрофотометрирование вращающихся или качающихся электронограмм осуществляется на промышленных микрофотометрах с записью на ленту самописца или подключением цифрового печатающего вольтметра.

Перевод плотности почернения в интенсивность рассеянных электронов осуществляется несколькими различными способами на основе электронограмм паров с кратными экспозициями. Довольно хорошим приближением для малых плотностей почернения ( $D < 0,5$  или даже  $D < 1$ ) служит равенство плотности почернения и интенсивности рассеяния электронов. Полная интенсивность рассеяния вычисляется в шкале  $s$

$$I(s) = I \left( \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{1}{2} \left[ \arctg \frac{r}{L} \right] \right),$$

где  $r$  — радиус дифракционной картины.

1. Пинскер З. Г. Дифракция электронов. М., Изд-во АИ СССР, 1949.
2. Пинскер З. Г. «Приборы и техника эксперимента», № 13, 1959.
3. Hastings I. M., Bauer S. H. «J. Chem. Phys.», 18, 13, 1950.
4. Brockway L. O., Bartell L. S. «Rev. Sci. Instrum», 25, 569, 1954.
5. Bastiansen O., Hassel O., Risberg E. «Acta chem. scand.», 9, 232, 1955.
6. Акишин П. А., Виноградов М. И., Данилов К. Д., Левкин П. П., Мартинсон Е. Н., Рамбинд Н. Г., Спиридонов В. П. «Приборы и техника эксперимента», № 2, 70, 1958.
7. Murata Y., Kuchitsu K. «J. Appl. Phys.», Japan, 9, No. 6, 591, 1970.

## § 2. Выделение экспериментальной молекулярной составляющей рассеяния

Экспериментальная кривая интенсивности рассеяния, получаемая при обработке электронограмм, представляет дифракционную картину исследуемого вещества, преобразованную секторным устройством, и включает также постороннее рассеяние. Поэтому одним из первых этапов выделения молекулярной составляющей интенсивности рассеяния — внесение поправки на постороннее рассеяние, полученное из контрольного опыта. Далее, одновременно учитываются неэквивалентность дифракционной картины, раскрытие сектора и уменьшение интенсивности с увеличением угла рассеяния умножением интенсивности рассеяния на коэффициент

$$\sec^3 \theta \frac{s^4}{\varphi(s)}, \quad (2.1)$$

где  $\theta$  — угол рассеяния;  $\varphi(s)$  — измеренный угол раскрытия сектора.

Функция  $\sec^3 \theta$  возникает в связи с тем, что интенсивность рассеяния обратно пропорциональна квадрату расстояния от точки рассеяния  $I \sim \frac{I_e}{R^2}$ , а  $R = R_0 \cos \theta$ , где  $R_0$  — расстояние от точки рассеяния до центра электронограммы. Кроме того, так как в точке  $R$  фотопластинка отклонена от падающего луча на угол  $\theta$ , в соответствии с законом освещенности интенсивность уменьшается пропорционально  $\cos \theta$ . Следовательно,

$$I \sim \frac{I_e}{R^2} \cos \theta = \frac{I_e}{R_0} \cos^3 \theta = \frac{I_e}{R_0 \sec^3 \theta}.$$

Функция  $\frac{\varphi(s)}{s^3}$  для сектора  $r^3$  называется секторной функцией и показывает отклонение угла раскрытия сектора  $\varphi(s)$  от функции  $s^3$ .

Наконец, учитывая, что борновское приближение достаточно хорошо описывает рассеяние электронов, во всяком случае основной характер рассеяния, вводится множитель  $s^4$ .

Выделение молекулярной составляющей на опыте представляет сложную задачу, так как связано с ошибками в определении интенсивности рассеяния электронов и недостатками теории рассеяния.

Экспериментальные погрешности в определяемой на опыте величине  $I_{\text{эксп}}(s)$  можно условно разделить на два вида: 1) погрешность, которая входит в величину  $I_{\text{эксп}}(s)$  в виде некоторого множителя  $k(s)$  («мультипликативная погрешность») и 2) погрешность, которая входит в виде добавочного члена  $B(s)$  («аддитивная погрешность»).

Таким образом, перепишем наиболее общее представление полной интенсивности рассеяния

$$I_{\text{полн}}(s) = I_{\text{ат}}(s) + I_{\text{мол}}(s) \quad (2.2)$$

в виде

$$I_{\text{эксп}}(s) = k(s) [I_{\text{ат}}(s) + I_{\text{мол}}(s) + B(s)]. \quad (2.3)$$

Функция  $k(s)$  возникает из-за неточности при пересчете почернения фотопластины в интенсивность рассеяния электронов, неточности определения секторной функции при использовании вращающегося сектора и т. п. Функция  $B(s)$  связана с посторонним рассеянием на диафрагмах прибора и остаточном газе (приборное рассеяние), а также с неточностями в расчетах  $I_{\text{мол}}(s)$  и  $I_{\text{ат}}(s)$  на основе используемых уравнений теории рассеяния.

Приборное рассеяние может быть измерено экспериментально и учтено. Однако из-за отсутствия прямой теоретической возможности определения функций  $k(s)$  и  $B(s)$  выделение молекулярной составляющей в большинстве работ до последнего времени производится эмпирически. Так, если предположить, что  $B(s) \approx 0$ , то, разделив левую и правую части равенства (2) на  $I_{\text{ат}}(s)$ , получим

$$I_0(s) = k(s) M(s) + k(s), \quad (2.4)$$

где

$$I_0(s) = \frac{I_{\text{эксп}}(s)}{I_{\text{ат}}(s)}.$$

Тогда

$$M(s) = \frac{I_0 - k(s)}{k(s)} = \frac{I_0(s) - I_{\text{фон}}(s)}{I_{\text{фон}}(s)}. \quad (2.5)$$

Функция  $I_{\text{фон}}(s) = k(s)$  находится графически гладким проведением линии фона на приведенной интенсивности рассеяния  $I_0(s)$ .

С другой стороны, если предположить, что  $k(s)$  близка к постоянной величине, то из уравнения (2) можно получить

$$I_{\text{мол}}(s) = \{\text{const } I_{\text{эксп}}(s) - [I_{\text{ат}}(s) + B(s)]\}. \quad (2.6)$$

Функция  $[I_{\text{ат}}(s) + B(s)]$  находится графическим путем.



Оба метода дают вполне удовлетворительные результаты. Можно считать, что основную роль играет полная аддитивная немоллекулярная составляющая экспериментальной интенсивности рассеяния  $k(s) [I_{ат}(s) + B(s)]$ , которая приближенно учитывается в обоих методах.

В связи с субъективными ошибками при графическом проведении линии фона, а также в связи с тем, что эта операция разрывает процесс автоматической машинной обработки экспериментальных данных, возникает проблема аналитического вычисления фона. Поэтому недавно было предложено немоллекулярную составляющую интенсивности рассеяния представить в виде полинома определенной степени  $s$

$$I_{фон}(s) = \sum_n a_n s^n + b e^{-cs^2},$$

где  $a_n$ ,  $b$  и  $c$  — постоянные;  $n$  — целое число (положительное или отрицательное). Степень полинома определяется методом наименьших квадратов, причем нахождение степени полинома совмещено с определением геометрических параметров молекулы.

Для расшифровки электронограмм в основном используются экспериментальные кривые  $M(s)$  и  $I_{мол}(s)$  «сшитые» для различных интервалов аргумента  $s$ . Уменьшение влияния неядерного рассеяния на функции  $M(s)$  и  $I_{мол}(s)$  достигается следующим образом. В первом случае из экспериментальной кривой  $M_{эксп}(s)$  вычитается величина  $\Delta M(s)$ , равная разности теоретических кривых  $M(s)$  для рассеяния в борновском приближении (1.30), гл. 4 или соответственно в квазикинематическом приближении (1.35), гл. 4 и для рассеяния только на ядрах молекулы (1.36), гл. 4. При использовании функции  $I_{мол}^{эксп}(s)$  производится деление на произведение  $[Z_m - F_m(s)] [Z_n - F_n(s)]$  или  $|f_m(s)| |f_n(s)|$  основных пар рассеивающих атомов  $m$  и  $n$ . Например, при исследовании норвежскими авторами циклооктатетраена  $C_8H_8$  производилось деление на  $[Z - F(s)]^2_C$  для атома углерода, а при исследовании  $UF_6$  — на  $|f_U(s)| |f_F(s)|$ . Последняя процедура соответствует уравнению для теоретической кривой  $I'_{мол}(s)$

$$I'_{мол}(s) = \frac{I_{мол}(s)}{[Z_k - F_k(s)] [Z_l - F_l(s)]} = \\ = \text{const} \sum_{n,m} \frac{[Z_n - F_n(s)] [Z_m - F_m(s)]}{[Z_k - F_k(s)] [Z_l - F_l(s)]} \int_0^{\infty} P_{nm}(r) \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (2.7)$$

В связи с тем что функция  $[Z - F(s)]$  имеет одинаковый характер зависимости от  $s$  для различных атомов, коэффициент перед интегралом в уравнении для  $I'_{мол}(s)$  приблизительно постоянен.

На основе экспериментальных кривых молекулярного рассеяния  $M(s)$  и  $I_{мол}(s)$ , в которые внесены поправки на внеядерное

рассеяние, могут быть рассчитаны кривые радиального распределения  $f(r)$ . Однако, так как экспериментальные кривые  $M(s)$  и  $I_{\text{мол}}(s)$  получаются на интервале от  $s_{\text{мин}}$  до  $s_{\text{макс}}$ , для удобства интерпретации синус-преобразования Фурье этих функций делается экстраполяция экспериментальных кривых  $M(s)$  и  $I_{\text{мол}}(s)$  к  $s=0$  по удовлетворительным теоретическим кривым. Для уменьшения эффекта обрыва при  $s_{\text{макс}}$  вводится односторонняя модифицирующая функция — искусственный температурный фактор  $\exp(-bs^2)$ , где величина  $b$  определяется из условия

$$\exp(-bs_{\text{макс}}^2) \approx 0,1.$$

Следовательно, экспериментальная кривая радиального распределения  $f(r)$  имеет вид

$$\begin{aligned} f_{\text{эксп}}(r) &= \sum_0^{s_{\text{макс}}} sM_{\text{эксп}}(s) \exp(-bs^2) \sin sr \Delta s \simeq \\ &\simeq \int_0^{\infty} sM_{\text{эксп}}(s) \exp(-bs^2) \sin sr ds. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Как следует из теории преобразований Фурье-функции  $f(r)$  являются положительными для теоретических функций  $sM(s)$  только ядерного рассеяния. Экспериментальные кривые  $f(r)$  вследствие неправильного проведения линии фона могут иметь отрицательные области. Использование принципа положительности для исправления линии фона было предложено в работе А. Карл и Д. Карла. Из имеющегося экспериментального материала по геометрическому строению молекул следует, что величина наименьшего межъядерного расстояния для большинства молекул (кроме  $r(\text{H}-\text{H})$  и  $r(\text{O}-\text{H})$ ) превышает 1 Å. Поэтому участок кривой  $f(r)$  от  $r=0$  до  $r=1$  Å всегда соответствует  $f(r)=0$ . Было предложено вначале представлять отличающуюся от нуля часть экспериментальной  $f(r)$  в этой области рядом синусоид, т. е.

$$\Delta f(r) = \sum_k A_k \sin \gamma_k r, \quad (2.9)$$

где  $k=2$  или 3. Более обосновано физически задавать  $\Delta f(r)$  в виде

$$\Delta f(r) = \sum_k A_k \exp(-a_k r^2) \sin \gamma_k r, \quad (2.10)$$

т. е. в виде затухающих синусоид. Преобразование Фурье в виде (10)  $\Delta f(r)$  соответствует сумме гауссовых пиков со средними значениями

$$\int_0^{\infty} \Delta f(r) \sin sr dr = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sum_k \frac{A_k}{\sqrt{2a_k}} \exp\left[-\frac{(s-\gamma_k)^2}{4a_k}\right]. \quad (2.11)$$

Если задаться ограниченной величиной  $k$ , то методом наименьших квадратов можно достаточно удовлетворительно определить параметры  $A_k$ ,  $a_k$ ,  $\gamma_k$ . Правда необходимо «угадать» приближенные значения этих величин. Можно производить преобразование Фурье прямо по экспериментальной функции  $\Delta f(r)$ .

Тогда в соответствии с уравнением (8) имеем выражение

$$\int_0^{\infty} \Delta f_{\text{эксп}}(r) \sin sr dr = \frac{\pi}{2} s \Delta M_{\text{эксп}}(s) \exp(-bs^2). \quad (2.12)$$

Из уравнения (5) следует

$$I_{\text{фон}}(s) = \frac{I_0}{1 + M(s)}. \quad (2.13)$$

Внесение поправки  $\Delta M_{\text{эксп}}(s)$  в экспериментальную кривую  $M(s)$  изменяет функцию  $I_{\text{фон}}(s)$ . В связи с тем, что функцию фона получают гладким графическим проведением, пересчитанную функцию  $I_{\text{фон}}(s)$  после внесения поправки  $\Delta M(s)$  также исправляют в соответствии с принципом гладкости дополнительным графическим сглаживанием. Необходима самосогласованная последовательность расчетов  $I_{\text{фон}}(s)$ , так как функция  $\Delta f(r)$  имеет обрыв при  $r = 1 \text{ \AA}$ .

В случае относительно хорошо разрешенных пиков на кривой  $f_{\text{эксп}}(r)$  можно обойтись без экстраполяции  $M_{\text{эксп}}(s)$  к нулю и использовать метод огибающих. Метод огибающих основан на проведении линии, соответствующей  $f(r) = 0$  на экспериментальной кривой  $f(r)$ , построенной по  $M(s)$  с обрывом при  $s_{\text{мин}}$  и  $s_{\text{макс}}$ . В этом случае не выполняется принцип положительности. Но так как вне основных пиков истинная кривая  $f(r)$  равна нулю, т. е. кривая  $\hat{f}(r)$ , построенная по  $M(s)$  от 0 до  $s_{\text{макс}}$ , то кривая  $f_{\text{эксп}}(r)$  в этих областях может быть принята за нулевую линию и продолжена в область пика. Эта кривая и называется огибающей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bastiansen O., Hedberg L., Hedberg K. «J. Chem. Phys.», 27, 1311, 1957.
2. Bonham R. A., Bartell L. S. «J. Chem. Phys.», 31, 702, 1959.
3. Рамбиди Н. Г., Засорин Е. З. ЖСХ, 7, 383, 1966.
4. Bartell L. S., Kohl D. A., Carroll B. L., Gavin R. M. «J. Chem. Phys.», 42, 3079, 1965.
5. Karle I., Karle J. «J. Chem. Phys.», 17, 1052, 1949.
6. Karle J., Karle I. «J. Chem. Phys.», 18, 957, 1950.
7. Рамбиди Н. Г., Засорин Е. З., Щедрин Б. М. ЖСХ, 7, 483, 1966.
8. Вилков Л. В., Спиридонов В. П., Садова Н. И. ЖСХ, 9, 187, 1967.
9. Andersen B., Seip H. M., Strand T. G., Stølevik R. «Acta chem. scand.», 23, 3224, 1969.

### § 3. Постановка задачи определения геометрического строения молекул и амплитуд колебаний пар атомов

В связи с тем что амплитуда рассеяния электронов в соответствии с уравнением Шредингера задается функцией потенциала рассеяния и полной энергией падающих электронов, то, строго говоря, обратная задача теории рассеяния состоит в определении потенциала рассеяния. В газовой электронографии предполагается, что потенциал рассеяния молекулы равен сумме потенциалов атомов. Поэтому обратная задача состоит в определении параметров функции распределения межъядерных расстояний, так как потенциал атомов изучается в других экспериментальных условиях. Функции распределения межатомных расстояний сложны и зависят от строения молекул и температуры. В общем возникает проблема: «А что же такое геометрия молекулы? и Как согласовать данные различных методов, из которых определяют различные параметры функции распределения межъядерных расстояний?»

Параметрами функции распределения межъядерных расстояний в приближении малых колебаний являются равновесные межъядерные расстояния  $r_e$ , параметры асимметрии  $a$  и амплитуды колебаний пар атомов гармонической функции распределения  $l_\alpha$  при  $v=0$  (3.3.17), гл. 4. В гармоническом приближении функцию распределения будут определять величины  $r_e$  и средние значения квадратов разностей проекций отклонений атомов от равновесных положений  $\langle \Delta z^2 \rangle$ ,  $\langle \Delta y^2 \rangle$ ,  $\langle \Delta x^2 \rangle$ ,  $\langle \Delta x, \Delta z \rangle$ ,  $\langle \Delta x, \Delta y \rangle$ ,  $\langle \Delta y, \Delta z \rangle$  и т. п. (4.3.9), гл. 4. Предположение, что  $l_e = \langle \Delta z^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ , в большинстве случаев удовлетворительно, учитывая величину ошибки эксперимента. Проблема же ангармоничности довольно сложна. Практически коэффициент « $k$ » в уравнении  $sM(s)$ , характеризующий изменение фазы синусоиды, определяется лишь в специальных случаях исследования простейших соединений. Этот коэффициент очень мал и им можно пренебречь или задать приближенно.

Таким образом, можно считать, что основным уравнением, описывающим молекулярную составляющую рассеяния электронов в гармоническом приближении, является уравнение (4.35), гл. 4 (или в борновском приближении (1.30), гл. 4). В этом приближении определяемыми параметрами будут равновесное межъядерное расстояние  $r_{ij}$  и амплитуда колебаний пар атомов  $l_{ij}$ . В более высоком приближении ангармонических колебаний при расшифровке электронограмм нужно исходить из уравнения (4.40), гл. 4. Тогда из электронографического эксперимента определяются параметры  $r_g(1)$ ,  $l_{\alpha ij}$  и  $k$ .

Введение поправки на неядерное рассеяние позволяет использовать преобразование Фурье и получить кривые радиального

распределения  $f(r)$ , которые представляют спектр межъядерных расстояний в молекуле. Если этот спектр хорошо разрешен, то из эксперимента однозначно и непосредственно определяется геометрическая конфигурация молекул. Например,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  и т. п.

В общем случае задача определения  $r_{ij}$  и  $l_{ij}$  сводится к решению системы трансцендентных уравнений для  $sM(s)$  и  $f(r)$ . Такое решение в виде уравнений

$$r_{ij} = r_{ij}(s_1 M_1(s_1) \dots s_N M_N(s_N)),$$

$$l_{ij} = l_{ij}(s_1 M_1(s_1) \dots s_N M_N(s_N)),$$

где  $s_k$ ,  $M_k(s_k)$ ,  $k$  — индекс экспериментально измеренной величины  $s$  и  $M$ , а также соответствующих уравнений для зависимости  $r_{ij}$  от  $f_k(r_k)$ , не может быть получено в явном виде. Поэтому используют численные методы определения  $r_{ij}$  и  $l_{ij}$  уточнением хорошего приближения. Определение приближенного решения — величин геометрических параметров молекул — основывается главным образом на данных химического анализа и ряде физико-химических свойств, которые часто дают основные сведения о последовательности и симметрии расположения атомов в молекуле. Большое значение имеет характеристичность геометрических параметров молекул — ограниченное изменение длин связей, валентных углов и форм поворотных изомеров в различных молекулах (основные закономерности в геометрическом строении молекул). Последний этап определения приближенного решения проводится на основе электронографических данных — из анализа экспериментальных кривых  $f(r)$  и  $M(s)$  и сопоставления их с теоретическими кривыми  $f(r)$  и  $M(s)$  для различных моделей молекул.

После того как найдено приближенное решение задачи, производится уточнение этого решения. Одним из основных методов уточнения является метод наименьших квадратов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рамбиди Н. Г., Спиридонов В. П., Алексеев Н. В. ЖСХ, 3, 347, 1963.
2. Вилков Л. В. ЖСХ, 5, 809, 1964.
3. Morino Y., Nakamura Y., Iijima T. «J. Chem. Phys.», 32, 643, 1960.

### § 4. Метод наименьших квадратов в газовой электрографии

**1. Общие уравнения.** Расшифровка электрограмм — часть общей проблемы обработки результатов наблюдений и, следовательно, представляет задачу теории измерений и математической статистики. При этом считается, что результаты наблюдений являются случайными величинами, распределенными по некоторому

закону. Вопрос состоит в том, как по этим результатам определить интересующие нас величины. Общий принцип решения этой задачи был впервые использован Гауссом и сформулирован Фишером под названием метода наибольшего правдоподобия. Согласно этому принципу наилучшими значениями неизвестных параметров являются те значения, при которых результаты наблюдений имеют наибольшую вероятность. Если наблюдаемые величины независимы и распределены по нормальному закону, то принцип наибольшего правдоподобия приводит к методу наименьших квадратов.

Так, экспериментальные кривые  $sM(s)$  или  $f(r)$  задаются набором значений  $s_i M_i$  и  $f_i(r_i)$ , т. е. задаются векторами. Такие векторы могут рассматриваться как случайные векторы. Нормальный закон распределения для точки  $s_i$  имеет вид

$$f(s_i M_{ik}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_M} e^{-\frac{(s_i M_{ik} - s_i \bar{M}_i)^2}{2\sigma_M^2}}, \quad (4.1)$$

где  $s_i \bar{M}_i = \lim_{m \rightarrow \infty} \sum_k^m \frac{s_i M_{ik}}{m}$  — математическое ожидание молекулярной интенсивности в точке  $s_i$ ;  $s_i M_{ik}$  — наблюдаемое значение;

$\sigma_M^2 = \lim_{m \rightarrow \infty} \sum_k^m \frac{(s_i M_{ik} - s_i \bar{M}_i)^2}{m-1}$  — дисперсия молекулярной составляющей

рассеяния  $sM(s)$ . Если предположить статистическую независимость измеряемых величин  $M_i$  и постоянство  $\sigma_M^2$  для всех  $s_i$ , то принцип максимума правдоподобия приводит к следующему равенству:

$$L(s_1 M_1, s_2 M_2, s_3 M_3, \dots, s_M M_M) = f_1(s_1 M_1) f_2(s_2 M_2) f_3(s_3 M_3) \dots \\ \dots f_M(s_M M_M) = \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma_M} \right)^M \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma_M^2} \sum_i^M [s_i M_i - s_i \bar{M}_i]^2 \right\} = \max, \quad (4.2)$$

где  $L$  — функция правдоподобия.

Условие максимума функции  $L$  соответствует минимуму суммы квадратов отклонений, т. е. условию

$$\sum_i^M [s_i M_i - s_i \bar{M}_i]^2 = Q = \min. \quad (4.3)$$

В том случае, если дисперсия  $\sigma_M^2 = \sigma_M^2(s_i)$  зависит от  $s_i$ , возможно ввести весовую функцию  $P(s_i)$  такую, что

$$P(s_i) = \frac{\sigma_M^2}{\sigma_M^2(s_i)}, \quad \sum_i^M P(s_i) = 1, \quad (4.4)$$

где  $\sigma_M^2$  — дисперсия на единицу веса. Тогда

$$\sigma_M^2 = \frac{1}{\sum_i^M \frac{1}{\sigma_M^2(s_i)}}.$$

Условие максимума функции правдоподобия переписывается следующим образом:

$$Q = \sum_i^M P(s_i) [s_i M_i - s_i \bar{M}_i]^2 = \min. \quad (4.5)$$

Вполне разумно предположить, что математическое ожидание наблюдаемых величин  $s_i M_i$  не что иное, как теоретическая функция  $sM(s)$ , определяемая искомыми параметрами: межзатомными расстояниями  $r_{ij}$  и амплитудами  $l_{ij}$ . Поскольку возможна неточность в определении коэффициента пропорциональности  $R$  между экспериментальной и теоретической кривыми  $sM(s)$  или  $f(r)$ , то необходимо определение этой величины. Применение метода наименьших квадратов к расшифровке электронограмм приводит в основном к задаче определения параметров  $r_{ij}$ ,  $l_{ij}$  и  $R$ , чтобы сумма квадратов отклонений теоретической кривой от экспериментальной была бы минимальной, т. е.

$$Q_r = \sum_{i=1}^M P(r_i) [f_{\text{эксп}}(r_i) - R f_{\text{теор}}(r_i)]^2 = \min, \quad (4.6)$$

$$Q_s = \sum_{i=1}^M P(s_i) [s_i M_{\text{эксп}}(s_i) - R M s_i M_{\text{теор}}(s_i)]^2 = \min.$$

Для удобства вместо  $Q_r$  и  $Q_s$  будем рассматривать функцию  $Q(\theta)$ , где  $\theta$  — обобщенный параметр, введенный для обозначения  $r_{ij}$ ,  $l_{ij}$  или  $R$ :

$$Q(\theta) = \sum_{i=1}^M P_i [f_i^{\text{эксп}} - f_i(\theta)]^2 = \min. \quad (4.7)$$

Здесь  $f_i(\theta)$  — функция параметров, которая введена вместо функций  $R f_{\text{теор}}(r_i)$  и  $R M s_i M_{\text{теор}}(s_i)$ ;  $f_i^{\text{эксп}}$  — экспериментальные значе-

ния, соответствующие функциям  $f_{\text{эксп}}(r_i)$  и  $s_i M_{\text{эксп}}(s_i)$ ;  $P_i$  — весовая функция.

Существуют два основных подхода к решению задачи о нахождении экстремума функции  $Q(\theta)$ . В одном используются прямые методы поиска экстремума такие, как, например, метод наискорейшего спуска и метод поочередного уточнения. Другой подход заключается в решении уравнений, выражающих условие экстремума функции  $Q$  от  $m$  переменных, т. е.

$$\frac{\partial Q}{\partial \theta_k} = 0 \quad (k = 1, \dots, m). \quad (4.8)$$

Запишем условие (8) подробнее:

$$\frac{\partial Q}{\partial \theta_k} = \sum_{i=1}^M 2P_i [f_i^{\text{эксп}} - f_i(\theta)] \left( -\frac{\partial f_i(\theta)}{\partial \theta_k} \right) = 0. \quad (4.9)$$

Опуская постоянный множитель получим

$$Y_k = \sum_{i=1}^M P_i [f_i^{\text{эксп}} - f_i(\theta)] \frac{\partial f_i(\theta)}{\partial \theta_k} = 0 \quad (k = 1, \dots, m). \quad (4.10)$$

Уравнения (10) называются нормальными уравнениями метода наименьших квадратов. Перейдем к матричной записи. Введем следующие обозначения:

$$\mathbf{F}^{\text{эксп}} = \mathbf{F}_{M1}^{\text{эксп}} = \begin{pmatrix} f_1^{\text{эксп}} \\ \vdots \\ f_M^{\text{эксп}} \end{pmatrix}; \quad \mathbf{F}(\theta) = \mathbf{F}_{M1}(\theta) = \begin{pmatrix} f_1(\theta) \\ \vdots \\ f_M(\theta) \end{pmatrix};$$

$$\mathbf{A}(\theta) = \mathbf{A}_{Mm} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1(\theta)}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial f_1(\theta)}{\partial \theta_m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_M(\theta)}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial f_M(\theta)}{\partial \theta_m} \end{pmatrix}; \quad \mathbf{P} = \mathbf{P}_{MM} = \begin{pmatrix} P_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & P_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & P_M \end{pmatrix}.$$

$\mathbf{A}^{\text{TP}}(\theta)$  — транспонированная матрица  $\mathbf{A}(\theta)$ . Тогда в матричной форме система нормальных уравнений будет иметь вид

$$\mathbf{A}^{\text{TP}}(\theta) \mathbf{P} [\mathbf{F}^{\text{эксп}} - \mathbf{F}(\theta)] = 0 \quad (4.11)$$

Поскольку функция  $f(\theta)$  нелинейна по отношению к параметрам  $\theta_k$ , система полученных нормальных уравнений также нелинейна и в общем случае не может быть решена в конечном виде. Для ее решения можно использовать различные численные методики. Почти все эти методики требуют для своего применения



знания начального приближения и дают алгоритм для уточнения искомых параметров. Чаще всего алгоритм строится по итерационной схеме:

$${}_{k+1}\theta_n = {}_k\theta_n + \Delta\theta_n, \quad (4.12)$$

т. е. приближение  $k+1$  получается из предыдущего приближения  $k$  прибавлением поправки  $\Delta\theta_n$ .

Одним из наиболее распространенных методов получения вектора поправок является метод Ньютона — Рафсона. Сущность этого метода состоит в следующем. Считая, что корень уравнения находится в достаточно малой окрестности начального приближения, заменяем нелинейную функцию в этой окрестности ее линейной частью и следующее приближение для корня находим из полученной системы линейных уравнений.

Для системы (10) линеаризованные уравнения будут иметь вид

$$Y_k(\theta) = Y_k(\theta_0) + \sum_{j=1}^m \left( \frac{\partial Y_k}{\partial \theta_j} \right)_0 \Delta\theta_j = 0 \quad (4.13)$$

$$\begin{pmatrix} k = 1, \dots, m \\ j = 1, \dots, m \end{pmatrix},$$

где

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial Y_k}{\partial \theta_j} \right)_0 &= \sum_{i=1}^M P_i \left[ - \left( \frac{\partial f_i(\theta)}{\partial \theta_j} \right)_0 \left( \frac{\partial f_i(\theta)}{\partial \theta_k} \right)_0 + \right. \\ &\quad \left. + (f_i^{\text{экс}} - f_i(\theta)) \left( \frac{\partial^2 f_i(\theta)}{\partial \theta_i \partial \theta_k} \right)_0 \right]. \end{aligned} \quad (4.14)$$

В матричной форме уравнения (13) имеют вид

$$Y(\theta) = Y(\theta_0) + CX = 0. \quad (4.15)$$

Здесь

$$Y = \begin{pmatrix} Y_1 \\ \vdots \\ Y_m \end{pmatrix}; \quad C = \begin{pmatrix} \frac{\partial Y_1}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial Y_1}{\partial \theta_m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial Y_m}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial Y_m}{\partial \theta_m} \end{pmatrix}; \quad X = \begin{pmatrix} \Delta\theta_1 \\ \vdots \\ \Delta\theta_m \end{pmatrix}.$$

Решая уравнение (15), находим вектор поправок

$$X = -C^{-1}Y(\theta_0). \quad (4.16)$$

Рассмотрим матрицу  $C$ . Все элементы этой матрицы содержат вторые производные  $\frac{\partial^2 f_i}{\partial \theta_j \partial \theta_k}$ . Если все члены со вторыми произ-

водными в матрице  $\mathbf{C}$  равны нулю, то уравнение (16) сводится к формуле для  $\mathbf{X}$ , даваемой методом Ньютона — Гаусса. Его отличием от метода Ньютона — Рафсона является то, что линеаризуется не  $Y(\theta)$ , а функция  $f_i(\theta)$ . Рассмотрим метод Ньютона — Гаусса подробнее, поскольку этот метод наиболее широко используется в электрографии.

Разложим функцию  $f_i(\theta)$  в ряд Тейлора с точностью до членов 1-го порядка

$$f_i(\theta) = f_i(\theta_0) + \left( \frac{\partial f_i(\theta)}{\partial \theta_1} \right)_0 \Delta \theta_1 + \dots + \left( \frac{\partial f_i(\theta)}{\partial \theta_m} \right)_0 \Delta \theta_m. \quad (i = 1, \dots, M) \quad (4.17)$$

Эта система, определяющая поправки к приближенным значениям неизвестных, является системой линейных уравнений. Используя приведенные выше обозначения для  $\mathbf{F}^{\text{эксп}}$ ,  $\mathbf{F}(\theta)$ ,  $\mathbf{X}$  и вводя матрицы

$$\mathbf{F}^{\circ}(\theta) = \mathbf{F}_{M1}^{\circ} = \begin{pmatrix} f_1(\theta_0) \\ \vdots \\ f_M(\theta_0) \end{pmatrix}; \quad \mathbf{V} = \mathbf{F}(\theta) - \mathbf{F}^{\text{эксп}} = \begin{pmatrix} V_1 \\ \vdots \\ V_M \end{pmatrix};$$

$$\mathbf{N} = -\mathbf{F}^{\circ}(\theta) + \mathbf{F}^{\text{эксп}},$$

получим

$$\mathbf{F}(\theta) = \mathbf{F}^{\circ}(\theta) + \mathbf{A}(\theta)\mathbf{X}, \quad (4.18)$$

$$\mathbf{F}^{\text{эксп}} + \mathbf{V} = \mathbf{F}^{\circ} + \mathbf{A}\mathbf{X}, \quad (4.19)$$

$$\mathbf{V} = \mathbf{F}^{\circ} - \mathbf{F}^{\text{эксп}} + \mathbf{A}\mathbf{X} = -\mathbf{N} + \mathbf{A}\mathbf{X}. \quad (4.20)$$

Если введем теперь диагональную весовую матрицу  $\mathbf{P}$ , то условие минимума запишется в виде

$$\mathbf{V}^{\text{TP}}\mathbf{P}\mathbf{V} = \min. \quad (4.21)$$

В самом деле

$$\mathbf{P}\mathbf{V} = \begin{pmatrix} P_1 V_1 \\ \dots \\ P_M V_M \end{pmatrix}, \quad \mathbf{V}^{\text{TP}}\mathbf{P}\mathbf{V} = P_1 V_1^2 + P_2 V_2^2 + \dots + P_M V_M^2.$$

Тогда  $\frac{\partial Q}{\partial \theta_k} = 0$  можно записать в виде

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} (\mathbf{V}^{\text{TP}}\mathbf{P}\mathbf{V}) = 0, \quad (4.22)$$

где  $\frac{\partial}{\partial \mathbf{X}}$  — вектор-столбец производных

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial (\Delta \theta_1)} \\ \vdots \\ \frac{\partial}{\partial (\Delta \theta_m)} \end{pmatrix}.$$



Следовательно,

$$R_f = \frac{\sum_i^M P_i f_i^{\text{эксп}} f_i^{\text{теор}}}{\sum_i^M P_i (f_i^{\text{теор}})^2}. \quad (4.28)$$

В результате решений уравнений (16) и (27) получают поправки к  $r_{ij}$ ,  $l_{ij}$  и  $R_f$ , используемые в итерационном процессе (12). Значения параметров, уточненные в одном цикле итераций, используют в следующих вычислениях. Процесс вычислений останавливают, когда поправки становятся достаточно малыми.

**2. Применение метода наименьших квадратов к  $sM(s)$  для определения параметров.** Если выбрано начальное приближение, то можно рассчитать теоретическую кривую  $sM(s)$  по уравнениям (35) или (40), гл. 4 и составить столбцовую матрицу  $\mathbf{N}$  с элементами

$$\|N_i\| = \|s_i M_i^{\text{эксп}} - R_M s_i M_i^{\text{теор}}\|, \quad (4.29)$$

где

$$R_M = \frac{\sum_i^M [s_i M_i^{\text{эксп}}] [s_i M_i^{\text{теор}}]}{\sum_i^M [s_i M_i^{\text{теор}}]^2}. \quad (4.30)$$

Элементы матрицы  $\mathbf{A}$  представляют производные функции  $sM(s)$  по всем параметрам  $R_M$ ,  $l_{ij}$  и  $r_{ij}$ . Производные по  $R_M$  и  $l_{ij}$  определяются легко

$$\frac{\partial R_M sM^{\text{теор}}(s)}{\partial R_M} = sM^{\text{теор}}(s) \quad (4.31)$$

и

$$\frac{\partial R_M sM^{\text{теор}}(s)}{\partial l_{ij}} = -R_M l_{ij} s^3 M^{\text{теор}}(s). \quad (4.32)$$

Значительно труднее вычислить производные по  $r_{ij}$  из-за геометрической связи между параметрами. Обозначим независимые межъядерные расстояния как  $r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_h$ , а зависимые —  $d_{h+1}, \dots, d_i$ , т. е.

$$d = d(r_1, \dots, r_h).$$

Для независимых  $r_i$  производная функции  $R_M sM^{\text{теор}}(s)$  сведется к производной  $i$ -того терма

$$\frac{\partial R_M sM^{\text{теор}}(s)}{\partial r_i} = \frac{\partial R_M sM_i^{\text{теор}}(s)}{\partial r_i} =$$

$$= R_M r_i^{-1} \exp\left(-\frac{1}{2} l_i^2 s^2\right) (s \cos sr_i - r_i^{-1} \sin sr_i). \quad (4.33)$$

В случае терма для зависимых параметров

$$\frac{\partial R_M s M_d(s)}{\partial r_i} = \sum_{d=k+1}^i \left[ \frac{\partial R_M s M_d(s)}{\partial d_d} \frac{\partial d_d}{\partial r_i} \right], \quad (4.34)$$

где  $d < k$ .

Удобно ввести в качестве независимых параметров длины связей, валентные углы и углы, характеризующие внутреннее вращение, т. е. вместо набора независимых межъядерных расстояний  $r_1, \dots, r_k$  использовать ряд длин связей  $r_1, \dots, r_b$  и углов  $\alpha_{b+1}, \dots, \alpha_k$ .

Уравнение (34) видоизменяется следующим образом:

$$\frac{\partial R_M s M_d(s)}{\partial \alpha_i} = \sum_{j=k+1}^i \left[ \frac{\partial R_M s M_d(s)}{\partial d_j} \frac{\partial d_j}{\partial \alpha_i} \right]. \quad (4.35)$$

Наибольшую трудность представляют расчеты производных  $\frac{\partial d_j}{\partial r_i}$  и  $\frac{\partial d_j}{\partial \alpha_i}$ . Функциональная зависимость  $d = d(r_1, \dots, r_b, \alpha_{b+1}, \dots, \alpha_k)$  относительно просто определяется через координаты атомов в декартовой системе, выраженных с помощью независимых параметров

$$d_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}, \quad (4.36)$$

где  $x_i = x_i(r_1, \dots, r_b, \alpha_{b+1}, \dots, \alpha_k)$  — координаты  $x$  атома  $i$  и т. д. Практически производные  $\frac{\partial d_j}{\partial r_i}$  и  $\frac{\partial d_j}{\partial \alpha_i}$  определяют численно, задав малое приращение  $\Delta r_i$  или  $\Delta \alpha_i$  и разделив полученное  $\Delta d$  на заданные  $\Delta r_i$  и  $\Delta \alpha_i$ .

**3. Краткая характеристика методов минимизации.** Выше была рассмотрена задача отыскания минимума функции  $Q(\theta)$  исходя из решения системы нормальных уравнений. Методы поиска минимума функции многих переменных можно разбить на 3 группы.

I. Методы слепого поиска. Для них типичен просмотр в определенном порядке или случайный отбор точек, пока не будут достигнуты достаточно малые значения минимизируемой функции. Метод использует одно значение функции, которое имеется в данный момент. Результаты отдельного шага поиска в последующих шагах не используются.

II. Методы локального поиска такие, как метод Ньютона — Рафсона, метод наискорейшего спуска, метод поочередного уточнения переменных и т. д. Их общей чертой является локальность: рабочая точка непрерывно перемещается по пространству пара-

метров, для выбора каждой последующей точки используется знание значений функций в малой окрестности предыдущей точки. III. Методы нелокального поиска. В этих методах траектория перемещения рабочей точки по пространству параметров не является непрерывной, что значительно ускоряет поиск, так как в единицу времени просматривается большой объем информации. Простейшие методы нелокального поиска возникают из сочетания какого-либо локального метода со случайным. При этом случайно выбирается точка, из которой производится локальный поиск в соответствии с тем или иным локальным методом. Когда при дальнейшем продвижении значения функции перестанут заметно уменьшаться, выбирается следующая случайная точка. К этой группе относится метод оврагов и материальной точки. Методы нелокального поиска позволяют в отдельных случаях миновать неглубокие локальные минимумы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Линник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. М., Физматгиз, 1958.
2. Клепиков Н. П., Соколов О. Н. Анализ и планирование экспериментов методом максимума правдоподобия. М., «Наука», 1964.
3. Hedberg K., Iwasaki M. «Acta cryst.», 17, 529, 1954.
4. Andersen B., Seip H. M., Strand T. G., Stølevik R. «Acta chem. scand.», 23, 3224, 1969.

#### § 5. Оценка ошибки определения параметров в газовой электронографии

В § 4 было показано, как из экспериментальных кривых  $sM(s)$  можно определить параметры молекул  $r_{ij}$  и  $l_{ij}$ . Искомые величины  $r_{ij}$  и  $l_{ij}$  являются функциями ряда величин, вычисляемых теоретически или измеряемых экспериментально. Поэтому ошибки определяемых параметров обусловлены:

а) недостаточностью теоретического приближения, сюда относится, например, недостаточность борновского приближения, неточности в факторах упругого и неупругого рассеяния, неучет ангармоничности и т. п. (теоретическая погрешность);

б) приближенным характером расчетного аппарата (расчетная погрешность);

в) неточностью измерения параметров аппаратуры и несовершенством экспериментальных методик обработки электронограмм (экспериментальная погрешность).

Поскольку теоретическая и расчетная погрешности могут быть сведены к минимальной величине выбором соответствующего теоретического приближения или подходящей расчетной методики, то наиболее важным является анализ экспериментальных ошибок.

Непосредственно из опыта можно получить функцию угла рассеяния  $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$  и приведенную молекулярную составляющую интенсивности  $M(s)$ .

Следовательно, ошибки в значениях параметров  $r_{ij}$  и  $l_{ij}$  определяются погрешностями при экспериментальном определении величин  $s$  и  $M(s)$ , которые, однако, по-разному влияют на ошибки в искомым параметрах. Поэтому рассмотрим их отдельно.

Сначала покажем, что ошибки в  $s$  и  $M(s)$  можно рассматривать независимо друг от друга. Действительно, при обработке эксперимента получаем величины  $s$  из данных о длине волны электронов  $\lambda$  и угле рассеяния  $\theta$ . Величины  $M(s)$  рассчитываем непосредственно из значений интенсивности рассеяния, которые в свою очередь определяем из плотности почернения фотопластинок. Таким образом, результаты измерений экспериментальных величин  $s$  и  $M(s)$  оказываются независимыми, и, следовательно, ошибки в этих величинах можно рассматривать независимо друг от друга.

В этом случае обобщенный параметр  $\theta_i$  есть функция  $s$  и  $M(s)$

$$\theta_i = \theta_i(s, M). \quad (5.1)$$

Тогда квадрат среднеквадратичной ошибки (или дисперсия) этого параметра на основе общей теории ошибок состоит из двух слагаемых:

$$\sigma^2(\theta_i) = \left(\frac{\partial \theta_i}{\partial s}\right)^2 \sigma_s^2 + \left(\frac{\partial \theta_i}{\partial M}\right)^2 \sigma_M^2, \quad (5.2)$$

где  $\sigma_s^2$  и  $\sigma_M^2$  — соответственно дисперсии  $s$  и  $M$ .

Сокращая запись уравнения (2), можем представить дисперсию параметра как сумму дисперсий параметров, обусловленных дисперсиями в  $s$  и  $M$

$$\sigma^2(\theta_i) = \sigma_s^2(\theta_i) + \sigma_M^2(\theta_i) \quad (5.3)$$

Рассмотрим последовательно оба типа ошибок.

**1. Масштабная ошибка.** Относительная ошибка в величине  $s$ , т. е.  $\frac{\sigma(s)}{s}$ , мало зависит от  $s$  и обуславливает приблизительно одинаковую относительную ошибку во всех параметрах изучаемой молекулы  $\frac{\sigma(\theta_i)}{\theta_i}$ . Поэтому  $\frac{\sigma(s)}{s}$  называется масштабной ошибкой.

Соотношения между этими величинами могут быть получены следующим образом. Для малых углов рассеяния достаточно приближение для функции  $s$

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \left[ \arctg \frac{z}{2Lm} \right] \approx \frac{2\pi}{\lambda} \frac{z}{2Lm}, \quad (5.4)$$

где  $L$  — расстояние «сопло — пластинка»:  $z$  — абсцисса микрофотометрической кривой;  $m$  — коэффициент увеличения микрофотомет-

ра. Ошибка в  $z$  при малом шаге считывания может быть отнесена к ошибке в  $M(s)$ , т. е. к  $\sigma_M$ . Поэтому удобно считать  $\sigma(z) \approx 0$ .

Применяя общую теорию ошибок к функции  $s$  (4), получим

$$\begin{aligned} \sigma_s^2 &= \left( \frac{\partial s}{\partial \lambda} \sigma_\lambda \right)^2 + \left( \frac{\partial s}{\partial L} \sigma_L \right)^2 + \left( \frac{\partial s}{\partial m} \sigma_m \right)^2 = \\ &= \frac{z^2}{L^2 m^2 \lambda^4} \sigma_\lambda^2 + \frac{z^2}{\lambda^2 m^2 L^4} \sigma_L^2 + \frac{z^2}{L^2 \lambda^2 m^4} \sigma_m^2. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Тогда относительная ошибка в среднем значении  $s$  для любого угла рассеяния  $\theta$  равна

$$\frac{\sigma_s^2}{s^2} = \frac{\sigma_\lambda^2}{\bar{\lambda}^2} + \frac{\sigma_L^2}{\bar{L}^2} + \frac{\sigma_m^2}{\bar{m}^2}, \quad (5.6)$$

где  $\bar{\lambda}$ ,  $\bar{L}$  и  $\bar{m}$  — средние величины  $\lambda$ ,  $L$  и  $m$  для данного эксперимента. Из уравнения (6) следует, что для данного эксперимента

$$\frac{\sigma_s}{s} = \text{const}, \quad (5.7)$$

т. е. относительная ошибка в  $s$  — постоянная величина и не зависит от угла рассеяния  $\theta$ . Практически это означает, что если мы ошибаемся в  $s$ , то это приводит к сдвигу всей дифракционной картины в целом.

Рассмотрим смысл сравнения теоретической кривой  $M(s)$  с экспериментальной в случае, если ошибка имеет место только в аргументе  $s$ . Предположим, что экспериментальная кривая  $M(s)$  двухатомной молекулы соответствует экспериментальным параметрам  $r_{\text{эксп}}$  и  $l_{\text{эксп}}$

$$M_{\text{эксп}}(s) = C \frac{\sin(sr)_{\text{эксп}}}{(sr)_{\text{эксп}}} \exp \left[ -\frac{(ls)_{\text{эксп}}^2}{2} \right].$$

Теоретическая кривая  $M(s)$  задается параметрами  $r_{\text{теор}}$  и  $l_{\text{теор}}$ .

$$M_{\text{теор}}(s) = C \frac{\sin(sr)_{\text{теор}}}{(sr)_{\text{теор}}} \exp \left[ -\frac{(ls)_{\text{теор}}^2}{2} \right].$$

Если эти кривые полностью совпадают, то

$$(sr)_{\text{теор}} = (sr)_{\text{эксп}} \quad \text{и} \quad (sl)_{\text{теор}} = (sl)_{\text{эксп}} \quad (5.8)$$

или

$$\frac{s_{\text{теор}}}{s_{\text{эксп}}} = \frac{r_{\text{эксп}}}{r_{\text{теор}}} = \frac{l_{\text{эксп}}}{l_{\text{теор}}} = \text{const}. \quad (5.9)$$

То же самое справедливо для многоатомной молекулы. Из уравнений (8) и (9) имеем

$$(r_{ij})_{\text{эксп}} = \frac{(sr_{ij})_{\text{теор}}}{s_{\text{эксп}}} \quad \text{и} \quad \sigma_s^2(r_{ij}) = \sigma_s^2 \frac{(sr_{ij})_{\text{теор}}^2}{s_{\text{эксп}}^4} \quad \text{и т. д.}$$



Переходя к относительным ошибкам, получим

$$\frac{\sigma_s(r_{ij})}{r_{ij}} = \frac{\sigma_s(l_{ij})}{l_{ij}} \approx \frac{\sigma_s}{s}.$$

Это означает, что относительная ошибка в  $s$  и параметрах  $r_{ij}$  и  $l_{ij}$  равны. Следовательно,

$$\sigma_s(\theta_{ij}) = \frac{\sigma_s}{s} \theta_{ij}, \quad (5.10)$$

где  $\theta_{ij}=r_{ij}$  или  $\theta_{ij}=l_{ij}$ . Для вычисления масштабной ошибки  $\frac{\sigma_s}{s}$  нужно знать ошибки в  $\lambda$ ,  $L$  и  $m$ .

**2. Статистические характеристики экспериментальной кривой  $M(s)$  как случайного вектора.** Источниками случайных ошибок в экспериментальной кривой  $M(s)$  могут быть

- 1) проявление фотопластинок;
- 2) микрофотометрирование;
- 3) измерение микрофотометрических кривых;
- 4) проведение линии фона и т. п.

Поскольку ошибки в  $s$  и  $M(s)$  можно рассматривать как независимые, то при использовании метода наименьших квадратов будем считать аргумент  $s$  функции  $M(s)$  точно известным, а масштабную ошибку внесем в полную величину ошибки параметра.

Экспериментальная кривая  $M(s)$  определяется в виде таблицы значений  $M(s)$  для определенного шага  $\Delta s$ . Обычно принимают  $\Delta s = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$  или  $0,25 \text{ \AA}^{-1}$ . В связи с тем, что для каждого интервала углов рассеяния получают и обрабатывают несколько электронограмм паров веществ, то необходимо усреднение рассчитанных величин  $M(s)$  для каждого значения  $s=s_i$ . Таким образом, кривая  $M(s)$  или  $sM(s)$  есть совокупность случайных величин  $M(s_i)$  или  $s_iM(s_i)$ , которая определяет случайный вектор.

Нормальные уравнения метода наименьших квадратов, которые определяют вектор поправок — столбцевую матрицу  $\mathbf{X}$ , как было показано, имеют вид

$$\mathbf{X} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{Y} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{A}^T\mathbf{P}\mathbf{N} = \mathbf{C}\mathbf{N},$$

где  $\mathbf{N} = \mathbf{F}_{\text{эксп}} - \mathbf{F}_0^{\text{теор}}$  — вектор-столбец разностей между экспериментальными и теоретическими значениями для нулевого приближения  $sM(s)$ . Из этого уравнения следует, что вектор  $\mathbf{X}$  связан с вектором  $\mathbf{N}$  линейным преобразованием. Поэтому можно найти статистические характеристики вектора  $\mathbf{X}$ , зная математическое ожидание и ковариационную матрицу (или матрицу ошибок) вектора  $\mathbf{N}$  и оператор линейного преобразования  $\mathbf{C}$ . Статистические характеристики вектора  $\mathbf{X}$  исследуются после решения задачи минимизации суммы квадратов отклонений. Можно считать, что  $\mathbf{F}^{\text{теор}} = sM^{\text{теор}}(s)$  рассчитана для оптимальных параметров, а не для

нулевого приближения и тогда математическим ожиданием вектора  $\mathbf{N}$  будет нулевой вектор, т. е. вектор-столбец с нулями для всех элементов

$$\mathbf{M}[\mathbf{N}] = 0. \quad (5.11)$$

Ковариационная матрица (или матрица ошибок) вектора  $\mathbf{N}$  обычно рассматривается как диагональная матрица

$$\mathbf{K}_N = \begin{bmatrix} \sigma_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sigma_2^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \sigma_M^2 \end{bmatrix}. \quad (5.12)$$

Здесь  $\sigma_1^2, \sigma_2^2 \dots \sigma_M^2$  — дисперсии компонент вектора  $\mathbf{N}$ . Это соответствует предположению, что коэффициент корреляции между двумя любыми величинами  $M(s_i)$  и  $M(s_j)$  равен нулю, т. е. статистически эти величины независимы.

Если определить весовую матрицу  $\mathbf{P}$  в виде диагональной матрицы

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} P_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & P_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & P_M \end{bmatrix}, \quad (5.13)$$

то матрица ошибок вектора  $\mathbf{N}$  будет произведением

$$\mathbf{K}_M = \sigma^2 \mathbf{P}^{-1}, \quad (5.14)$$

где  $\sigma^2$  — дисперсия на единицу веса, характеризующая точность измерений, например,  $sM(s)$ ; элемент матрицы  $\mathbf{P}^{-1} = \|P_{kk}^{-1}\| = \left\| \frac{1}{P_k} \right\|$ .

Дисперсия  $\sigma^2$  может быть оценена на основе общей теории метода наименьших квадратов из величины невязок

$$-\mathbf{V} = \mathbf{F}^{\text{экс}} - \mathbf{F}^{\text{теор}} = \mathbf{N},$$

$$\sigma^2 = \frac{\mathbf{V}^T \mathbf{P} \mathbf{V}}{M - m}, \quad (5.15)$$

где  $M$  — число измеренных величин  $M(s_i)$  и  $m$  — число определяемых независимых параметров.

**3. Матрица ошибок определяемых параметров. Полная ошибка определения параметров.** Согласно теореме о линейном преобразовании случайного вектора (матем. дополн., гл. IV), ковариацион-

ная матрица (или матрица ошибок) вектора поправок  $\mathbf{X}$  непосредственно получается из уравнения (4.26)

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_X &= (\mathbf{B}^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{P}) \mathbf{K}_N (\mathbf{B}^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{P})^T = \\ &= (\mathbf{B}^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{P}) \mathbf{K}_N (\mathbf{P} \mathbf{A} (\mathbf{B}^{-1})^T). \end{aligned} \quad (5.16)$$

Если  $\mathbf{K}_N$  имеет диагональный вид в соответствии с уравнением (14), то

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_X &= (\mathbf{B}^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{P}) \sigma^2 \mathbf{P}^{-1} (\mathbf{P} \mathbf{A} (\mathbf{B}^{-1})^T) = \\ &= \sigma^2 (\mathbf{B}^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{P} \mathbf{P}^{-1} \mathbf{P} \mathbf{A} (\mathbf{B}^{-1})^T) = \sigma^2 \mathbf{B}^{-1}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

При этом использовалось равенство  $\mathbf{B}^T \mathbf{P} = \mathbf{B}$ , так как матрица симметрична в силу определения  $\mathbf{B} = \mathbf{A}^T \mathbf{P} \mathbf{A}$ .

Учитывая равенство (15), получаем

$$\mathbf{K}_X = \left( \frac{\mathbf{V}^T \mathbf{P} \mathbf{V}}{M - m} \right) \mathbf{B}^{-1}. \quad (5.18)$$

Диагональные элементы матрицы  $\mathbf{K}_X$  характеризуют дисперсию определяемого параметра  $\theta_i$ , обусловленную ошибкой в  $sM(s)$

$$\sigma_M^2(\theta_i) = \left( \frac{\mathbf{V}^T \mathbf{P} \mathbf{V}}{M - m} \right) (B_{ii}^{-1}). \quad (5.19)$$

Матрица  $\mathbf{B}^{-1}$  может быть недиагональной. Тогда отсутствие корреляции измеряемых величин в  $\mathbf{N}$  не исключает ее в  $\mathbf{X}$ , т. е. матрица  $\mathbf{K}_X$  также недиагональна.

Таким образом, зная  $\sigma_s^2(\theta_i)$  (10) и  $\sigma_M^2(\theta)$  (19), можно оценить полную ошибку искомых параметров.

$$\sigma^2(\theta_i) = \left[ \frac{\sigma(s)}{s} \right]^2 \theta_i^2 + \sigma_M^2(\theta_i), \quad (5.20)$$

где  $\theta_i = r_i$  или  $\theta_i = l_i$ . Ошибка  $\sigma_s(\theta_i)$  равна нулю, если  $\theta_i$  — валентный или диэдрический угол, поскольку масштабная ошибка не играет роли при подобном изменении геометрического строения молекулы.

Остановимся на некоторых понятиях, используемых при оценке ошибок, прежде всего на понятиях точности и надежности.

Процесс измерения называют точным, если дисперсия значе- ний  $\sigma^2$  мала или соответственно ошибка  $\sigma$  мала. Мерой, определяющей точность отдельного измерения в наборе  $n$  измерений,

считают величину выборочной дисперсии  $s^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(x - \bar{x})^2}{n - 1}$ , а за меру

точности среднего принимают величину  $s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$ , т. е., вообще говоря, мерой точности является дисперсия.

Под надежностью отдельного измерения или среднего  $n$  измерений обычно подразумевается максимально возможная ошибка, которую может иметь наблюдаемая величина. Эта ошибка включает в себя и систематическую и случайную ошибки. Пределы возможных систематических ошибок, источники которых известны, могут быть определены путем изучения метода проведения эксперимента. Пределы таких ошибок определяются самими экспериментаторами, и этим пределам не может быть приписана вероятностная формулировка.

Как оценить возможные пределы случайной ошибки? Здесь мы подходим к понятиям доверительной вероятности и доверительного интервала. Ибо именно знание доверительной вероятности позволяет оценить степень надежности полученного результата.

Проведем ряд измерений величины  $\bar{x}$ . Обозначим истинное значение этой величины  $x$  и среднее арифметическое значение  $\bar{x}$ , полученное в результате измерений, а погрешность измерения этой величины  $\Delta x$ . Пусть  $\alpha$  — вероятность того, что результат измерений отличается от истинного значения на величину, не большую чем  $\Delta x$ . Это запишем в виде

$$P(\bar{x} - \Delta x < x < \bar{x} + \Delta x) = \alpha. \quad (5.21)$$

Вероятность  $\alpha$  называется доверительной вероятностью, или коэффициентом надежности. Интервал значений от  $\bar{x} + \Delta x$  до  $\bar{x} - \Delta x$  называется доверительным интервалом.

Выражение (21) означает, что с вероятностью  $\alpha$ , равной  $\alpha$ , результат измерений не выходит за пределы от  $\bar{x} - \Delta x$  до  $\bar{x} + \Delta x$ . Чем большей надежности требуем, тем больше получается соответствующий доверительный интервал. Вот почему для характеристики надежности полученных результатов часто используют интервал  $2\sigma$  и  $3\sigma$ , где  $\sigma$  — среднеквадратичное отклонение (ошибка).

Обычно  $\alpha$  рассчитывают как функцию  $\varepsilon$

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{\sigma_{\bar{x}}} = \frac{\Delta x \sqrt{n}}{\sigma_{x_i}}, \quad (5.22)$$

где  $\varepsilon$  — доля среднеквадратичной ошибки.

Экспериментально определяют не дисперсию  $\sigma_{x_i}^2$ , а выборочную дисперсию  $s_n^2$ . Если подставить в уравнение (22) вместо  $\sigma_{x_i}$  величину  $s_n$  и определить  $\alpha$  по величине  $\varepsilon$ , то значения  $\alpha$  получатся завышенными. Поэтому при малом числе измерений  $n$  находят как функцию не  $\varepsilon$ , а величины  $t_{\alpha n} = \frac{\Delta x \sqrt{n}}{s_n}$  (коэффициент Стьюдента).

Если известны доверительный интервал  $\pm \Delta x$ , число измерений  $n$  и выборочная дисперсия  $s_n$ , то можно определить  $t_{\alpha n}$  и затем доверительную вероятность  $\alpha$  (по таблицам). Чаше возникает

другая задача, а именно, задаваясь определенной доверительной вероятностью, определить доверительный интервал  $\pm \Delta x$ .

Для этого по таблицам находим  $t_{\alpha n}$ , а затем

$$\Delta x = \frac{t_{\alpha n} s_n}{\sqrt{n}}.$$

Вернемся теперь к определению надежности. Когда говорят об измерении надежности, то обычно указывают нижний и верхний предел измеряемой величины.

$$\text{Нижний предел } \bar{x} - E' - k \frac{s_n}{\sqrt{n}}.$$

$$\text{Верхний предел } \bar{x} + E + k \frac{s_n}{\sqrt{n}}.$$

$E'$  и  $E$  — максимально возможная систематическая ошибка.  $\pm k \frac{s_n}{\sqrt{n}}$  — фактически доверительный интервал. При больших  $n$   $k$  равно 2 или 3, т. е. доверительный интервал оценивается в  $2\sigma$  или  $3\sigma$ . При небольших  $n$   $k = t_{\alpha n}$ ;  $k$  может быть также любой другой константой.

В методе последовательных приближений экспериментальную кривую  $sM(s)$  сравнивают с набором теоретических кривых. В этом случае оценкой ошибки определения параметров будет интервал изменения межъядерного расстояния  $\Delta r$  или валентного угла  $\Delta \varphi$ , который не приводит к заметному рассогласованию теоретической и экспериментальной кривых. Эта ошибка по своему статистическому смыслу является уже не дисперсией, как ошибка в методе наименьших квадратов, а интервалом надежности, т. е. наиболее вероятное значение определяемого параметра заключается в пределах  $\pm \Delta r$  и  $\pm \Delta \varphi$ .

**4. Определение ошибок в параметрах, полученных из кривой  $f(r)$ .** Рассмотрим простейший случай, когда параметры  $r_{ij}$  и  $l_{ij}$  определяются из одиночного, неперекрытого пика кривой  $f(r)$ . В этом случае для оценки ошибки в данном  $r_1$  и  $l_1$  используется формула Бонэма—Бартелла.

При выводе формулы Бонэма—Бартелла исходим из общей формулы теории ошибок для одного параметра  $\theta_i$

$$\sigma^2 [f(r)] = \left( \frac{\partial f}{\partial \theta_i} \sigma(\theta_i) \right)^2.$$

Отсюда

$$\sigma^2(\theta_i) = \frac{\sigma^2 [f(r)]}{\left( \frac{\partial f}{\partial \theta_i} \right)^2}. \quad (5.23)$$

Из определения средней величины следует

$$\overline{\left(\frac{\partial f_c}{\partial \theta_i}\right)^2} = \frac{\int_0^{\infty} P(r) \left(\frac{\partial f_c}{\partial \theta_i}\right)^2 dr}{\int_0^{\infty} P(r) dr}.$$

Здесь  $P(r)$  — весовая функция. Бонэм и Бартелл предполагают, что  $P(r) = \left(\frac{\partial f_c}{\partial \theta_i}\right)^2$ .

Запишем выражение для одного пика  $f(r)$

$$f(r) = \frac{CZ_i Z_j}{r_{ij} (2b + l_{ij}^2)^{\frac{1}{2}}} \exp \left[ -\frac{(r - r_{ij})^2}{2(2b + l_{ij}^2)} \right] = f_m \exp \left[ -\frac{(r - r_{ij})^2}{2\sigma^2} \right],$$

где

$$f_m = \frac{CZ_i Z_j}{r_{ij} (2b + l_{ij}^2)^{\frac{1}{2}}}, \quad \sigma^2 = (2b + l_{ij}^2) \quad \text{и} \quad r_{ij} = r_1, \quad l_{ij} = l_1.$$

Найдем частные производные по  $r$  и  $l$ . Поскольку  $r$  и  $l$  входят в  $f_m$ , то, вообще говоря, нужно брать производные от  $f_m$  по  $r$  и  $l$ . Но величины этих производных малы по сравнению с производными от экспоненты. Поэтому можно принять, что

$$\frac{\partial f(r)}{\partial r_1} = f_m \frac{r - r_1}{\sigma^2} e^{-\frac{(r - r_1)^2}{2\sigma^2}}$$

и

$$\frac{\partial f(r)}{\partial l_1} = f_m \frac{(r - r_1)^2 l_1}{\sigma^4} e^{-\frac{(r - r_1)^2}{2\sigma^2}}.$$

Проведем усреднение квадрата производной по  $r_1$ , введя переменную  $x = \frac{(r - r_1)}{\sigma}$

$$\left(\overline{\frac{\partial f}{\partial r_1}}\right)^2 = \frac{f_m^2}{\sigma^2} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-2x^2} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2} dx} = \frac{3}{8\sqrt{2}} \frac{f_m^2}{\sigma^2}.$$

Из уравнения (23) имеем при  $\sigma[f(r)] = \sigma(f)$

$$\sigma(r_{ij}) = \frac{\sigma(f) (2b + l_{ij}^2)^{\frac{1}{2}}}{0,515 f_m} = 1,94 \sigma(f) \frac{(2b + l_{ij}^2)^{\frac{1}{2}}}{f_m}. \quad (5.24)$$

Усреднение квадрата производной по  $l$  дает

$$\left(\frac{\partial f(r)}{\partial l_1}\right)^2 = \frac{f_m^2 l_1^2}{\sigma^4} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^8 e^{-2x^2} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-x^2} dx} = \frac{35}{64\sqrt{2}} \frac{f_m^2 l_1^2}{\sigma^4}.$$

Подставив последнее выражение в уравнение (23), получим

$$\sigma(l_{ij}) = 1,61 \frac{(2b + l_{ij}^2) \sigma(f)}{l_{ij} f_m}. \quad (5.25)$$

Оценкой  $\sigma(f)$  служит обычно величина

$$\sigma(f) = \sqrt{\frac{Q}{M-m}},$$

где  $Q = \sum_i^M (f_i^{\text{эксп}} - f_i^{\text{теор}})^2$ ;  $M$  — число точек;  $m$  — число определяемых параметров.

При определении параметров из кривой  $f(r)$  методом наименьших квадратов для оценки ошибки параметров можно использовать уравнение (19). Однако необходимо знать матрицу  $\mathbf{B}$  с элементами

$$\|b_{ij}\| = \left\| \sum_k^M P_k \frac{\partial f}{\partial \theta_i} \frac{\partial f}{\partial \theta_j} \right\|.$$

Предположим равноточность измерений, т. е.  $P_k = \frac{1}{M}$ . Заменяя суммирование интегрированием на отрезке  $-2\sigma, +2\sigma$ , где  $\sigma^2 = 2b + l_{ij}^2$ , получим для одиночного пика матрицу  $\mathbf{B}$  диагонального вида с элементами

$$b_{11} \cong \frac{1}{4\sigma} \int_{-2\sigma}^{+2\sigma} \left(\frac{\partial f}{\partial r_1}\right)^2 dr \cong \frac{1}{4\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial f}{\partial r_1}\right)^2 dr = \frac{f_m^2 \sqrt{\pi}}{8\sigma^2} \quad (5.26)$$

и

$$b_{22} \cong \frac{1}{4\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial f}{\partial l_1}\right)^2 dr = \frac{3f_m^2 l^2}{16\sigma^4} \sqrt{\pi}. \quad (5.27)$$

В то же время

$$b_{12} = \sigma_{21} = \frac{1}{4\sigma} \int_{-2\sigma}^{+2\sigma} \frac{\partial f}{\partial r_1} \frac{\partial f}{\partial l_1} dr \equiv 0.$$

Ограничение интервала усреднения квадрата производных вызвано тем, что определение параметров из кривой  $f(r)$  вне этого интервала совершенно неэффективно, так как обуславливает большую ошибку определения параметра.

Подставляя уравнения (26) и (27) в уравнение (19), найдем

$$\sigma(r_{ij}) = \frac{\sigma(f)}{\sqrt{\frac{f_m^2 \sqrt{\pi}}{8\sigma^2}}} = 2,13 \frac{\sigma(f)(2b + l_{ij}^2)}{f_m} \quad (5.28)$$

и

$$\sigma(l_{ij}) = \frac{\sigma(f)}{\sqrt{\frac{3f_m^2 l^2 \sqrt{\pi}}{16\sigma^4}}} = 1,74 \frac{\sigma(f)(2b + l_{ij}^2)}{f_m l_{ij}}. \quad (5.29)$$

Эти уравнения отличаются от (24) и (25) только коэффициентами, что обусловлено весовыми функциями. Для весовой функции  $P(r) = \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)^2$  получаем уравнения Бонэма—Бартелла.

Для перекрытых пиков кривой  $f(r)$  оценка ошибки параметров усложняется.

Исходя из общей формулы для случайной ошибки можно получить уравнения для ошибки определения межатомного расстояния  $\sigma(r_{ij})$  и средней амплитуды колебания пар атомов  $\sigma(l_{ij})$  двух перекрытых гауссовых пиков кривой радиального распределения  $f(r)$

$$\sigma(r_{ij}) = \sigma_0(r_{ij}) \sqrt{\overline{k_r}} \quad (5.30)$$

и

$$\sigma(l_{ij}) = \sigma_0(l_{ij}) \sqrt{\overline{k_l}},$$

где  $\sigma_0(r_{ij})$  и  $\sigma_0(l_{ij})$  — ошибки определения  $r_{ij}$  и  $l_{ij}$  одиночного пика  $f(r)$  (24—25); для одинаковых пиков  $k_r = k_r(\Delta)$  и  $k_l = k_l(\Delta)$  — явные функции только степени перекрывания двух пиков для пар атомов  $i, j$  и  $m, n$ ;

$$\Delta = \frac{|r_{ij} - r_{mn}|}{\sigma},$$

предполагалось, что  $l_{ij} = l_{mn}$ . Функции  $k_r$  и  $k_l$  не выписаны из-за громоздкости их выражений.

Величины  $\sqrt{\overline{k_r}}$  и  $\sqrt{\overline{k_l}}$  близки к 1 для  $\Delta = 1 \div 2$  и  $\Delta > 3,5$ . При  $\Delta \rightarrow 0$  обе величины  $\sqrt{\overline{k_r}}$  и  $\sqrt{\overline{k_l}} \rightarrow \infty$  и не превышают числа 2 при  $\Delta = 2,5 \div 3$ .

Из уравнений (24—25) следует, что ошибки в параметрах  $r_{ij}$  и  $l_{ij}$  обратно пропорциональны высоте пиков  $f_m$  и прямо пропорциональны амплитудам колебания пар атомов. Отсюда наглядно



видны возможности газовой электронографии и методы планирования эксперимента.

Точность определения  $r_{ij}$  уменьшается для пар атомов с большими амплитудами колебаний. Это особенно проявляется при обычных температурах для пар атомов, зависящих от внутреннего вращения, и при высоких температурах для ближайших несвязанных пар атомов, образующих валентный угол. Ясно, что при малых  $f_m$ , т. е. при малых высотах пиков, вклад в рассеяние будет мал и тогда велико значение  $\sigma(\theta_i)$ . Трудности определения структуры молекул цепочного строения обусловлены тем, что число дальних межатомных расстояний невелико и даже единично для крайних атомов, в то время как внутрицепевые межатомные расстояния присутствуют в значительном числе. Поскольку  $f_m \cong \frac{n_{ij}Z_iZ_j}{r_{ij}l_{ij}}$ , то равенство высот пиков кривой  $f(r)$  может быть достигнуто различным сочетанием величин параметров  $n_{ij}$ ,  $Z_i$ ,  $Z_j$ ,  $r_{ij}$  и  $l_{ij}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Спиридонов В. П., Лопаткин А. А. Математическая обработка физико-химических данных. Изд-во МГУ, 1970.
2. Линник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. М., Физматгиз, 1958.
3. Вилков Л. В. ЖСХ, 5, 809, 1964.
4. Bohnam R. A., Bartell L. S. «J. Chem. Phys.», 31, 702, 1959.
5. Hedberg K., Iwasaki M. «Acta cryst.», 17, 529, 1964.
6. Андерсон Т. Введение в многомерный статистический анализ. М., Физматгиз, 1963.
7. Худсон Д. Статистика для физиков. М., «Мир», 1970.

## ГЛАВА I

## ОРТОГОНАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ФУНКЦИЙ

## § 1. Основные понятия

В евклидовой геометрии пространства трех измерений два вектора называются ортогональными, если их скалярное произведение равно нулю. Если  $x_1, x_2, x_3$  — компоненты одного вектора, а  $y_1, y_2, y_3$  — компоненты другого, то скалярное произведение равно

$$\sum_{i=1}^3 x_i y_i.$$

Аналогичное определение имеет место и для пространства  $n$  измерений. Если следовать такой аналогии, то функции  $\varphi(x)$  и  $\psi(x)$  можно рассматривать как два вектора некоторого функционального пространства. Тогда под скалярным произведением этих векторов следует понимать величину интеграла

$$\int_a^b \varphi(x) \psi(x) dx.$$

Если функции  $\varphi(x)$  и  $\psi(x)$  комплексные, а  $\varphi^*(x)$  и  $\psi^*(x)$  сопряженные им, то скалярное произведение принимает вид

$$\int_a^b \varphi^*(x) \psi(x) dx = \left( \int_a^b \varphi(x) \psi^*(x) dx \right)^*.$$

В этом случае скалярное произведение зависит от порядка сомножителей, но если оно равно нулю, то, разумеется, порядок сомножителей безразличен.

**Определение.** Конечная или бесконечная система комплексных функций  $\{\varphi_n(x)\}$  называется ортогональной в конечном или бесконечном интервале  $[a, b]$  с весом  $\omega(x)$ , если выполняется равенство

$$(\varphi_n, \varphi_m) = \int_a^b \varphi_n(x) \varphi_m^*(x) \omega(x) dx = 0 \quad m \neq n.$$

Весовая функция  $\omega(x)$  не имеет принципиального значения, а вводится для удобства. В частности, она равна единице, если от функций  $\varphi_n(x)$  с весом  $\omega(x)$  перейти к функциям  $\psi_n(x) = \varphi_n(x) [\omega(x)]^{-\frac{1}{2}}$ . Легко видеть, что функции  $\{\psi_n(x)\}$  образуют ортогональную систему с единичным весом.

**Определение.** Система функций  $\{\varphi_n(x)\}$  называется нормированной с весом  $\omega(x)$ , если

$$(\varphi, \varphi) = \int_a^b \varphi_n(x) \varphi_n^*(x) \omega(x) dx = \int_a^b |\varphi_n(x)|^2 \omega(x) dx = 1.$$

Совокупность функций  $\{\varphi_n(x)\}$  можно сделать нормированной, если умножить на подходящий постоянный множитель  $\lambda$  (нормирующий множитель), который выбирается так, чтобы

$$(\lambda\varphi, \lambda\varphi) = 1,$$

откуда

$$\lambda = \pm [(\varphi, \varphi)]^{-\frac{1}{2}}.$$

Система функций  $\{\varphi_n(x)\}$  называется ортонормированной относительно веса  $\omega(x)$  на данном интервале, если она ортогональная и все ее функции нормированы, т. е. если

$$(\varphi_n, \varphi_m) = \begin{cases} 0 & n \neq m \\ 1 & n = m. \end{cases}$$

**Пример.** Последовательность функций

$$\{\cos nx\} \quad (n = 0, 1, 2 \dots)$$

является ортогональной на отрезке  $[-\pi, \pi]$  с единичным весом. Запишем условие ортогональности

$$\begin{aligned} \int_{-\pi}^{\pi} \cos nx \cos mx dx &= \frac{1}{2} \int_{-\pi}^{\pi} \cos(n-m)x dx + \\ &+ \frac{1}{2} \int_{-\pi}^{\pi} \cos(n+m)x dx = \begin{cases} 0 & n \neq m \\ \pi & n = m, \end{cases} \end{aligned} \quad (1.1)$$

поскольку

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos nx dx = \begin{cases} \frac{\sin nx}{n} \Big|_{-\pi}^{\pi} = 0 & (n \neq 0) \\ x \Big|_{-\pi}^{\pi} = 2\pi & (n = 0). \end{cases} \quad (1.2)$$

Из формулы (1) вытекает, что множество функций  $\{\cos nx\}$  действительно является ортогональным, а множество  $\left\{\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos nx\right\}$  является ортонормированным.

Проделанные вычисления справедливы также и для интервала  $[0, 2\pi]$ . Аналогичные свойства имеет система функций

$$\{\sin nx\} \quad (n = 1, 2, 3 \dots),$$

для которой

$$\int_{-\pi}^{\pi} \sin nx \sin mx dx = \frac{1}{2} \int_{-\pi}^{\pi} \cos(n-m)x dx - \frac{1}{2} \int_{-\pi}^{\pi} \cos(n+m)x dx =$$

$$= \begin{cases} 0 & n \neq m \\ \pi & n = m, \end{cases} \quad (1.3)$$

так как имеет место равенство (2).

Оба множества функций  $\{\cos nx\}$  и  $\{\sin nx\}$  являются взаимно ортогональными на отрезках  $[-\pi, \pi]$  или  $[0, 2\pi]$ , как это следует из выражения

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos nx \sin mx dx = \frac{1}{2} \int_{-\pi}^{\pi} \sin(m-n)x dx + \frac{1}{2} \int_{-\pi}^{\pi} \sin(m+n)x dx = 0, \quad (1.4)$$

поскольку

$$\int_{-\pi}^{\pi} \sin nx dx = \begin{cases} -\frac{\cos nx}{n} \Big|_{-\pi}^{\pi} = 0 & (n \neq 0) \\ 0 \Big|_{-\pi}^{\pi} = 0 & (n = 0). \end{cases} \quad (1.5)$$

Последовательность функций

$$\frac{1}{2}, \cos x, \sin x, \cos 2x, \sin 2x, \cos 3x, \sin 3x \dots \quad (1.6)$$

называется *тригонометрической системой* и является примером одной из наиболее распространенных ортогональных систем.

В более компактном виде эта ортонормированная система может быть записана следующим образом:

$$\left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{inx} \right\} \quad \begin{aligned} & (n = \dots -2, -1, 0, 1, 2 \dots) \\ & (-\pi \leq x \leq \pi \text{ или } 0 \leq x \leq 2\pi). \end{aligned} \quad (1.7)$$

Очень часто приходится встречаться с другими примерами ортонормированных систем, к каким относятся функции Эрмита, Лежандра, Лагерра, Бесселя и т. д. Эти функции являются решениями соответствующих дифференциальных уравнений, широко известных в квантовой механике. Более подробно мы познакомимся с ними при последующем изложении.

## § 2. Полные системы

Основное достоинство наиболее известных ортонормированных систем состоит в свойстве, называемом полнотой.

**Определение.** Система функций  $\{\varphi_n(x)\}$  называется полной на некотором интервале  $a \leq x \leq b$ , если любая функция  $f(x)$ , для которой существует интеграл  $\int_a^b |f(x)|^2 dx < \infty$ , может быть сколь угодно точно представлена конечной линейной комбинацией  $N$  функций системы

$$\Phi(x) = \sum_{n=0}^N a_n \varphi_n \quad (2.1)$$

**Пример.** Не всякая ортогональная система обладает свойством полноты. Например, системы  $\{\cos nx\}$  и  $\{\sin nx\}$ , взятые порознь, не являются полными, в то время как тригонометрическая система (1.6) уже является полной. В дальнейшем (гл. II, § 2) мы увидим, что в частных случаях, когда рассматриваемая функция является четной или нечетной, она может быть разложена в ряд только по косинусам или только по синусам, т. е. по неполным системам. Однако в общем случае разложение может быть осуществлено только по тригонометрической системе функций.

Если мы знаем, что принципиально разложение (1) возможно, то возникает проблема определения коэффициентов  $a_n$ . Очевидно, что эта задача носит количественный характер, поскольку при аппроксимации конечным рядом функций  $\Phi(x)$  может только приближаться к функции  $f(x)$ , никогда не становясь ей равной. Понятно поэтому, что, возможно, удастся найти несколько вариантов для коэффициентов  $a_n$ ; наилучшим считается такой набор, который приводит к минимуму следующий квадратичный функционал (требование, лежащее в основе метода наименьших квадратов):

$$\int |f(x) - \Phi(x)|^2 dx = \int |f(x) - \sum a_n \varphi_n(x)|^2 dx. \quad (2.2)$$

Для отыскания минимума квадратичной формы (2) преобразуем ее, учитывая, что функции  $\{\varphi_n(x)\}$  образуют ортонормированную систему с единичным весом

$$\begin{aligned} \int |f(x) - \sum a_n \varphi_n(x)|^2 dx &= \int (f(x) - \sum a_n \varphi_n(x)) (f(x) - \sum a_n^* \varphi_n^*(x)) dx = \\ &= \int |f(x)|^2 dx - \sum a_n^* \int f(x) \varphi_n^*(x) dx - \sum a_n \int f^*(x) \varphi_n(x) dx + \sum a_n a_n^* = \\ &= \int |f(x)|^2 dx - \sum \left| \int f(x) \varphi_n^*(x) dx \right|^2 + \sum \left| a_n - \int f(x) \varphi_n^*(x) dx \right|^2. \end{aligned}$$

В последней части лишь один член зависит от коэффициентов  $a_n$ , причем этот член не отрицателен. Следовательно, минимум квадратичной формы (2) достигается, когда этот член равен нулю, откуда имеем

$$a_n = \int f(x) \varphi_n^*(x) dx. \quad (2.3)$$

Итак, если функция  $f(x)$  может быть разложена в ряд по функциям ортонормированной системы, то наилучшая аппроксимация получается, если коэффициенты выбраны в форме (3).

Аналогичный результат может быть получен другим способом, если заранее известно, что функция  $f(x)$  допускает разложение

$$f(x) = \sum_m a_m \varphi_m(x). \quad (2.4)$$

Тогда, умножая обе части равенства на  $\varphi_n^*(x)$  и почленно интегрируя, получим в результате равенство (3)

$$\int f(x) \varphi_n^*(x) dx = \sum_m a_m \int \varphi_m(x) \varphi_n^*(x) dx = a_n. \quad (2.5)$$

**Определение.** Рядом Фурье функции  $f(x)$  называется ряд (4), коэффициенты которого находятся по формуле (5).

Разумеется, из этого определения не следует, что любая функция  $f(x)$  должна непременно разлагаться в ряд Фурье.

Отметим важную особенность аппроксимации (1). Если при разложении функции  $f(x)$  в бесконечный ряд ограничиться  $N$ -ым членом, то получается приближенное значение функции. Путем выбора достаточно большого значения  $N$  это приближение можно сделать сколь угодно точным. Из формулы (3) следует, что коэффициенты разложения не зависят от числа членов ряда, вплоть до бесконечности. Отсюда можно сделать вывод, что если необходимо повысить точность разложения, то, увеличивая число членов ряда, нет необходимости менять ранее найденные коэффициенты.

### § 3. Ортогонализация системы функций

В связи с отмеченной важностью ортогональных систем большую актуальность приобретает вопрос поиска или конструкции новых систем ортогональных функций. Оказывается, что существует общий способ, называемый ортогонализацией, с помощью которого можно получить ортонормированное множество функций из множе-

ства неортогональных функций. Такой прием был предложен Шмидтом в 1905 г. и часто используется в приложениях.

Пусть  $f_1, f_2, \dots, f_n$  — бесконечная система линейно независимых функций, определенных на отрезке  $a \leq x \leq b$ . Взяв произвольные числа  $\lambda_{ik}$ , последовательно построим функции

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= f_1, \\ \varphi_2 &= \lambda_{21}\varphi_1 + f_2, \\ \varphi_3 &= \lambda_{31}\varphi_1 + \lambda_{32}\varphi_2 + f_3, \\ \varphi_n &= \lambda_{n1}\varphi_1 + \lambda_{n2}\varphi_2 + \dots + f_n.\end{aligned}$$

Образуемая система функций  $\{\varphi_n\}$  линейно независима. Покажем, каким образом можно подобрать числа, чтобы система  $\{\varphi_n\}$  стала ортогональной относительно веса  $\omega(x)$ . Это достигается с помощью общего требования

$$\int_a^b \varphi_1(x) \varphi_2(x) \omega(x) dx = 0.$$

Раскрывая его, найдем

$$\begin{aligned}\int_a^b \varphi_1(x) \varphi_2(x) \omega(x) dx &= \int_a^b \varphi_1(x) (\lambda_{21}\varphi_1(x) + f_2(x)) dx = \\ &= \lambda_{21} \int_a^b \varphi_1^2(x) \omega(x) dx + \int_a^b \varphi_1(x) f_2(x) \omega(x) dx = 0.\end{aligned}$$

Откуда

$$\lambda_{21} = - \frac{\int_a^b \varphi_1(x) f_2(x) \omega(x) dx}{\int_a^b \varphi_1^2(x) \omega(x) dx}.$$

Для определения коэффициентов  $\lambda_{31}$  и  $\lambda_{32}$  используем условия ортогональности

$$\int_a^b \varphi_1 \varphi_3 \omega dx = 0 \quad \text{и} \quad \int_a^b \varphi_2 \varphi_3 \omega dx = 0.$$

Действуя аналогично далее, можно отыскать все коэффициенты  $\lambda_{ik}$ , завершив тем самым построение ортогональной системы  $\{\varphi_n\}$ .

В качестве примера использования метода Шмидта укажем на получение систем ортогональных полиномов, имеющих большую важность в теоретической физике.

Если применять процесс ортогонализации к системе степенных функций  $1, x, x^2, \dots, x^n$  на отрезке  $[a, b]$  с весом  $\omega(x)$ , то можно получить последовательность полиномов  $P_0(x), P_1(x), \dots, P_n(x)$ .

Не рассматривая пока аналитические выражения конкретных полиномов, отметим только их интервалы и весовые функции.

Таблица 1

$a$	$b$	$\omega(x)$	Название полинома
-1	1	1	полиномы Лежандра
0	$+\infty$	$e^{-x}$	полиномы Лагерра
0	$+\infty$	$x^a e^{-x}$	обобщенные полиномы Лагерра
		$a > -1$	
$-\infty$	$+\infty$	$e^{-x^2}$	полиномы Эрмита

Более подробному рассмотрению упомянутых в этой таблице полиномов посвящена гл. III.

## ГЛАВА II

### ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ФУРЬЕ

Основные уравнения всех дифракционных методов исследования структуры вещества (кристаллография, электронография и нейтронография) теснейшим образом связаны с рядами Фурье и с преобразованием Фурье. Практическое использование этого раздела математически составляет неотъемлемую часть повседневной работы в структурном анализе, поэтому преобразования Фурье будут рассмотрены более подробно, чем остальные математические сведения. При этом возникает ряд неизбежных повторений из гл. I, где была изложена общая теория ортогональных систем.

#### § 1. Ряды Фурье с периодом $2\pi$

В практической работе часто возникает необходимость представления сложной периодической функции как суммы простых периодических функций. Под «простыми периодическими функциями» понимают гармоники вида  $A \sin(\omega x + \alpha)$ , что равносильно функции вида  $a \cos \omega x + b \sin \omega x$ . Периодом такой функции является от-



ношение  $2\pi/\omega$ . Если мы разлагаем функцию с периодом  $2\pi$ , то частоты следует выбирать так, чтобы период  $2\pi$  сохранялся и для составляющих гармоник

$$n \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi, \quad \text{где } n \text{ — целое число.}$$

Отсюда получается  $\omega = n$ , т. е. в качестве составляющих следует брать гармоники с целыми частотами  $n$ .

**Определение.** Пусть  $f(x)$  — функция с периодом  $2\pi$ , абсолютно интегрируемая на отрезке  $[-\pi, \pi]$  и имеющая конечное число точек разрыва. Рядом Фурье этой функции называется ряд

$$\frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos nx + b_n \sin nx). \quad (1.1)$$

Коэффициенты этого ряда определяются по формулам

$$\left. \begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) dx \\ a_n &= \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos nx dx \quad n = 1, 2, 3, \dots \\ b_n &= \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin nx dx \quad n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \right\} \quad (1.2)$$

Из определения не следует, что всякая функция должна разлагаться в свой ряд Фурье. Утверждается лишь, что если некоторая функция допускает разложение типа (1), то этот ряд будет рядом Фурье. Отметим без доказательства, что для разложимости в ряд Фурье функция должна удовлетворять известным условиям Дирихле.

Выражения для коэффициентов (2) получаются непосредственно из уравнения

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos kx + b_k \sin kx). \quad (1.3)$$

Почленное интегрирование в пределах от  $-\pi$  до  $\pi$  с учетом формул (1.2) и (1.3), гл. I дает

$$\int_{-\pi}^{\pi} f(x) dx = \frac{a_0}{2} \int_{-\pi}^{\pi} dx + \sum_{k=1}^{\infty} \left( a_k \int_{-\pi}^{\pi} \cos kx dx + b_k \int_{-\pi}^{\pi} \sin kx dx \right) = \pi a_0.$$

Умножая (3) на  $\cos nx$  и интегрируя почленно с учетом формул (1.1), (1.2) и (1.4), гл. I, получим

$$\int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos nx \, dx = \frac{a_0}{2} \int_{-\pi}^{\pi} \cos nx \, dx + \sum_{k=1}^{\infty} \left( a_k \int_{-\pi}^{\pi} \cos kx \cos nx \, dx + b_k \int_{-\pi}^{\pi} \sin kx \cos nx \, dx \right) = \pi a_n.$$

Аналогично, умножая (3) на  $\sin nx$ , интегрируя почленно с учетом (1.3), (1.4) и (1.5), гл. I, получим

$$\int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin nx \, dx = \frac{a_0}{2} \int_{-\pi}^{\pi} \sin nx \, dx + \sum_{k=1}^{\infty} \left( a_k \int_{-\pi}^{\pi} \cos kx \sin nx \, dx + b_k \int_{-\pi}^{\pi} \sin kx \sin nx \, dx \right) = \pi b_n.$$

Таким образом, искомые коэффициенты ряда Фурье даются формулами (2).

Исходя из выражения (3), может быть получена комплексная форма ряда Фурье для функций с периодом  $2\pi$ . Для этой цели преобразуем общий член ряда (3) с помощью формул Эйлера, выражающих косинус и синус через показательную функцию

$$\begin{aligned} a_n \cos nx + b_n \sin nx &= a_n \frac{e^{inx} + e^{-inx}}{2} + b_n \frac{e^{inx} - e^{-inx}}{2i} = \\ &= a_n \frac{e^{inx} + e^{-inx}}{2} - ib_n \frac{e^{inx} - e^{-inx}}{2} = \frac{a_n - ib_n}{2} e^{inx} + \\ &+ \frac{a_n + ib_n}{2} e^{-inx} = c_n e^{inx} + c_{-n} e^{-inx}, \end{aligned}$$

где

$$c_n = \frac{a_n - ib_n}{2}, \quad c_{-n} = \frac{a_n + ib_n}{2}.$$

Полагая  $c_0 = \frac{a_0}{2}$ , получим для частичных сумм ряда Фурье выражение

$$\frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^N (a_n \cos nx + b_n \sin nx) = c_0 + \sum_{n=1}^N (c_n e^{inx} + c_{-n} e^{-inx}) = \sum_{n=-N}^N c_n e^{inx}.$$

Для новых коэффициентов  $c_n$  могут быть получены выражения с учетом формул для  $a_n$  и  $b_n$

$$c_n = \frac{a_n - ib_n}{2} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos nx \, dx - i \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin nx \, dx \right) =$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) (\cos nx - i \sin nx) \, dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) e^{-inx} \, dx.$$

Таким образом, ряд Фурье в комплексной форме имеет окончательный вид

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} c_n e^{inx}, \quad (1.4)$$

где

$$c_n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) e^{-inx} \, dx \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots) \quad (1.5)$$

## § 2. Ряды Фурье для четных и нечетных функций

Общий вид ряда Фурье (3) упрощается в зависимости от свойств рассматриваемой функции  $f(x)$ . Такими важными свойствами являются четность и нечетность функций.

Согласно определению, функция  $f(x)$  называется **четной**, если для всех значений  $x$  имеется равенство  $f(-x) = f(x)$ . Функция  $f(x)$  называется **нечетной**, если выполняется равенство  $f(-x) = -f(x)$ . График четной функции симметричен относительно оси ординат. График нечетной функции симметричен относительно начала координат.

Произведение нескольких функций, каждая из которых является четной или нечетной, будет четной или нечетной функцией в зависимости от четности или нечетности числа нечетных сомножителей.

Четность или нечетность функций является важным свойством при интегрировании по симметричным пределам. Например:

$$\int_{-c}^c f(x) \, dx = \int_{-c}^0 f(x) \, dx + \int_0^c f(x) \, dx.$$

С заменой  $x$  на  $-x$  имеем

$$\int_{-c}^0 f(x) dx = \int_0^c f(-x) dx,$$

откуда

$$\int_{-c}^c f(x) dx = \int_0^c [f(x) + f(-x)] dx.$$

Следовательно, имеем

$$\int_{-c}^c f(x) dx = \begin{cases} 2 \int_0^c f(x) dx, & \text{если } f(x) \text{ — четная;} \\ 0, & \text{если } f(x) \text{ — нечетная.} \end{cases}$$

Хотя четные и нечетные функции являются узкими частными случаями функций, тем не менее любая функция  $f(x)$  может быть представлена в виде суммы четной и нечетной функций. Действительно, имеем

$$f(x) = \frac{f(x) + f(-x)}{2} + \frac{f(x) - f(-x)}{2} = \varphi(x) + \psi(x),$$

где

$$\varphi(x) = \frac{f(x) + f(-x)}{2} \quad \text{и} \quad \psi(x) = \frac{f(x) - f(-x)}{2}.$$

Очевидно, что  $\varphi(x)$  — четная функция, а  $\psi(x)$  — нечетная функция.

Теперь применим указанные сведения к ряду Фурье (3). Пусть  $f(x)$  — четная функция с периодом  $2\pi$ . Для коэффициентов ее ряда Фурье находим формулы

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) dx = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} f(x) dx,$$

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos nx dx = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} f(x) \cos nx dx,$$

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin nx dx = 0. \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

Таким образом, ряд Фурье для четной функции с периодом  $2\pi$  не содержит членов с синусами

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos nx, \quad (2.1)$$

где

$$a_0 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} f(x) dx, ,$$

$$a_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} f(x) \cos nx dx.$$

Пусть теперь  $f(x)$  — нечетная функция с периодом  $2\pi$ . Действуя аналогичным образом, можно показать, что

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin nx, \quad (2.2)$$

где

$$b_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} f(x) \sin nx dx \quad (n = 1, 2, 3 \dots),$$

в то время как

$$a_0 = a_n = 0.$$

Следовательно, непосредственное сравнение полного ряда Фурье (1.3) с его частными видами (1) и (2) убеждает, что четность или нечетность рассматриваемой функции существенно упрощают общее выражение.

**Пример.** Разложить в ряд Фурье функцию  $f(x) = |x|$  на отрезке  $[-\pi, \pi]$ , имеющую период  $2\pi$ . Очевидно, что  $f(x)$  — четная функция (рис. 1), поэтому используем выражение (1). Откуда имеем

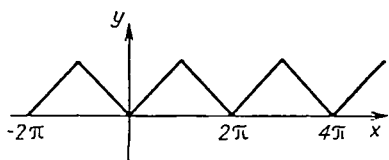


Рис. 1. Пример разложения в ряд Фурье функции  $f(x) = |x|$  на отрезке  $[-\pi, \pi]$ , имеющей период  $2\pi$

$$a_0 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} x dx = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{x^2}{2} \Big|_0^{\pi} = \pi,$$

$$a_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} x \cos nx dx = \frac{2}{\pi} \left( \frac{x \sin nx}{n} + \frac{\cos nx}{n^2} \right) \Big|_0^{\pi} = \frac{2}{\pi} \times$$

$$\times \frac{\cos n\pi - \cos 0}{n^2} = \frac{2}{\pi} \frac{(-1)^n - 1}{n^2} = \begin{cases} -\frac{4}{\pi n^2} & \text{при } n \text{ нечетном,} \\ 0 & \text{при } n \text{ четном.} \end{cases}$$

Следовательно,

$$a_1 = -\frac{4}{\pi}, \quad a_2 = 0, \quad a_3 = -\frac{4}{9\pi}, \quad a_4 = 0 \dots,$$

и искомое разложение есть

$$f(x) = \frac{\pi}{2} - \frac{4}{\pi} \left( \cos x + \frac{1}{9} \cos 3x + \frac{1}{25} \cos 5x + \dots \right).$$

### § 3. Ряды Фурье с произвольным периодом. Интеграл Фурье

Пусть функция  $f(x)$  имеет период  $T$ , тогда функция  $f(ax)$  должна иметь период  $T/a$ . Это легко проверить на примере функций  $\cos x$  и  $\cos nx$ , периоды которых, очевидно, равны  $2\pi$  и  $2\pi/n$  соответственно. Посмотрим, как должен осуществляться переход к произвольному периоду. Допустим, что функция  $f(x)$  имеет период  $2\pi$ . Тогда, чему должно быть равно  $a$  в  $f(ax)$ , чтобы ее период стал равным  $2A$ . На основании сказанного ранее между старым периодом  $T$  и новым периодом  $T/a$  должно существовать равенство

$$T = a \left[ \frac{T}{a} \right].$$

Откуда для данного случая имеем

$$2\pi = a 2A,$$

следовательно,

$$a = \frac{\pi}{A}.$$

Таким образом, если в функции  $f(x)$  с периодом  $2\pi$  мы умножим аргумент на  $a = \frac{\pi}{A}$ , то придем к функции  $f(ax)$  с периодом  $2A$ .

Применяя полученные выводы к ортонормированной системе с периодом  $2\pi$  (ур. (1.7) гл. I)

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{inx}$$

перейдем к виду

$$\frac{1}{\sqrt{2A}} e^{\frac{in\pi x}{A}} \quad (3.1)$$

с периодом  $2A$ .

Ряд Фурье (1.4) для  $f(x)$  запишется так:

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} c_n e^{\frac{in\pi x}{A}} = \frac{1}{2A} \sum_{-\infty}^{\infty} \left\{ \int_{-A}^A f(y) e^{-\frac{in\pi y}{A}} dy \right\} e^{\frac{in\pi x}{A}}.$$

Этот ряд можно переписать в виде

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i n \pi x}{A}} F\left(\frac{n\pi}{A}\right) \Delta\left(\frac{n\pi}{A}\right),$$

где

$$F\left(\frac{n\pi}{A}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-A}^A f(x) e^{-\frac{i n \pi x}{A}} dx.$$
(3.2)

Если теперь положить  $\frac{n\pi}{A} = u$  и устремить  $A$  к  $\infty$ , то формально можно считать, что пара соотношений (2) примет вид

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(u) e^{iux} du,$$

$$F(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-iux} dx.$$
(3.3)

В первой из формул (2) при возрастании  $A$  бесконечный промежуток разбивается на все более мелкие отрезки и сумма переходит в интеграл, а во второй формуле промежуток интегрирования становится все больше. В пределе получаются формулы (3), имеющие почти полную симметрию относительно разлагаемой функции и коэффициентов ее разложения.

Выражение для функции  $f(x)$  в формуле (3) называется комплексной формой интеграла Фурье, а вся совокупность (3) называется преобразованием Фурье.

Преобразования Фурье (3) могут быть записаны в более компактной форме, если выражение для  $F(u)$  поставить в  $f(x)$ . Тогда имеем

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iux} du \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-iut} dt,$$
(3.4)

или окончательно

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} du \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{iu(x-t)} dt.$$
(3.5)

Правая часть формулы (5) называется *двойным интегралом Фурье в комплексной форме*.

В практике газовой электронографии наибольшее применение имеет *тригонометрическая форма интеграла Фурье*, которую можно

рассматривать как континуальный аналог ряда Фурье (1.3), где вместо суммирования по индексу  $n$ , пробегающему целые значения, мы имеем интегрирование по непрерывно изменяющемуся переменному  $u$ . Приведем выражение для интеграла Фурье в этой форме без доказательства, основываясь только на указанной аналогии.

$$f(x) = \int_0^{\infty} [a(u) \cos ux + b(u) \sin ux] du. \quad (3.6)$$

Вместо коэффициентов Фурье  $a_n$  и  $b_n$ , зависящих от целочисленного индекса  $n$ , мы имеем теперь функции  $a_u$  и  $b_u$  от непрерывно изменяющегося переменного  $u$ , определяемые формулами (7):

$$a(u) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cos ux dx, \quad (3.7)$$

$$b(u) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \sin ux dx.$$

Как и прежде, выражение (6) может быть упрощено, если функция  $f(x)$  является либо четной, либо нечетной.

Пусть  $f(x)$  — четная функция. Тогда

$$a(u) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cos ux dx = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} f(x) \cos ux dx,$$

$$b(u) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \sin ux dx = 0.$$

Интеграл Фурье (6) принимает вид

$$f(x) = \int_0^{\infty} a(u) \cos ux du, \quad (3.8)$$

где

$$a(u) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} f(x) \cos ux dx. \quad (3.9)$$



Для получения более симметричного вида, характерного для комплексной формы интеграла Фурье (3), вместо функции  $a(u)$  (9) введем функцию  $\varphi(u)$ , определяемую равенством

$$\varphi(u) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} f(x) \cos ux \, dx. \quad (3.10)$$

Тогда выражение (8) переписывается в виде

$$f(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \varphi(u) \cos ux \, du.$$

Называя выражение, стоящее в правой части (10), *косинус-трансформацией* (косинус-преобразованием) функции  $f(x)$ , приходим к закону взаимности, если  $\varphi(u)$  — косинус-трансформация четной функции  $f(x)$ , то  $f(x)$  — косинус-трансформация от  $\varphi(u)$ .

Аналогично для нечетной функции  $f(x)$  можно получить выражение

$$f(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \psi(u) \sin ux \, dx, \quad (3.11)$$

где  $\psi(u)$  — синус-трансформация функции  $f(x)$ ,

$$\psi(u) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} f(x) \sin ux \, dx. \quad (3.12)$$

Как видно из формул (11) и (12), для функций  $f(x)$  и  $\psi(u)$  также справедлив закон взаимности.

**Пример.** Представить интегралом Фурье функцию

$$f(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } |x| < 1, \\ \frac{1}{2} & \text{при } |x| = 1, \\ 0 & \text{при } |x| > 1. \end{cases}$$

Функция  $f(x)$  — четная, следовательно, на основании (8) имеем

$$\begin{aligned} f(x) &= \int_0^{\infty} a(u) \cos ux \, du, \\ a(u) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} f(x) \cos ux \, dx = \frac{2}{\pi} \int_0^1 \cos ux \, dx = \\ &= \frac{2}{\pi} \left. \frac{\sin ux}{u} \right|_0^1 = \frac{2}{\pi} \frac{\sin u}{u}, \end{aligned}$$

$$f(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\sin ux}{u} \cos ux \, du.$$

#### § 4. Теорема свертки

В качестве одного из применений интегральных преобразований Фурье рассмотрим теорему свертки (Folding theorem).

Сверткой функций  $f(x)$  и  $h(x)$  называется функция

$$R(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) h(t-x) \, dx. \quad (4.1)$$

**Теорема.** Преобразование Фурье от произведения двух функций равно свертке от их Фурье-преобразований.

**Доказательство.** Пусть имеем две функции  $f(x)$  и  $h(x)$ , разлагаемые в интеграл Фурье:

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(u) e^{iux} \, du, \\ F(u) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-iux} \, dx, \\ h(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} H(u) e^{iux} \, du, \\ H(u) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} h(x) e^{-iux} \, dx. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Запишем преобразование Фурье от произведения функций  $f(x)$  и  $h(x)$

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) h(x) e^{-iux} \, dx.$$

Подставляя в это выражение значение для  $h(x)$  из уравнения (2) перепишем

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \int_{-\infty}^{\infty} H(t) e^{i \cdot x t} e^{-iux} \, dx \, dt =$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} H(t) \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{ix(t-u)} dx dt.$$

Последнее выражение опять с учетом уравнения (2) примет вид

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} H(t) F(u-t) dt,$$

что является сверткой (1) для функций  $H(t)$  и  $F(u-t)$ , т. е. окончательно

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) h(x) e^{-iux} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} H(t) F(u-t) dt = R(u). \quad (4.3)$$

Фурье-преобразование от свертки двух функций оказывается равным произведению преобразований Фурье этих функций

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} R(u) e^{iux} du = f(x) h(x).$$

Аналогично формуле (3) может быть получено равенство

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(u) H(u) e^{iux} du = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) h(x-t) dt.$$

Теорема свертки используется в математике для простых вычислений некоторых интегралов. Нами она применена в теории кривых радиального распределения.

## § 5. Преобразование Фурье функции нескольких переменных

Теория преобразований Фурье может быть обобщена на случай нескольких переменных. Рассмотрим преобразование Фурье функции двух переменных  $f(x, y)$ . Предположим, что

1) эта функция определена на всей плоскости, т. е.

$$(-\infty < x < +\infty, -\infty < y < +\infty);$$

2) существуют производные  $[\partial f(x, y)]/\partial x$  и  $[\partial f(x, y)]/\partial y$

3) при фиксированном  $x$  существует интеграл

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) dy$$

и при фиксированном  $y$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) dx.$$

Применяя при фиксированном  $y$  разложение функции  $f(x, y)$  в интеграл Фурье, имеем

$$f(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} h(y, k_1) e^{ik_1 x} dk_1. \quad (5.1)$$

Откуда

$$h(y, k_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) e^{-ik_1 x} dx. \quad (5.2)$$

Зафиксируем теперь в (2) величину  $k_1$  и применим формулу Фурье к функции  $h(y, k_1)$ .

Получим

$$h(y, k_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(k_1, k_2) e^{ik_2 y} dk_2 \quad (5.3)$$

и

$$g(k_1, k_2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} h(y, k_1) e^{-ik_2 y} dy. \quad (5.4)$$

Подставим теперь в уравнение (1) выражение для  $h(y, k_1)$  из уравнения (3), тогда

$$f(x, y) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_1 \int_{-\infty}^{\infty} dk_2 g(k_1, k_2) e^{i(k_1 x + k_2 y)}. \quad (5.5)$$

Подобная подстановка  $h(y, k_1)$  в уравнение (4) дает

$$g(k_1, k_2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy f(x, y) e^{-i(k_1 x + k_2 y)}. \quad (5.6)$$

Обобщая этот результат на случай трех переменных, будем иметь

$$f(x, y, z) = f(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} g(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}} dv_{\vec{k}}$$

и

$$g(k_1, k_2, k_3) = g(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int f(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} dv_{\vec{r}}$$

где

$$dv_{\vec{k}} = dk_1 dk_2 dk_3 \quad \text{и} \quad dv_{\vec{r}} = dx dy dz.$$

### ГЛАВА III

## СПЕЦИАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ И $\delta$ -ФУНКЦИЯ

Решение многих задач в теории и в приложениях приводит к дифференциальному уравнению общего типа

$$L[\varphi(x)] + \lambda \omega(x) \varphi(x) = 0 \quad (a < x < b), \quad (1)$$

где

$$L[\varphi(x)] = \frac{d}{dx} \left[ k(x) \frac{d\varphi(x)}{dx} \right] - q(x) \varphi(x).$$

В зависимости от величины интервала  $[a, b]$  и конкретного вида функций  $k(x)$ ,  $\omega(x)$ ,  $q(x)$  получаются дифференциальные уравнения, известные как уравнения Эрмита, Лежандра, Бесселя и т. д. В следующей таблице показано, какой вид имеют наиболее известные дифференциальные уравнения.

Таблица 2

Вид дифференциального уравнения	$[a, b]$	$k(x)$	$q(x)$	$\omega(x)$
Уравнение Эрмита	$-\infty, +\infty$	$e^{-x^2}$	$e^{-x^2}$	$e^{-x^2}$
Уравнение Лежандра	$-1, +1$	$1 - x^2$	$0$	$1$
	$-1, +1$	$1 - x^2$	$\frac{m^2}{1 - x^2}$	$1$
Уравнение Лагерра	$0, +\infty$	$xe^{-x}$	$0$	$e^{-x}$
Уравнение Бесселя	$0, +r_0$	$x$	$\frac{n^2}{x}$	$x$

Решение уравнения (1) состоит в отыскании собственных значений  $\lambda$  и собственных функций  $\varphi(x)$  при надлежащих граничных условиях. Сформулируем сейчас без доказательства общие свойства собственных функций и собственных значений поставленной задачи

1. Существует бесчисленное множество собственных значений  $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3 \dots$ , которым соответствуют собственные функции  $\varphi_1(x)$ ,  $\varphi_2(x)$ ,  $\varphi_3(x) \dots$ .

2. При  $q \geq 0$  все собственные значения неотрицательны  $\lambda_n \geq 0$ .

3. Собственные функции образуют ортогональную систему с весом  $\omega(x)$

$$\int_a^b \varphi_n(x) \varphi_m(x) \omega(x) dx = 0.$$

4. Имеет место теорема разложимости: функция  $f(x)$  с непрерывной первой и кусочно-непрерывной второй производной может быть разложена в абсолютно и равномерно сходящийся ряд по собственным функциям  $\varphi_n(x)$  (теорема Стеклова)

$$f(x) = \sum_n a_n \varphi_n, \text{ где } a_n = \frac{(f, \varphi_n)}{(\varphi, \varphi)}.$$

Свойства 3 и 4 показывают, что решения уравнения (3.1') являются полными ортонормированными системами (гл. I, § 1 и 2).

Функции Эрмита, Лежандра, Лагерра уже нами упоминались в связи с задачей ортогонализации степенного ряда  $1, x, x^2 \dots x^n$  (§ 3, гл. I).

Наконец, существует третья, более формальная, возможность подхода к специальным функциям. Для большинства таких систем имеются несложные соотношения между последовательными собственными функциями (так называемые рекуррентные формулы), а выражения для нормировочных постоянных часто довольно просты. Многие из этих полезных равенств могут быть легко получены разложением по собственным функциям некоторой более или менее простой функции. Пусть ряд Тейлора некоторой функции  $\Phi(x, t)$  имеет вид

$$\Phi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \varphi_n(x) t^n,$$

где  $\varphi_n(x)$  — изучаемая система собственных функций;  $a_n$  — коэффициент, не зависящий от  $x$  и  $t$ . Такая функция  $\Phi(x, t)$  называется *производящей* для системы собственных функций. Производящие функции для наиболее часто встречающихся систем собственных функций хорошо известны и имеют сравнительно простой вид.

Далее будет показано применение производящих функций в связи с общей краевой задачей (1).

## § 1. Полиномы Эрмита

Производящей функцией для полиномов Эрмита  $H_n(x)$  является функция

$$\Phi(x, t) = e^{2tx - t^2} = e^{x^2} e^{-(t-x)^2}.$$

Разложение ее в ряд дает

$$\Phi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{t^n}{n!}. \quad (1.1)$$

Явный вид полиномов Эрмита может быть установлен исходя из свойств коэффициентов в ряду Тэйлора, как частных производных разлагаемой функции, вычисленных в точках разложения. Действительно,

$$H_n(x) = \left[ \frac{\partial^n \Phi}{\partial t^n} \right]_{t=0} = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}. \quad (1.2)$$

Это равенство справедливо, так как из вида функции  $e^{-(x-t)^2}$  вытекает, что результат дифференцирования по  $t$  с последующей подстановкой  $t=0$  не изменится, если сразу положить  $t=0$ , а дифференцировать по  $x$ .

Пользуясь дифференциальным представлением (2), можно вычислить конкретный вид полиномов при различных значениях  $n$

$$H_0(x) = 1, \quad H_2(x) = 4x^2 - 2, \quad H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12.$$

$$H_1(x) = 2x, \quad H_3(x) = 8x^3 - 12x.$$

Вообще для любого  $n$  справедливо соотношение

$$H_n(x) = (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1!} (2x)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!} (2x)^{n-4} - \dots$$

Сформулируем ряд свойств полиномов  $H_n(x)$ :

1. Функция  $H_n(x)$  действительно является полиномом степени  $n$ , причем, если  $n$  четное, то в разложении присутствуют только четные степени, и наоборот.

2. Полиномы Эрмита являются четными функциями, если  $n$  четное, и нечетными, если  $n$  нечетное

$$H_n(-x) = (-1)^n H_n(x).$$

3. Выведем ряд рекуррентных соотношений, связывающих полиномы различных порядков. Для этого продифференцируем  $\Phi(x, t)$  по  $x$

$$\frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial x} = 2t \Phi(x, t)$$

и подставим значение  $\Phi(x, t)$  в форме ряда (2)

$$\sum_n \frac{H'_n(x)}{n!} t^n = 2 \sum_n \frac{H_n(x)}{n!} t^{n+1}.$$

Приравнивая коэффициенты при  $t^n$  в обеих частях уравнения, находим первую рекуррентную формулу

$$\frac{H'_n(x)}{n!} = 2 \frac{H_{n-1}(x)}{(n-1)!}$$

или

$$H'_n(x) = 2n H_{n-1}(x). \quad (1.3)$$

Совершим подобную операцию с переменным  $t$

$$\frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial t} = 2(x-t) \Phi(x, t),$$

$$\sum_n \frac{H_n(x)}{n!} n t^{n-1} = 2x \sum_n \frac{H_n(x)}{n!} t^n - 2 \sum_n \frac{H_n(x)}{n!} t^{n+1}$$

и получим вторую рекуррентную формулу

$$H_{n+1}(x) - 2xH_n(x) + 2nH_{n-1}(x) = 0. \quad (1.4)$$

Теперь найденные рекуррентные соотношения помогут установить связь между полиномами Эрмита и уравнением Эрмита, которое имеет вид

$$\frac{d}{dx} \left[ e^{-x^2} \frac{d\varphi}{dx} \right] + (\lambda - 1) e^{-x^2} \varphi = 0$$

или

$$\varphi'' - 2x\varphi' + (\lambda - 1)\varphi = 0, \quad (1.5)$$

где решение  $\varphi$  при  $x \rightarrow \infty$  может обращаться в бесконечность лишь такого же порядка, как конечная степень  $x$ . Для этой цели используем выражение (3) дважды: первый раз, продифференцировав его

$$H''_n = 2nH'_{n-1}, \quad (1.6)$$

а второй раз, повысив порядок  $n$  на единицу

$$H'_{n+1} = 2(n+1)H_n. \quad (1.7)$$

Затем продифференцируем уравнение (4) и получим

$$H'_{n+1} - 2H_n - 2xH'_n + 2nH'_{n-1} = 0.$$

Подставляя вместо первого и последнего членов выражения по формулам (6) и (7), получаем

$$H''_n - 2xH'_n + 2nH'_n = 0.$$

Это уравнение совпадает с уравнением Эрмита (5), если

$$\lambda = 2n + 1. \quad (1.8)$$

Таким образом, мы доказали, что собственными функциями уравнения Эрмита являются полиномы Эрмита (2), а собственные



значения даются соотношением (8). Как следует из общей теории (Введение к гл. III), полиномы Эрмита  $H_n(x)$  образуют ортогональную систему с весом  $e^{-x^2}$ . Действительно, с помощью рекуррентных формул можно показать, что

$$\int H_n(x) H_m(x) e^{-x^2} dx = \begin{cases} 0 & n \neq m \\ 2^n n! \sqrt{\pi} & m = n. \end{cases} \quad (1.9)$$

Важность уравнения Эрмита состоит в том, что к нему может быть сведена задача о линейном гармоническом осцилляторе в квантовой механике. Уравнение Шредингера в этом случае записывается так:

$$-\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + (\alpha - \beta^4\xi^2)\psi = 0. \quad (1.10)$$

Введем новое переменное  $x = \beta\xi$ . Учитывая, что

$$\frac{d}{d\xi} = \frac{d}{dx} \cdot \frac{dx}{d\xi} \quad \text{и} \quad \frac{d^2}{d\xi^2} = \left(\frac{dx}{d\xi}\right)^2 \frac{d^2}{dx^2},$$

перепишем (10) в форме

$$\psi'' + (\lambda - x^2)\psi = 0, \quad \text{где } \lambda = \alpha/\beta^2. \quad (1.11)$$

Пусть теперь  $\psi(x) = e^{-x^2/2}\varphi(x)$ . Дважды дифференцируя  $\psi(x)$  и подставляя в (11), получаем уравнение (5).

Следовательно, учитывая (9), результат решения задачи о гармоническом осцилляторе может быть представлен так: собственные функции

$$\psi_n(x) = [2^n n! \sqrt{\pi}]^{-1/2} e^{-x^2/2} H_n(x) \quad (1.12)$$

образуют ортонормированную систему на интервале  $-\infty < x < \infty$ , а собственные значения даются выражением  $\lambda_n = 2n + 1$ .

## § 2. Полиномы Лежандра

Производящая функция полиномов Лежандра имеет вид

$$\Phi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{1+t^2-2tx}} \quad (0 < t < 1, \quad -1 \leq x \leq 1).$$

Коэффициенты разложения

$$\Phi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x) t^n \quad (2.1)$$

являются полиномами  $n$ -ной степени и называются полиномами Лежандра. Их дифференциальная форма получается не так про-

сто, как в случае полиномов Эрмита, поэтому мы ее приводим без доказательства

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} [(x^2 - 1)^n]. \quad (2.2)$$

Эта формула часто называется формулой Родрига. Из нее можно получить конкретные выражения для полиномов, из которых мы приводим первые четыре

$$P_0(x) = 1, \quad P_2(x) = \frac{1}{2} (3x^2 - 1), \quad P_4(x) = \frac{1}{8} (35x^4 - 30x^2 + 3).$$

$$P_1(x) = x, \quad P_3(x) = \frac{1}{2} (5x^3 - 3x).$$

Для полиномов Лежандра, как и для полиномов Эрмита, четность зависит от порядка полинома, т. е.

$$P_n(-x) = (-1)^n P_n(x).$$

Выведем теперь рекуррентные формулы, которые нам понадобятся впоследствии.

Дифференцируя  $\Phi(x, t)$  по  $t$ , нетрудно получить соотношение

$$(1 + t^2 - 2tx) \frac{\partial \Phi}{\partial t} = (x - t) \Phi. \quad (2.3)$$

Подставляя сюда  $\Phi(x, t)$  в виде ряда (1) и перенося налево правую часть, получим ряд по степеням  $t^n$ . Коэффициент этого ряда при  $t^n$ , в силу (3), должен равняться нулю при всех  $x$

$$(n + 1) P_{n+1} - x(2n + 1) P_n + nP_n = 0. \quad (2.4)$$

После дифференцирования  $\Phi(x, t)$  по  $x$  находим

$$(1 + t^2 - 2tx) \frac{\partial \Phi}{\partial x} = t \Phi. \quad (2.5)$$

Делением (3) на (5) получаем

$$(x - t) \frac{\partial \Phi}{\partial x} = t \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (2.6)$$

или

$$t \frac{\partial \Phi}{\partial t} + (t - x) \frac{\partial \Phi}{\partial x} = 0.$$

Подставляем в это выражение значения производных в форме ряда (1) и приравнявая, как прежде, нулю коэффициент при  $t^n$  находим вторую рекуррентную формулу

$$nP_n + P'_{n-1} - xP'_n = 0. \quad (2.7)$$

Наконец, подставляя в тождество

$$t \frac{\partial}{\partial t} (t\Phi) = t \left( t \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \Phi \right)$$

выражения  $t\Phi$  и  $t \frac{\partial \Phi}{\partial t}$ , найденные из (5) и (6), получим

$$t \frac{\partial}{\partial t} (t\Phi) - (1 - tx) \frac{\partial \Phi}{\partial x} = 0.$$

Разложим левую часть в степенной ряд относительно  $t$  и приравняем нулю коэффициент при  $t^n$ , это дает третью рекуррентную формулу

$$nP_{n-1} - P'_n + xP'_{n-1} = 0. \quad (2.8)$$

Перейдем теперь к уравнению Лежандра

$$\frac{d}{dx} \left[ (1 - x^2) \frac{d\varphi}{dx} \right] + \lambda\varphi = 0$$

или

$$(1 - x^2)\varphi'' - 2x\varphi' + \lambda\varphi = 0 \quad (2.9)$$

и покажем, что полиномы Лежандра являются его решениями. Для этого умножим (7) на  $x$  и вычтем из него (8), затем продифференцируем полученное соотношение по  $x$  и воспользуемся формулой (7) для замены  $P'_{n-1}$ . В результате получаем выражение

$$(1 - x^2)P''_n - 2xP'_n + n(n+1)P_n = 0.$$

Сравнивая это уравнение с (9), убеждаемся, что в области  $-1 < x < 1$  полиномы  $P_n(x)$  являются решениями уравнения Лежандра, а собственные значения его равны

$$\lambda = n(n+1). \quad (2.10)$$

Исходя из рекуррентных формул, можно получить норму полиномов Лежандра

$$\int_{-1}^1 P_n(x) P_m(x) dx = \begin{cases} 0 & n \neq m \\ \frac{2}{2n+1} & n = m. \end{cases} \quad (2.11)$$

Наряду с полиномами Лежандра  $P_n(x)$  большую роль играют присоединенные полиномы  $P_n^m(x)$ , являющиеся ограниченными в интервале  $[-1, +1]$  решениями уравнения

$$\frac{d}{dx} \left[ (1 - x^2) \frac{d\varphi}{dx} \right] + \left[ \lambda - \frac{m^2}{1 - x^2} \right] \varphi = 0, \quad (2.12)$$

или

$$(1 - x^2) \varphi'' - 2x\varphi' + \left( \lambda - \frac{m^2}{1 - x^2} \right) \varphi = 0.$$

Присоединенные полиномы выражаются через полиномы Лежандра

$$P_n^m(x) = (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_n(x). \quad (2.13)$$

Очевидно, что  $P_n^m(x) = P_n(x)$  при  $m = 0$ . Собственные значения для уравнения (12) остаются, как и прежде, равными

$$\lambda = n(n + 1).$$

Норма для присоединенных полиномов дается выражением

$$\int_{-1}^1 P_n^m(x) P_k^m(x) dx = \begin{cases} 0 & k \neq n \\ \frac{2}{2n + 1} \frac{(n + m)!}{(n - m)!} & k = n. \end{cases} \quad (2.14)$$

### § 3. Цилиндрические функции<sup>1</sup>

Решения многих задач математической физики приводят к обыкновенному дифференциальному уравнению

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy}{dx} + \left( 1 - \frac{n^2}{x^2} \right) y &= 0 \\ \text{или} \\ \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left( x \frac{dy}{dx} \right) + \left( 1 - \frac{n^2}{x^2} \right) y &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.1)$$

называемому уравнением *цилиндрических функций  $n$ -ного порядка или уравнением Бесселя*.

Число  $n$  может быть заменено на произвольное действительное или комплексное число  $\nu$ . Тогда (1) переписется в виде

$$y'' + \frac{1}{x} y' + \left( 1 - \frac{\nu^2}{x^2} \right) y = 0. \quad (3.1')$$

---

<sup>1</sup> В данном параграфе в большей степени, чем в остальных, мы вынуждены давать результирующие формулы без промежуточных выкладок вследствие их громоздкости.

Это уравнение имеет особую точку при  $x=0$ , поэтому решение  $y(x)$  надо искать в форме степенного ряда ( $0 \leq x \leq \infty$ )

$$y(x) = x^\sigma \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k,$$

где  $\sigma$  — характеристический показатель, подлежащий определению. Применяя далее метод неопределенных коэффициентов (подробности здесь опускаются), можно получить два частных решения уравнения Бесселя, определяемых формулами

$$\left. \begin{aligned} J_\nu(x) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{\Gamma(k+1)\Gamma(k+\nu+1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2k+\nu} \\ J_{-\nu}(x) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{\Gamma(k+1)\Gamma(k-\nu+1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2k-\nu} \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

где  $\Gamma(k+1)$  — гамма-функция<sup>1</sup>. Функции  $J_\nu(x)$  и  $J_{-\nu}(x)$  называются *функциями Бесселя первого рода  $\nu$ -того порядка*. Оказывается, что построение полного решения уравнения (1') существенно зависит от числа  $\nu$ : является ли оно целым или дробным.

Такой вывод обусловлен тем, что при  $\nu=n$  — целом числе функции  $J_n(x)$  и  $J_{-n}(x)$  оказываются линейно зависимыми:

$$J_{-n}(x) = (-1)^n J_n(x).$$

Начнем наше рассмотрение общего решения уравнения Бесселя со случая, когда  $\nu$  — дробное число. Тогда  $J_\nu(x)$  и  $J_{-\nu}(x)$  линейно независимы и общее решение может быть представлено в виде линейной комбинации

$$y_\nu(x) = c_1 J_\nu(x) + c_2 J_{-\nu}(x).$$

<sup>1</sup> Гамма-функция  $\Gamma(s)$  определяется соотношением

$$\Gamma(s) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{s-1} dx,$$

где  $s > 0$  или любое комплексное число.

Основные свойства гамма-функции:

а) интегрирование по частям дает

$$\begin{aligned} \Gamma(s+1) &= \int_0^{\infty} e^{-x} x^s dx = -e^{-x} x^s \Big|_0^{\infty} + s \int_0^{\infty} e^{-x} x^{s-1} dx = \\ &= s \Gamma(s) \quad \text{или} \quad \Gamma(s+1) = s \Gamma(s); \end{aligned}$$

б) при  $s=1$  непосредственно получаем  $\Gamma(1)=1$ ;

в) если  $s=n$  — целое число, то из а) и б) следует  $\Gamma(n+1)=n!$

Рассмотрение асимптотического поведения функций Бесселя, которое будет обсуждено позже, позволяет выбрать значение коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$

$$c_2 = \frac{1}{i \sin \pi \nu} \quad \text{и} \quad c_1 = -c_2 e^{-i\pi \nu}.$$

Таким образом, возникают два комплексно сопряженных решения уравнения Бесселя, которые носят специальное название *функций Ханкеля первого и второго рода*  $H_\nu^{(1)}(x)$  и  $H_\nu^{(2)}(x)$

$$\left. \begin{aligned} H_\nu^{(1)}(x) &= -\frac{1}{i \sin \pi \nu} [J_\nu(x) e^{-i\pi \nu} - J_{-\nu}(x)] \\ H_\nu^{(2)}(x) &= \frac{1}{i \sin \pi \nu} [J_\nu(x) e^{i\pi \nu} - J_{-\nu}(x)] \end{aligned} \right\}, \quad (3.3)$$

которые также имеют большое значение в приложениях. Функции Ханкеля еще называют функциями Бесселя третьего рода.

Перейдем теперь к случаю, когда  $\nu = n$  — целое число. Тогда  $J_n(x)$  представляет собой лишь первое частное решение уравнения Бесселя. Вторым частным решением, линейно независимым от функций  $J_n(x)$ , является *функция Неймана*  $N_n(x)$ , определяемая формулой

$$N_n(x) = \frac{J_n(x) \cos n\pi - J_{-n}(x)}{\sin n\pi} \quad (3.4)$$

и называемая иногда *цилиндрической функцией второго рода*. С использованием функции Неймана общее решение уравнения Бесселя принимает вид

$$y_n(x) = c_1 J_n(x) + c_2 N_n(x).$$

Следует отметить, что хотя функции Неймана были введены первоначально для случая, когда  $\nu = n$  — целое число, они имеют смысл и для произвольного числа  $\nu$ .

В заключение части, касающейся рассмотрения общего решения уравнения Бесселя, отметим связь, которая существует между функциями Ханкеля и Неймана и которая аналогична связи между показательной функцией мнимого аргумента, синусом и косинусом (формулы Эйлера)

$$H_\nu^{(1)}(x) = J_\nu(x) + iN_\nu(x), \quad (3.5)$$

$$H_\nu^{(2)}(x) = J_\nu(x) - iN_\nu(x).$$

Отсюда становится видно, что функции Неймана являются мнимой частью функций Ханкеля.

**Собственные значения уравнения Бесселя.** Как можно было заметить, уравнение Бесселя в форме (1) или (1') не содержит собственного значения  $\lambda$ , так как

оно является результатом преобразования уравнения

$$\frac{d}{dr} \left( r \frac{d\varphi}{dr} \right) + \left( \lambda r - \frac{n^2}{r} \right) \varphi = 0, \quad (3.6)$$

или

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\varphi}{dr} \right) + \left( \lambda - \frac{n^2}{r^2} \right) \varphi = 0.$$

Полагая

$$x = r \sqrt{\lambda},$$

$$y(x) = \varphi(r) = \varphi \left( \frac{x}{\sqrt{\lambda}} \right), \quad (3.7)$$

приходим к уравнению

$$\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left( x \frac{dy}{dx} \right) + \left( 1 - \frac{n^2}{x^2} \right) y = 0,$$

решением которого, как мы уже знаем, являются функции  $J_n(x)$ , т. е.

$$y_n(x) = A J_n(x). \quad (3.8)$$

Собственные значения  $\lambda$  могут быть получены, если на (8) наложить граничное условие такого вида  $y(r_0 \sqrt{\lambda}) = 0$ . Тогда имеем

$$J_n(\mu) = 0.$$

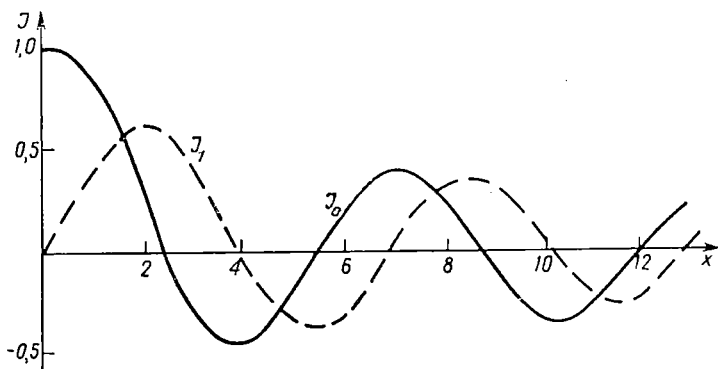


Рис. 2. График  $J_0(x)$  и  $J_1(x)$  функций Бесселя или цилиндрических функций первого рода

Это трансцендентное уравнение имеет бесчисленное множество вещественных корней  $\mu_1^{(n)}, \mu_2^{(n)}, \dots, \mu_m^{(n)}$  (рис. 2), т. е. уравнение (6)

имеет бесчисленное множество собственных значений

$$\lambda_m^{(n)} = \left( \frac{\mu_m^{(n)}}{r_0} \right)^2 \quad (m = 1, 2, 3 \dots),$$

которым соответствуют собственные функции

$$\varphi(r) = A J_n \left( \frac{\mu_m^{(n)}}{r_0} r \right). \quad (3.9)$$

Из общей теории уравнений вида  $L[\varphi(x)] + \lambda \omega(x) \varphi(x) = 0$ , рассмотренных ранее, следует ортогональность системы собственных функций

$$\left\{ J_n \left( \frac{\mu_m^{(n)}}{r_0} r \right) \right\}$$

с весом  $r$

$$\begin{aligned} & \int_0^{r_0} J_n \left( \frac{\mu_{m_1}^{(n)}}{r_0} r \right) J_n \left( \frac{\mu_{m_2}^{(n)}}{r_0} r \right) r dr = \\ & = \begin{cases} 0 & m_1 \neq m_2 \\ \frac{r_0^2}{2} [J_n'(\mu_m^{(n)})]^2 & m_1 = m_2 = m. \end{cases} \end{aligned}$$

**Функции Бесселя первого рода.** Формулы (2) дают общий вид функций Бесселя. Выпишем в качестве примера ряды для функций нулевого и первого порядков

$$\begin{aligned} J_0(x) &= 1 - \left( \frac{x}{2} \right)^2 + \frac{1}{(2!)^2} \left( \frac{x}{2} \right)^4 - \frac{1}{(3!)^2} \left( \frac{x}{2} \right)^6 + \dots, \\ J_1(x) &= \frac{x}{2} - \frac{1}{(2!)} \left( \frac{x}{2} \right)^3 + \frac{1}{2! 3!} \left( \frac{x}{2} \right)^5 - \dots \end{aligned}$$

Отметим также, что если  $x = 0$ , то

$$J_0(0) = 1, \quad J_1(0) = 0.$$

Функции  $J_0(x)$  и  $J_1(x)$  наиболее часто встречаются в приложениях и для них имеются подробные таблицы. На рис. 2 приводятся их графики.

Функции Бесселя представляют собой новые трансцендентные функции, не сводимые к элементарным функциям. Исключением являются Бесселевы функции полуцелых порядков. Для доказательства найдем значение функций  $J_{\frac{1}{2}}(x)$  и  $J_{-\frac{1}{2}}(x)$



$$\left. \begin{aligned} J_{\frac{1}{2}}(x) &= \sum_m \frac{(-1)^m}{m! \Gamma\left(\frac{3}{2} + m\right)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2m + \frac{1}{2}} \\ J_{-\frac{1}{2}}(x) &= \sum_m \frac{(-1)^m}{m! \Gamma\left(\frac{1}{2} + m\right)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2m - \frac{1}{2}} \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

Пользуясь свойством гамма-функции, находим

$$\left. \begin{aligned} \Gamma\left(\frac{3}{2} + m\right) &= \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2m + 1)}{2^{m+1}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \\ \Gamma\left(\frac{1}{2} + m\right) &= \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2m - 1)}{2^m} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \end{aligned} \right\}, \quad (3.11)$$

где  $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$ .

Подставляя (11) в формулы (10), получаем

$$J_{\frac{1}{2}}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sum_m \frac{(-1)^m}{(2m + 1)!} x^{2m+1}, \quad (3.12)$$

$$J_{-\frac{1}{2}}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sum_m \frac{(-1)^m}{(2m)!} x^{2m}. \quad (3.13)$$

Легко видеть, что сумма в (12) представляет собой разложение  $\sin x$ , а сумма в (13) — разложение  $\cos x$  по степеням  $x$ . Таким образом,  $J_{\frac{1}{2}}(x)$  и  $J_{-\frac{1}{2}}(x)$  выражаются через элементарные функции

$$J_{\frac{1}{2}}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sin x, \quad (3.14)$$

$$J_{-\frac{1}{2}}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos x. \quad (3.15)$$

В более общем виде функции  $J_{n+\frac{1}{2}}(x)$  представляют собой разнообразные комбинации синусов и косинусов.

**Асимптотические формулы для цилиндрических функций.** Хотя в строгом смысле только функции Бесселя полуцелого порядка могут быть выражены через тригонометрические функции, вид графиков для  $J_0(x)$  и  $J_1(x)$  (рис. 2) наводит на мысль, что родство

между бесселевыми и тригонометрическими функциями должно быть более широким. Оказывается, что такое родство действительно существует при больших значениях аргумента  $x$ . В таком случае любая цилиндрическая функция представима в виде

$$J_\nu(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos\left(x - \frac{\pi}{2}\nu - \frac{\pi}{4}\right) + O\left(\frac{1}{x^{3/2}}\right), \quad (3.16)$$

где  $O\left(\frac{1}{x^{3/2}}\right)$  означает члены порядка не ниже  $\frac{1}{x^{3/2}}$ .

Исследование асимптотического поведения функций полуцелого порядка приводит к выражению

$$J_{n+\frac{1}{2}}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sin\left(x - \frac{n\pi}{2}\right) + O\left(\frac{1}{x^{3/2}}\right).$$

#### § 4. Дельта-функция

В современной физике наряду с непрерывно распределенными плотностями часто рассматриваются точечные массы, заряды, диполи и т. п. Подобные идеализации сосредоточенных сил электрических зарядов и т. п. оказываются очень полезными в рассуждениях.

Если стремиться сохранить удобное с физической и математической стороны понятие плотности масс и зарядов также для точечных величин, то приходится пользоваться  $\delta$ -функцией, предложенной Дираком в 1926 г. Например, при линейном распределении заряда  $e$  вдоль оси  $x$  плотность равняется

$$\rho = \frac{de}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta e}{\Delta x}.$$

Отсюда видно, что в случае точечного заряда, расположенного в начале координат, плотность  $\rho$  будет равняться нулю везде, кроме точки  $x=0$ , в которой она обращается в бесконечность.

Введем функцию  $\delta(x' - x)$ , равную нулю везде, кроме особой точки  $x' = x$ , где она обращается в бесконечность, притом так, чтобы интеграл от этой функции по всему промежутку оставался конечным и равнялся бы единице:

$$\int \delta(x' - x) dx' = 1. \quad (4.1)$$

Тогда  $\delta$ -функция связана с плотностью заряда  $\rho$  для точечного источника простым соотношением

$$\rho(x) = e\delta(x).$$

Дельта-функция, как она определена здесь, не является функцией в обычном понимании этого слова, представляя собой простейший пример обобщенных функций.

Учитывая, что  $\delta$ -функция во всех точках, кроме особой, равна нулю, можно равенство (1) переписать для участка  $a < b$ .

$$\int_a^b \delta(x' - x) dx' = \begin{cases} 1 & a < x < b, \\ 0 & x < a \text{ или } x > b. \end{cases}$$

Одно из наиболее важных свойств  $\delta$ -функции

$$\int_a^b f(x') \delta(x' - x) dx' = f(x) \quad a < x < b \quad (4.2)$$

может быть формально доказано на основании теоремы о среднем<sup>1</sup>.

$$\int_a^b f(x') \delta(x' - x) dx = f(x) \int_a^b \delta(x' - x) dx' = f(x) \quad a < x < b.$$

Таким образом, операторное действие  $\delta$ -функции на некоторую функцию  $f(x')$  сводится к замене  $x'$  на  $x$ .

**Дельта-функция как предельный случай непрерывной функции.** Дельта-функция может быть представлена в форме предельного перехода от известных непрерывных функций путем стремления некоторого параметра к определенному пределу.

Возьмем, например, вспомогательную функцию  $\gamma(x, \alpha)$ , которая при  $\alpha > 0$  непрерывным образом зависит от  $x$  и в пределе принимает значения

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \gamma(x, \alpha) = \begin{cases} \frac{1}{2} & x > 0, \\ -\frac{1}{2} & x < 0. \end{cases} \quad (4.3)$$

Такому требованию удовлетворяет, в частности, функция

$$\gamma(x, \alpha) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\alpha k} \frac{\sin kx}{k} dk = \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{x}{\alpha}.$$

<sup>1</sup> Теорема о среднем. Если функция  $\varphi(x)$  сохраняет знак в промежутке  $(a, b)$ , то

$$\int_a^b f(x) \varphi(x) dx = f(\xi) \int_a^b \varphi(x) dx,$$

где  $\xi$  есть некоторое значение, принадлежащее промежутку  $(a, b)$ .

Производная от  $\gamma(x, \alpha)$  по  $x$ , которую обозначим через  $\delta(x, \alpha)$ , в данном случае равна

$$\delta(x, \alpha) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\alpha k} \cos kx dk = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\alpha}{\alpha^2 + x^2}.$$

В пределе при  $\alpha$ , стремящемся к нулю, видно, что

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \delta(x, \alpha) = \left\{ \begin{array}{l} 0 \quad x \neq 0 \\ \infty \quad x = 0 \end{array} \right\}, \quad (4.4)$$

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \int \delta(x, \alpha) dx = 1$$

Сравнивая (4) с определением  $\delta$ -функции, можно рассматривать ее как предельное значение вспомогательной функции  $\delta(x, \alpha)$  при  $\alpha \rightarrow 0$ , т. е.

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \delta(x, \alpha). \quad (4.5)$$

Графики вспомогательной функции  $\gamma(x, \alpha)$  и функции  $\delta(x, \alpha)$  изображены на рис. 3.

Они имеют весьма наглядный смысл и помогают уяснить физические значения предельных величин  $\gamma(x)$  и  $\delta(x)$ . При  $\alpha$ , стремящемся к нулю, область крутого перехода функции  $\gamma(x, \alpha)$  от нижнего к верхнему значению сужается, и в пределе мы имеем скачок в точке  $x=0$  от  $-\frac{1}{2}$  до  $\frac{1}{2}$ . Одновременно при  $\alpha \rightarrow 0$  гра-

фик функции  $\delta(x, \alpha)$  сжимается возле точки  $x=0$ , стремясь по абсолютному значению к бесконечности.

Вместо рассмотренных выражений для вспомогательных функций  $\gamma(x, \alpha)$  и  $\delta(x, \alpha)$  можно выбрать бесчисленное множество других функций, удовлетворяющих предельным соотношениям (3) и (4).

Таким образом, конкретный вид вспомогательных функций является несущественным, и мы можем непосредственно использовать окончательные выражения для  $\gamma(x)$  и  $\delta(x)$  при  $\alpha=0$ .

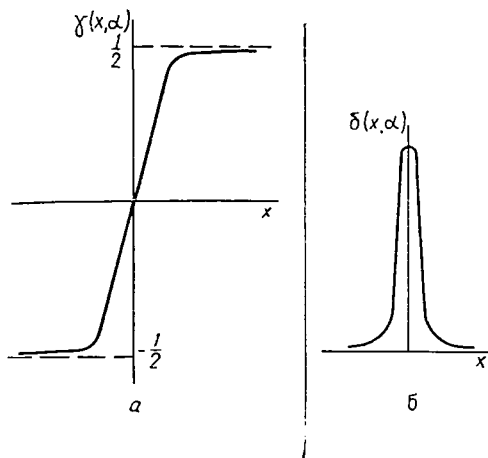


Рис. 3. а) График функции  $\gamma(x, \alpha)$ . б) График функции  $\delta(x, \alpha)$

Следовательно, имеем

$$\gamma(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\sin kx}{k} dk, \quad (4.6)$$

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos kx dk = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk. \quad (4.7)$$

Формулы (6) и (7) носят условный характер ввиду того, что интегралы в них расходятся. Использование  $\delta$ -функции в такой форме может быть оправдано только при действии ее на другие функции.

**Дельта-функция и разложение Фурье.** Пусть дана  $f(x)$ , удовлетворяющая условиям разложимости по некоторой полной системе ортонормированных функций  $\varphi_n(x)$  в заданном промежутке  $[a, b]$ .

Тогда

$$f(x) = \sum_n a_n \varphi_n(x). \quad (4.8)$$

Умножая обе части равенства на  $\varphi_m^*(x)$  и интегрируя по всей области изменения  $x$  с учетом ортонормированности, найдем значения коэффициентов Фурье

$$a_m = \int_a^b f(x) \varphi_m^*(x) dx. \quad (4.9)$$

Отсюда, подставляя (9) в (8), имеем

$$f(x) = \sum_n \int_a^b f(x') \varphi_n^*(x') \varphi_n(x) dx'. \quad (4.10)$$

Если теперь ввести функцию

$$\delta(x' - x) = \sum_n \varphi_n^*(x') \varphi_n(x), \quad (4.11)$$

то (10) переписывается в виде

$$f(x) = \int_a^b f(x') \delta(x' - x) dx',$$

который нам уже знаком по (2). Новое определение (11) дает возможность для разнообразных построений  $\delta$ -функции.

Разберем теперь ряд конкретных примеров представления  $\delta$ -функции через различные системы ортонормированных функций, которые наиболее часто встречаются в математической физике:

а) Тригонометрическая система функций, записанная в показательной форме (ур. (3.1) гл. II).

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2A}} e^{\frac{i n \pi x}{A}}.$$

Согласно (11)

$$\delta(x' - x) = \frac{1}{2A} \sum_{-\infty}^{\infty} e^{-i \frac{n \pi}{A} (x' - x)}.$$

Аналогичный вид приобретает  $\delta$ -функция при представлении ее интегралом Фурье

$$\left. \begin{aligned} \delta(x' - x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik(x' - x)} dk, \\ \text{или} \\ \delta(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} dk. \end{aligned} \right\} (4.12)$$

Это выражение можно рассматривать как предел вспомогательной функции при  $K \rightarrow \infty$

$$\delta(x, K) = \frac{1}{2\pi} \int_{-K}^K e^{-ikx} dk = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\sin Kx}{x}. \quad (4.13)$$

График этой функции, изображенной на рис. 4, еще раз наглядно иллюстрирует характер  $\delta$ -функции. При стремлении  $K$  к бесконечности главный максимум в точке  $x=0$  беспредельно возрастает, побочные максимумы уменьшаются и в пределе стремятся к нулю;

б) Полиномы Эрмита (гл. III, § 1)

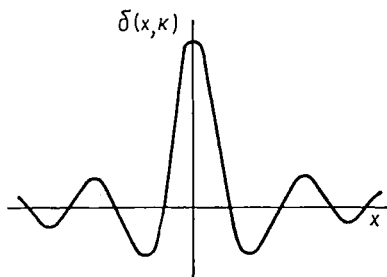


Рис. 4. График функции  $\delta(x, K)$

$$\varphi_n(x) = (2^n n! \sqrt{\pi})^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x),$$

и  $\delta$ -функция имеет вид

$$\delta(x' - x) = \sum_n \frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}} e^{-\frac{x'^2 + x^2}{2}} H_n(x') H_n(x);$$

в) Полиномы Лежандра (гл. III, §2)

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{2n+1}} P_n(x)$$

и  $\delta$ -функция имеет вид

$$\delta(x' - x) = \sum_n \frac{2n+1}{2} P_n(x') P_n(x);$$

г) Бесселевы функции (гл. III, §3)

$$\varphi_n(r) = \frac{\sqrt{2r}}{r_0} \frac{J_n\left(\mu_m^{(n)} \frac{r}{r_0}\right)}{J_n'(\mu_m^{(n)})}$$

и

$$\delta(r' - r) = \sum_n \frac{2\sqrt{r'r}}{r_0^2} \frac{J_n\left(\mu_m^{(n)} \frac{r'}{r_0}\right) J_n\left(\mu_m^{(n)} \frac{r}{r_0}\right)}{J_n'^2(\mu_m^{(n)})}.$$

Формулы для  $\delta$ -функции в этом разделе имеют условный характер, поскольку ряды ортонормированных функций расходятся. Достоинство подобного представления состоит в том, что при вычислении интегралов, содержащих  $\delta$ -функцию, можно пользоваться такими рядами, производя почленное интегрирование подинтегральной функции.

**Дельта-функция как условие нормировки собственных функций непрерывного спектра.** В случае операторов, имеющих непрерывный спектр, собственные функции нельзя пронормировать. Примером собственной функции непрерывного спектра является плоская волна

$$\psi = Ae^{i\vec{k}\vec{r}}.$$

Обычная нормировка приводит к расходимости интеграла. Так для плоской волны вдоль оси  $z$  имеем

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dz = |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikz} e^{-ikz} dz = |A|^2 z \Big|_{-\infty}^{+\infty}.$$

В общем случае собственные функции непрерывного спектра удовлетворяют уравнению

$$\hat{E}\psi_E = E\psi_E, \quad (4.14)$$

где  $\hat{E}$  — оператор;  $E$  — собственное значение;  $\psi_E(\xi)$  — собственная функция аргумента  $\xi$ . Совокупность собственных функций  $\psi_E(\xi)$  образует полную систему функций. Любая нормированная функция  $\psi$ , зависящая от переменной  $\xi$ , в связи с непрерывным харак-

тером спектра может быть представлена не суммой, как в уравнении (2.4), гл. I, а интегралом

$$\psi(\xi) = \int \alpha_E \psi_E(\xi) dE. \quad (4.15)$$

Собственные функции  $\psi_E$  операторов с непрерывным спектром можно выбрать так, чтобы

$$|\alpha_E|^2 dE \quad (4.16)$$

определяло вероятность иметь величину  $E$ , лежащую в интервале  $E, E+dE$  для физического состояния  $\psi$ . Условие нормировки  $\psi$  соответствует полной вероятности

$$\int \psi^*(\xi) \psi(\xi) d\xi = \int \alpha_E^* \alpha_E dE = 1. \quad (4.17)$$

Заменим  $\psi^*(\xi)$  ее разложением (15) и изменим порядок интегрирования

$$\int \alpha_E^* \left\{ \int \psi(\xi) \psi_E^*(\xi) d\xi - \alpha_E \right\} dE = 0. \quad (4.18)$$

Это равенство выполняется при условии

$$\alpha_E = \int \psi(\xi) \psi_E^*(\xi) d\xi. \quad (4.19)$$

Таким образом, правила определения коэффициентов разложения в случае непрерывного спектра совпадают с таковыми для дискретного спектра (2.3), гл. II. Теперь, подставив в уравнение (19) снова разложение (15), имеем

$$\alpha_E = \int d\xi \alpha_{E'} \int \psi_E^* \psi_{E'} dE'. \quad (4.20)$$

Равенство (20) будет выполняться для произвольных значений при условии

$$\int \psi_E^* \psi_{E'} dE = \delta(E - E'), \quad (4.21)$$

где  $\delta(E - E')$  —  $\delta$ -функция. Условие (21) представляет условие нормировки собственных функций непрерывного спектра. Оно обеспечивает возможность интерпретации  $|\alpha_E|^2 dE$  как вероятности обнаружить значения физической величины  $E$  в интервале  $E, E+dE$ . Из уравнения (21) следует, что при  $E \neq E'$  собственные функции операторов с непрерывным спектром ортогональны, а при  $E = E'$  интеграл (21) расходится.

Эти правила нормировки называют нормировкой на дельта-функцию.

Произведем нормировку плоской волны  $Ae^{ikz}$  на дельта-функцию:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(k) \psi(k') dz = |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iz(k'-k)} dz = \delta(k' - k).$$



Но согласно (12) или (13) интеграл равен

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{iz(k'-k)} dz = 2\pi\delta(k' - k).$$

Следовательно,  $2\pi|A|^2 = 1$ . Откуда  $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ , т. е.  $\psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikz}$ .

**Важнейшие формулы с  $\delta$ -функцией.** Приведем сводку основных формул с  $\delta$ -функцией, которые наиболее часто встречаются в приложениях.

1.  $\delta(-x) = \delta(x)$ ,

2.  $\delta'(-x) = -\delta'(x)$ ,

3.  $f(x')\delta(x' - x) = f(x)\delta(x' - x)$ ,

4.  $\int f(x')\delta^{(n)}(x' - x) dx' = (-1)^n f^{(n)}(x)$ ,

5.  $x\delta(x) = 0$ ,

6.  $\delta(ax) = \frac{\delta(x)}{|a|}$ ,

7.  $\delta(x^2 - a^2) = \frac{\delta(x - a) + \delta(x + a)}{2|x|}$ .

В частности, при  $a \rightarrow 0$   $|x|\delta(x^2) = \delta(x)$ .

## ГЛАВА IV

### РЕШЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Решение конкретного дифференциального уравнения обычно складывается из двух этапов:

1) нахождение всех возможных решений уравнения;

2) выбор того частного решения, которое удовлетворяет крайевым условиям рассматриваемой задачи.

Второй пункт является необходимым, так как заданием только одного дифференциального уравнения задача определяется неоднозначно, поскольку уравнения, наиболее часто встречающиеся в теоретической физике, имеют бесконечное количество решений. Чтобы сделать задачу определенной, надо из всего множества возможных решений выбрать такое, которое обладает некоторыми оп-

ределенными свойствами на определенных граничных поверхностях.

Любая физическая задача должна давать не только дифференциальное уравнение, которое надо решить, но также и краевые условия, которым должно удовлетворять решение. Удовлетворить краевым условиям часто так же трудно, как решить дифференциальное уравнение.

Следует отметить также, что нельзя пытаться подчинить решения данного уравнения краевым условиям произвольного типа. Для каждого уравнения имеется определенная совокупность краевых условий, определяющих ответ однозначно, в то время как при условиях другого вида ответ неоднозначен или просто невозможен.

Большинство уравнений, рассматриваемых теоретической физикой, могут быть записаны в общем виде, как

$$H\varphi = F,$$

где  $\varphi$  — скалярная или векторная функция координат и времени;  $H$  — оператор, содержащий комбинацию функций, координат и времени, частных производных по координатам и времени;

$F$  — скалярная или векторная функция координат и времени.

Известными являются  $H$  и  $F$ ; поле  $\varphi$  неизвестно. Указанные уравнения имеют ряд общих свойств, которые мы сейчас сформулируем.

1. Уравнения линейны относительно неизвестной функции  $\varphi$ , т. е. ни один из членов не содержит  $\varphi^2$  или произведений двух компонент  $\varphi$ . Очевидно, что линейность уравнений значительно упрощает их решение.

Если  $F$  равно нулю, то уравнение называется однородным, так как каждый из его членов содержит  $\varphi$ . Однородные уравнения обладают очень важным свойством: если  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$  являются решениями уравнения, то любая линейная комбинация  $\sum a_n \varphi_n$  этих решений также представляет собой решение.

Если  $F$  не равно нулю, уравнение называется неоднородным. Решение неоднородных уравнений обладает следующим свойством: если  $\varphi_i$  — решение уравнения  $H\varphi_i = F$ , а  $\varphi_j$  — какое-либо решение соответствующего однородного уравнения  $H\varphi_j = 0$ , то сумма  $\varphi_i + \varphi_j$  представляет собой решение неоднородного уравнения. Далее, если  $\varphi_1$  — решение уравнения  $H\varphi_1 = F_1$ , а  $\varphi_2$  — решение уравнения  $H\varphi_2 = F_2, \dots$ , то сумма  $\varphi = \sum a_n \varphi_n$  является решением неоднородного уравнения  $H\varphi = \sum a_n F_n$ . Все эти общие результаты, которые нетрудно доказать, оказывают большую помощь в конкретной работе.

2. Большинство наиболее употребимых дифференциальных уравнений имеет порядок не выше второго, т. е. они не содержат производных выше второго порядка.

Для краевых (граничных) условий тоже существует разделение на однородные, когда функции  $\varphi$  и  $\varphi'$  равны нулю на некоторой поверхности  $\varphi, \varphi'|_S=0$ , и на неоднородные, когда  $\varphi|_S=\varphi_0$ .

Решения  $\varphi_n$  однородных уравнений с однородными условиями можно умножать на произвольные постоянные  $a_n$ ; для неоднородных уравнений, или неоднородных условий это преобразование уже невозможно.

Что же можно сказать о решении дифференциальных уравнений? За исключением небольшого числа случаев, когда решение удается угадать, а затем проверить, известно только два общих эффективных метода решения<sup>1</sup>:

1. Решение при помощи разделения переменных.
2. Решение с помощью интегрального представления.

Оба эти метода будут нами использованы позже, а пока дадим им общую характеристику.

1. Иногда исходное дифференциальное уравнение, содержащее несколько переменных, удастся разбить (разделить) на ряд обыкновенных дифференциальных уравнений, каждое из которых содержит только одно независимое переменное. Этот прием не обладает универсальностью, так как разделение переменных происходит различным образом для различных систем координат и возможно лишь для немногих таких систем. Однако, если этот метод применим, то он является обычно значительно более эффективным, так как решение обыкновенных дифференциальных уравнений найти гораздо легче, чем решение уравнений с частными производными. Для ряда дифференциальных уравнений уже хорошо известны те системы координат (используются обычно около десяти систем координат), в которых происходит разделение переменных.

Решение обыкновенных дифференциальных уравнений осуществляется обычно при помощи рядов. Разложение около обыкновенной точки происходит непосредственно. Необычные случаи осуществляются вблизи особых точек дифференциального уравнения, где общее решение имеет особенность. Эта особенность может состоять в том, что нам бывает нужно вычислить значения решения и его производной вблизи следующей особой точки, где ряд, пригодный для первой особой точки, либо сходится чрезвычайно медленно, либо даже расходится. При этом требуются коэффициенты перехода, связывающие ряд около одной из особых точек с решениями около другой. Такая связь оказывается простой только для простейших видов дифференциальных уравнений. Поэтому было бы желательно выражать решения через различные функции каким-либо способом, сходящимся как в одной особой точке, так

---

<sup>1</sup> Здесь имеется в виду получение точного решения, так как известны ряд приближенных методов, которые здесь не рассматриваются.

и в другой. Для некоторых уравнений это можно сделать, если перейти от рядов к интегралам.

Выражение

$$\varphi(x) = \int K(x, x_0) v(x_0) dx_0$$

является примером для представления общего решения. Если функции  $K$  и  $v$  оказываются рациональными или элементарными трансцендентными, то мы имеем «замкнутый» вид, который можно применить для нахождения решения в комплексной области.

2. Преимуществом метода интегрального представления решения является общность этого метода, так как обычно интеграл остается инвариантным при преобразованиях координат, и, построив функцию  $K$  один раз, в принципе можно найти любое требуемое решение однородного или неоднородного уравнения. Здесь выражение «в принципе» указывает на то, что интегральное представление решения не всегда является достаточно удовлетворительным, так как во многих случаях интеграл не берется и численные решения получить чрезвычайно трудно.

История вопроса об интегральных представлениях восходит к Риману, однако непосредственное использование этих представлений связано с именем английского математика Грина.

Метод Грина достаточно очевиден физически. Для получения поля, порождаемого некоторым распределением источников (зарядов или источников тепла и т. д.), мы подсчитываем эффект от каждой элементарной части источника и складываем все эти эффекты. Если  $G(r|r_0)$  представляет собой поле в точке наблюдения  $r$ , порожденное точечным источником в точке источника  $r_0$ , то поле в  $r$ , порожденное совокупностью источников, распределённых с плотностью  $\rho(r_0)$ , равно интегралу  $\int G(r|r_0)\rho(r_0)dr_0$  по всей области изменения  $r_0$ , занятой источником. Функция  $G$  называется функцией Грина.

## § 1. Решение уравнения Гельмгольца

В этом параграфе мы рассмотрим решения волнового уравнения Гельмгольца с двойкой целью:

1) проиллюстрировать технику решения методом разделения переменных,

2) показать, как получаются решения волнового уравнения, которые нам понадобятся при дальнейшем рассмотрении.

Уравнение Гельмгольца имеет вид

$$\nabla^2 \psi_k + k^2 \psi_k = 0. \quad (1.1)$$

Случай  $k=0$  отвечает уравнению Лапласа. Даже в этом более простом случае разделение переменных осуществляется только в некоторых трехмерных системах координат.

Наиболее удобной, а поэтому и наиболее приемлемой является в этом случае система сферических координат

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \theta = \arctg \left[ \left( \frac{1}{z} \right) \sqrt{x^2 + y^2} \right], \quad \varphi = \arctg (y/x).$$

Тогда (1) приобретает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi_k}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi_k}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi_k}{\partial \varphi^2} + k^2 \psi_k = 0. \quad (1.2)$$

Полагая теперь  $\psi_k = R(r) Y(\theta, \varphi)$ , получим

$$\begin{aligned} \frac{Y}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \\ + \frac{R}{r^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + k^2 R Y = 0. \end{aligned}$$

Умножая это уравнение на  $r^2/R Y$  и выделяя члены, зависящие только от  $r$ , имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + k^2 r^2 = - \frac{1}{Y \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) - \\ - \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = n(n+1). \end{aligned}$$

Обе части уравнения, зависящие от разных переменных, могут быть равны только, если они равны постоянной величине, называемой константой разделения; константа разделения является произвольной, но по соображениям, которые будут ясны в дальнейшем, мы выбираем ее равной  $n(n+1)$ . Таким образом, наше первоначальное уравнение, зависящее от трех переменных, разделилось на два более простых уравнения. Первое, зависящее только от  $r$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ k^2 - \frac{n(n+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (1.3)$$

и второе, зависящее от  $\theta$  и  $\varphi$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + n(n+1) Y = 0. \quad (1.4)$$

С уравнением (4) поступаем аналогично, полагая  $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ . Возникающую при этом константу разделения обозначим через  $m^2$ . Тогда имеем два обыкновенных дифференциальных уравнения

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (1.5)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \left[ n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0. \quad (1.6)$$

При замене  $\cos \theta = x$  уравнение (6) переписывается в форме

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ (1-x^2) \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right] + \left[ n(n+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] \Theta = 0. \quad (1.7)$$

Следовательно, конечная цель достигнута в виде трех обыкновенных дифференциальных уравнений (3), (5) и (7). Исследуем сначала угловую часть (5) и (7). Самым простым является уравнение (5), решением которого являются функции  $\cos(m\varphi)$ ,  $\sin(m\varphi)$  или  $e^{\pm im\varphi}$ . Если потребовать, чтобы решение было однозначным, т. е.

$$\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi),$$

то это эквивалентно требованию периодичности решения с периодом  $2\pi$  (или кратным  $2\pi$ ). Следовательно,  $m$  — целое число.

Уравнение (7) совпадает с уравнением (2.12), гл. III для присоединенных полиномов Лежандра. Теперь становится понятен выбор первой константы разделения, равной  $n(n+1)$ .

Функции  $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$  называются сферическими функциями. Выпишем полученную систему функций  $n$ -ного порядка. Условимся приписывать отрицательный второй индекс тем функциям, которые содержат  $\cos m\varphi$ , и положительный — тем функциям, которые содержат  $\sin m\varphi$ . Тогда будем иметь

$$m = 0 \quad Y_{n0} = P_n(\cos \theta),$$

$$m = 1 \quad Y_{n,-1} = P_n^1(\cos \theta) \cos \varphi \quad Y_{n1} = P_n^1(\cos \theta) \sin \varphi,$$

$$m = k \quad Y_{n,-k} = P_n^k(\cos \theta) \cos k\varphi \quad Y_{nk} = P_n^k(\cos \theta) \sin k\varphi.$$

Число различных функций  $n$ -ного порядка равно  $2n+1$ .

Линейная комбинация этих  $2n+1$  сферических функций является также сферической функцией

$$Y_n(\theta, \varphi) = \sum_{m=-n}^n c_{nm} Y_{nm}(\theta, \varphi).$$

Функции  $Y_{n0} = P_n(\cos \theta)$  не зависят от  $\varphi$  и сводятся к обыкновенным полиномам Лежандра. Сферические функции образуют ортогональную систему и их норма равна

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi [Y_{nm}(\theta, \varphi)]^2 \sin \theta d\theta = \frac{2\pi}{2n+1} \frac{(n+m)!}{(n-m)!}.$$

Перейдем теперь к радиальной части (3). Полагая в ней  $R = y(r)r^{-\frac{1}{2}}$ , имеем

$$\frac{d^2y}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dy}{dr} + \left[ k^2 - \frac{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2}{r^2} \right] y = 0. \quad (1.9)$$

Это уравнение является уравнением Бесселя полуцелых порядков, аналогично (3.6), гл. III. Решениями его являются функции

$$J_{n+\frac{1}{2}}(kr), N_{n+\frac{1}{2}}(kr), H_{n+\frac{1}{2}}(kr),$$

которые следующим образом связаны с решениями уравнения (3)

$$\begin{aligned} R_1 &= \frac{1}{kr} j_n(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} J_{n+\frac{1}{2}}(kr), \\ R_2 &= \frac{1}{kr} n_n(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} N_{n+\frac{1}{2}}(kr), \\ R_3 &= \frac{1}{kr} h_n(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}} H_{n+\frac{1}{2}}^{(1)}(kr). \end{aligned} \quad (1.10)$$

Функции  $j_n(kr)$ ,  $n_n(kr)$  и  $h_n(kr)$  называются *сферическими функциями Бесселя* соответственно первого, второго и третьего рода. Константы в этих выражениях выбраны для упрощения вида асимптотических разложений, которые, например в первом случае, имеют вид

$$j_n(kr) \approx \sin\left(kr - \frac{n\pi}{2}\right) \text{ при } kr \rightarrow \infty. \quad (1.11)$$

**Разложение плоской волны.** Воспользуемся результатами решения волнового уравнения, чтобы получить разложение плоской волны в ряд по сферическим гармоникам.

Нетрудно убедиться простой подстановкой, что стационарная плоская волна, движущаяся слева направо вдоль оси  $z$ ,  $e^{ikhz}$  является решением уравнения

$$\nabla^2 \psi_k + k^2 \psi_k = 0.$$

С другой стороны, как мы видели, решение этого уравнения в сферических координатах приводит к результату

$$\psi_k = A_n P_n^m(\cos \theta) \cos(m\varphi) j_n(kr)/k. \quad (1.12)$$

Свяжем оба эти решения, выбрав из (12) только часть, обладающую осевой симметрией (т. е. не содержащую переменного  $\varphi$ ), тогда можно видеть, что  $e^{ikz}$  должна разлагаться в ряд вида

$$e^{ikz} = e^{ikr\cos\theta} = \frac{1}{kr} \sum_{n=0}^{\infty} A_n P_n(\cos\theta) j_n(kr).$$

Значение коэффициентов  $A_n$  может быть получено из нормы полиномов Лежандра и асимптотического поведения сферических функций Бесселя. Окончательно искомое разложение имеет вид

$$e^{ikz} = \frac{1}{kr} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) i^n P_n(\cos\theta) j_n(kr). \quad (1.13)$$

## § 2. Функции Грина

Предыдущий параграф является иллюстрацией техники разложения по собственным функциям — методом, приводящим к цели прямым путем, если только найти подходящую для рассматриваемой задачи систему координат, допускающую разделение переменных. Однако результат обычно получается в виде бесконечного ряда, который часто сходится довольно медленно, что затрудняет общий анализ решения в целом, его особенностей у краев и т. д. Для некоторых задач более желательно иметь решение в замкнутом виде, хотя бы в форме интеграла, включающего различные функции. Использование функций Грина представляет как раз такой подход.

Пусть дано неоднородное уравнение

$$H\varphi(x) = \rho(x). \quad (2.1)$$

Здесь  $H$  — оператор достаточно общего вида,  $\rho(x)$  — функция, которую часто называют плотностью источника.

Решение уравнения (1) символически запишем в форме

$$\varphi = H^{-1}\rho. \quad (2.2)$$

Представляя плотность источника с помощью  $\delta$ -функции в виде

$$\rho(x) = \int \rho(x') \delta(x' - x) dx'$$

и учитывая, что оператор  $H$  действует только на координату  $x$ , имеем вместо уравнения (2)

$$\varphi(x) = \int \rho(x') H^{-1}\delta(x' - x) dx'. \quad (2.3)$$



Тем самым уравнение (2) примет вид

$$\varphi(x) = \int \rho(x') G(x|x') dx', \quad (2.4)$$

где функция

$$G(x|x') = H^{-1} \delta(x' - x) \quad (2.5)$$

называется функцией Грина оператора  $H$ . Из уравнения (5), преобразованного умножением обеих частей на оператор  $H$ , имеем

$$HG(x|x') = \delta(x' - x). \quad (2.6)$$

При сравнении (6) с исходным уравнением (1) видно другое употребительное наименование функции Грина — «функция единичного точечного источника».

Вообще говоря, функция Грина может быть различной для различных граничных условий. Для получения общего решения уравнения (1) необходимо в правой части (4) добавить  $\Phi(x)$  — решение соответствующего однородного уравнения  $H\varphi(x) = 0$ , тогда

$$\varphi(x) = \Phi(x) + \int \rho(x') G(x|x') dx'. \quad (2.7)$$

**Функция Грина оператора  $H = \nabla^2 + k_0^2$ .** Оператор  $\nabla^2 + k_0^2$ , когда он является гамильтонианом в уравнении Шредингера, описывает свободное движение частицы с волновым числом  $k_0$  и называется оператором свободного движения. Пусть  $\psi_k(\vec{r})$  — собственные функции оператора  $\nabla^2$ , т. е. удовлетворяют уравнению

$$\nabla^2 \psi_k(\vec{r}) = -k^2 \psi_k(\vec{r}). \quad (2.8)$$

Величина  $k$  характеризует непрерывный спектр оператора  $\nabla^2$ . Непосредственной подстановкой можно убедиться, что  $\psi_k(\vec{r})$  есть плоские волны:

$$\psi_k(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}\vec{r}}. \quad (2.9)$$

Числовой множитель перед экспонентой введен, чтобы функции  $\psi_k(\vec{r})$  были нормированы. Для нахождения функции Грина будем исходить из соотношения (6), которое в данном случае выглядит так:

$$(\nabla^2 + k_0^2) G(\vec{r}|\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.10)$$

Функцию Грина  $G(\vec{r}|\vec{r}')$  будем искать в виде интеграла по функциям  $\psi_k(\vec{r})$

$$G(\vec{r}|\vec{r}') = \int A_k \psi_k(\vec{r}) d\vec{k}. \quad (2.11)$$

Чтобы найти обобщенные коэффициенты Фурье  $A_k$ , подставим (11) в (10) и, изменяя порядок действия оператора  $\nabla^2 + k_0^2$  и интегрирования, с учетом того, что  $A_k$  не зависит от  $\vec{r}$ , получим

$$\int A_k (\nabla^2 + k_0^2) \psi_k(\vec{r}) d\vec{k} = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.12)$$

Так как  $\psi_k(\vec{r})$  — собственные функции оператора  $\nabla^2$ , то с использованием соотношения (8) можно упростить выражение под интегралом

$$\int A_k (k_0^2 - k^2) \psi_k(\vec{r}) d\vec{k} = \delta(\vec{r} - \vec{r}').$$

Правую и левую части этого равенства умножим на сопряженную функцию  $\psi_{k'}^*(\vec{r})$  и проинтегрируем по всему объему

$$\int A_k (k_0^2 - k^2) \int \psi_k(\vec{r}) \psi_{k'}^*(\vec{r}) d\vec{k} d\vec{r} = \int \psi_{k'}^*(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}. \quad (2.13)$$

Так как  $\psi_k(\vec{r})$  — ортонормированная система функций для непрерывного спектра, то

$$\int \psi_k(\vec{r}) \psi_{k'}^*(\vec{r}) d\vec{r} = \delta(k - k'),$$

и левая часть выражения (13) принимает вид

$$\int A_k (k_0^2 - k^2) \delta(k - k') d\vec{k}.$$

По основным свойствам  $\delta$ -функции этот интеграл равен

$$A_{k'} (k_0^2 - k^2).$$

Используя это же свойство  $\delta$ -функции для упрощения правой части (13), получаем выражение

$$A_k (k_0^2 - k^2) = \psi_k^*(\vec{r}'),$$

позволяющее определить коэффициенты  $A_k$ . Подставив эти коэффициенты в разложение (11), получим

$$G(\vec{r} | \vec{r}') = \int \frac{\psi_k(\vec{r}) \psi_k^*(\vec{r}')}{k_0^2 - k^2} d\vec{k}. \quad (2.14)$$

Теперь подставим под знак интеграла собственные функции в явном виде

$$G(\vec{r} | \vec{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')}}{k_0^2 - k^2} d\vec{k}. \quad (2.15)$$

Чтобы проинтегрировать это выражение, перейдем к сферической системе координат  $k, \theta, \varphi$  ( $0 \leq \theta \leq \pi$ ), ( $0 < \varphi \leq 2\pi$ ), причем выберем ее так, чтобы выполнялось равенство  $\vec{k}(\vec{r} - \vec{r}') = k\rho \cos \theta$ , где  $\rho = |\vec{r} - \vec{r}'|$ . Тогда

$$G(\vec{r}|\vec{r}') = G(\rho) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{e^{ik\rho \cos \theta} k^2 \sin \theta dk d\theta d\varphi}{k_0^2 - k^2}.$$

Так как интегрирование по  $\varphi$  тривиально и дает множитель  $2\pi$ , а интеграл по  $\theta$  (§I, гл. 4) равен

$$\int_0^\pi e^{ik\rho \cos \theta} \sin \theta d\theta = 2 \frac{\sin k\rho}{k\rho},$$

то

$$G(\rho) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{k^2}{k_0^2 - k^2} \cdot \frac{\sin k\rho}{k\rho} dk. \quad (2.16)$$

Этот интеграл вычисляется с помощью теоремы о вычетах. Чтобы подготовить выражение (16) к интегрированию на комплексной плоскости, сделаем замену переменных  $\sigma = k\rho$  и замечая, что подынтегральное выражение — четная функция, изменим пределы интегрирования на  $(-\infty, \infty)$  и

$$G(\rho) = \frac{1}{4\pi^2\rho} \int_{-\infty}^\infty \frac{\sigma \sin \sigma}{\sigma_0^2 - \sigma^2} d\sigma, \text{ где } \sigma_0 = k_0\rho.$$

С помощью формулы Эйлера перейдем к комплексным величинам, причем интеграл разобьется на два:

$$G(\rho) = \frac{1}{8\pi^2\rho i} \int_{-\infty}^\infty \frac{\sigma e^{i\sigma} d\sigma}{\sigma_0^2 - \sigma^2} + \frac{1}{8\pi^2\rho i} \int_{-\infty}^\infty \frac{\sigma e^{-i\sigma} d\sigma}{\sigma_0^2 - \sigma^2}.$$

Каждый из интегралов представим в виде интеграла по контуру в комплексной плоскости  $\sigma$ :

$$G(\rho) = \frac{1}{8\pi^2\rho i} \oint_{C_1} \frac{\sigma e^{i\sigma} d\sigma}{(\sigma_0 + i\gamma)^2 - \sigma^2} + \frac{1}{8\pi^2\rho i} \oint_{C_2} \frac{\sigma e^{-i\sigma} d\sigma}{(\sigma_0 + i\gamma)^2 - \sigma^2}.$$

Контур  $C_1$  и  $C_2$  представлены на рис. 5.

Можно показать, что интегралы по полуокружностям при радиусе полуокружностей  $R \rightarrow \infty$  равны нулю, так как экспоненциальные множители становятся исчезающе малыми. Таким образом, существенно лишь интегрирование по действительной оси в пределах

$(-\infty, \infty)$ . Чтобы сместить полюса с действительной оси, мы заменили  $\sigma_0 \rightarrow \sigma_0 + i\gamma$ . После проведения интегрирования можно будет перейти к пределу при  $\gamma \rightarrow 0$ . При положительном  $\gamma$  внутри

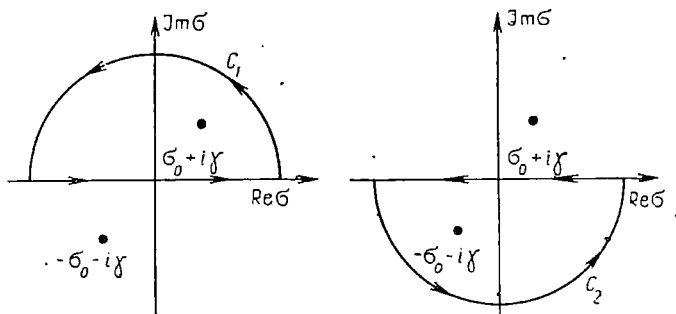


Рис. 5. Контурь интегрирования  $C_1$  и  $C_2$

контур  $C_1$  имеется полюс в точке  $\sigma_0 + i\gamma$ . Вычет  $\text{res } f(a)$  функции  $f(z) = \varphi(z)/\psi(z)$  в полюсе первого порядка равен

$$\text{res } f(a) = \frac{\varphi(a)}{\psi'(a)}.$$

В случае первого интеграла  $\varphi(z) = \sigma e^{i\sigma z}$ ,  $\psi(z) = e^{(\sigma_0 + i\gamma z - \sigma^2)}$  и вычет равен  $-\frac{1}{2} e^{i(\sigma_0 + i\gamma)}$ . По теореме о вычетах первый интеграл равен  $2\pi i \left[ -\frac{1}{2} e^{i(\sigma_0 + i\gamma)} \right]$ , т. е. при  $\gamma \rightarrow 0$  равен  $-\pi i e^{i\sigma_0}$ . Второй интеграл имеет такую же величину, учитывая, что  $a = -\sigma_0 - i\gamma$ . Таким образом, мы получили, что функция Грина для оператора  $\nabla^2 + k_0^2$  есть

$$G_{(+)}(\vec{r}|\vec{r}') = G(\rho) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik_0|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}. \quad (2.17)$$

Функция Грина (17) соответствует расходящимся сферическим волнам и, следовательно, построенное с ее помощью решение уравнения Шредингера будет удовлетворять принципу излучения — граничным условиям для задачи рассеяния. Такое решение мы получим благодаря «правильному выбору» величины  $\gamma > 0$ . При  $\gamma < 0$  получается функция  $G_{(-)}(\vec{r}|\vec{r}') = -\frac{e^{-ik_0|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|}$ , соответствующая «сходящимся» сферическим волнам.

**Функция Грина оператора**  $\nabla^2 - H(\xi) + \epsilon_0 + k_0^2$ . При рассмотрении рассеяния электронов на атоме нужно учитывать внутренние координаты атома  $\xi$ . Пусть  $H(\xi)$  — гамильтониан, определяющий состояние атома,  $\epsilon_0$  — энергия начального состояния атома. Обозначим  $H_0 = \nabla^2 - H(\xi)$ . Покажем, что функция Грина для

такого оператора находится совершенно аналогично проделанному выше выводу. В самом деле, при выводе уравнения (14) мы использовали лишь тот факт, что  $\psi_k(\vec{r})$  есть собственные функции оператора. При построении функции Грина для атома мы должны заменить функции  $\psi_k(r)$  на собственные функции оператора  $H_0$ , которые есть  $\psi_k(\vec{r})\varphi_j(\xi)$ , где  $\varphi_j(\xi)$  — собственные функции оператора  $H(\xi)$ .

Соответственно энергию начального состояния  $k_0^2$  нужно заменить на  $k_0^2 + \varepsilon_0$ , а  $k_2$  на  $k_2 + \varepsilon_j$ , и кроме интегрирования по непрерывному спектру оператора  $\nabla^2$  нужно производить еще суммирование по дискретным состояниям атома  $j$ . Таким образом, получим аналогичное (14) выражение:

$$G(\vec{r}|\vec{r}') = \sum_j \int \frac{\varphi_j(\xi) \psi_k(\vec{r}) \varphi_j^*(\xi') \psi_k^*(\vec{r}') d\vec{k}}{k_0^2 + \varepsilon_0 - (k^2 + \varepsilon_j)},$$

которое можно записать в виде

$$G(\vec{r}|\vec{r}') = \sum_j \varphi_j(\xi) \varphi_j^*(\xi') \int \frac{\psi_k(\vec{r}) \psi_k^*(\vec{r}') d\vec{k}}{k_0^2 + \varepsilon_0 - (k^2 + \varepsilon_j)}. \quad (2.18)$$

Интеграл в (18) имеет точно такой же вид, как и для оператора  $\nabla^2$ , если вместо  $k_0$  взять  $k_j = \varepsilon_0 + k_0^2 - \varepsilon_j$ . Следовательно,

$$G(\rho\vec{r}|\rho\vec{r}') = \frac{1}{4\pi} \sum_j \varphi_j(\xi) \varphi_j^*(\xi') \frac{e^{ik_j|\rho\vec{r}-\rho\vec{r}'|}}{|\rho\vec{r}-\rho\vec{r}'|}. \quad (2.19)$$

## ГЛАВА V

### ЭЛЕМЕНТЫ МАТРИЧНОЙ АЛГЕБРЫ

#### § 1. Общие вопросы и определения

**Линейные преобразования и понятие матрицы.** Понятие матрицы тесно связано с теорией однородных линейных преобразований. Как следует из аналитической геометрии, уравнения пре-

образования прямоугольных координат при неизменном начале координат могут быть представлены в следующем виде:

$$\begin{aligned}x' &= x \cos \alpha_1 + y \cos \beta_1 + z \cos \gamma_1, \\y' &= x \cos \alpha_2 + y \cos \beta_2 + z \cos \gamma_2, \\z' &= x \cos \alpha_3 + y \cos \beta_3 + z \cos \gamma_3,\end{aligned}\tag{1.1}$$

где  $x, y, z$  — проекции вектора на первоначальные оси координат;  $x', y', z'$  — проекции вектора на новые оси координат;  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  — углы между  $x'$  и  $x, y, z$  соответственно.

Углы  $\beta_i$  и  $\gamma_i$  определяются аналогично.

Заменяя направляющие косинусы на коэффициенты  $a_{ik}$ , формулу (1) можно переписать так:

$$\begin{aligned}x'_1 &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3, \\x'_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3, \\x'_3 &= a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3.\end{aligned}\tag{1.2}$$

Совокупность этих коэффициентов образует квадратную таблицу

$$\mathbf{A} = (a_{ik}) = \|a_{ik}\| = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}.\tag{1.3}$$

Эта таблица называется матрицей, а числа  $a_{ik}$  называются матричными элементами. В литературе по квантовой механике матричный элемент часто обозначается также символом  $(i|a|k)$ , который был введен Дираком. Таким образом, матрицу можно определить как квадратную или прямоугольную таблицу чисел или функций, которые подчиняются определенным условиям. Матрицу нельзя отождествлять с определителем, который равен просто числу, матрица — это таблица упорядоченных чисел.

Используя матричную символику, преобразование (1) или (2) можно кратко записать в виде

$$\vec{x}' = \mathbf{A}\vec{x},$$

где

$$\vec{x}(x_1, x_2, x_3) \text{ и } \vec{x}'(x'_1, x'_2, x'_3).$$

В таком случае говорят, что вектор  $\vec{x}'$  получается из вектора  $\vec{x}$  с помощью линейного преобразования  $\mathbf{A}$ .

Из геометрического смысла (1) (длина вектора не изменяется при переходе от старой к новой системе координат) следует, что преобразование такого вида, как (2), обладает свойствами

$$x_1'^2 + x_2'^2 + x_3'^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$$

$$D_A = \begin{vmatrix} a_{11}a_{12}a_{13} \\ a_{21}a_{22}a_{23} \\ a_{31}a_{32}a_{33} \end{vmatrix} = 1, \quad (1.4)$$

где  $D_A$  — определитель матрицы  $A$ .

Свойства и закономерности линейных преобразований могут быть обобщены на случай пространства с любым числом изменений  $n$ . Таким преобразованиям соответствует матрица  $n$ -ного порядка:

$$A = \|a_{ik}\| = \begin{pmatrix} a_{11}a_{12} \dots a_{1n} \\ a_{21}a_{22} \dots a_{2n} \\ \dots \dots \dots \dots \\ a_{n1}a_{n2} \dots a_{nn} \end{pmatrix}.$$

В общем случае матричные элементы  $a_{ik}$  могут быть комплексными величинами.

Вектор  $n$ -мерного пространства  $\vec{x}(x_1, x_2, \dots, x_n)$  можно рассматривать как матрицу, один столбец или одна строчка которой заняты числами  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , а остальные элементы матрицы равны нулю

$$\begin{pmatrix} x_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ x_2 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_n & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_n \end{pmatrix}, \quad (1.5)$$

или

$$\begin{pmatrix} x_1x_2 \dots x_n \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix} = (x_1x_2 \dots x_n). \quad (1.6)$$

Сообразно с этим линейное преобразование (2) можно записать в виде

$$\begin{pmatrix} x_1' \\ x_2' \\ x_3' \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}.$$

**Элементы матричного исчисления.** Над матрицами можно производить действия, аналогичные действиям над обычными комплексными числами. Однако характерной особенностью матричной алгебры является некоммутативность умножения матриц. В последующих рассуждениях будут рассматриваться только квадратные матрицы одинакового порядка.

**Сложение матриц.** Сложение матриц  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  сводится к сложению соответствующих элементов

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{C},$$

$$(a_{ik}) + (b_{ik}) = (c_{ik}).$$

Сложение матриц обладает свойствами коммутативности и ассоциативности

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{B} + \mathbf{A},$$

$$\mathbf{A} + (\mathbf{B} + \mathbf{C}) = (\mathbf{A} + \mathbf{B}) + \mathbf{C}.$$

Вычитание матриц есть действие обратное сложению.

**Умножение матриц.** Пусть имеется два линейных преобразования от  $\vec{x}$  к  $\vec{x}'$ , а затем от  $\vec{x}'$  к  $\vec{x}''$ , т. е.

$$\vec{x}' = \mathbf{A}\vec{x}; \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}, \quad (1.7)$$

$$\vec{x}'' = \mathbf{B}\vec{x}'; \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}. \quad (1.8)$$

Непосредственный переход от  $\vec{x}$  к  $\vec{x}''$  осуществляется посредством матрицы

$$\vec{x}'' = \mathbf{C}\vec{x}, \quad (1.9)$$

элементы которой получаются подстановкой (7) в (8):

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} b_{11}a_{11} + b_{12}a_{21} & b_{11}a_{12} + b_{12}a_{22} \\ b_{21}a_{11} + b_{22}a_{21} & b_{21}a_{12} + b_{22}a_{22} \end{pmatrix}. \quad (1.10)$$

Таким образом, последовательное выполнение двух линейных преобразований (7) и (8) равносильно выполнению одного линейного преобразования (9). Это последнее называется произведением преобразований

$$\mathbf{C} = \mathbf{B}\mathbf{A} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{11}a_{11} + b_{12}a_{21} & b_{11}a_{12} + b_{12}a_{22} \\ b_{21}a_{11} + b_{22}a_{21} & b_{21}a_{12} + b_{22}a_{22} \end{pmatrix}. \quad (1.11)$$

Элемент  $c_{ik}$  матрицы  $\mathbf{C}$  получается сложением суммы произведений элементов  $i$ -той строки матрицы  $\mathbf{B}$  на элементы  $k$ -того столбца матрицы  $\mathbf{A}$

$$c_{ik} = \sum_j b_{ij}a_{jk}. \quad (1.12)$$



Это правило обобщается и на случай умножения матриц  $n$ -ного порядка.

Из (12) следует, что в общем случае

$$\sum_j b_{ij} a_{jk} \neq \sum_j a_{ij} b_{jk},$$

поэтому произведение двух матриц в общем случае не обладает коммутативностью, т. е.

$$\mathbf{BA} \neq \mathbf{AB}. \quad (1.13)$$

Интересной особенностью умножения матриц является то, что произведение двух ненулевых матриц может равняться нулю, например

$$\begin{pmatrix} a & 0 \\ b & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ c & d \end{pmatrix} = 0.$$

**Диагональные матрицы.** Важным типом линейных преобразований является простое растяжение или сжатие вдоль координатных осей

$$\begin{aligned} x'_1 &= k_1 x_1 \\ x'_2 &= k_2 x_2 \\ &\vdots \\ x'_n &= k_n x_n. \end{aligned}$$

Матрица такого преобразования имеет вид

$$[k_1 k_2 \dots k_n] = \begin{pmatrix} k_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & k_2 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & k_n \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

и называется *диагональной*. Произведение двух диагональных матриц является тоже диагональной матрицей; в этом случае всегда справедлив закон коммутативности

$$[k_1 k_2 \dots k_n] [l_1 l_2 \dots l_n] = [l_1 l_2 \dots l_n] [k_1 k_2 \dots k_n] = [k_1 l_1 k_2 l_2 \dots k_n l_n].$$

В частном случае  $k_1 = k_2 = \dots = k_n$  и линейное преобразование сводится к умножению всех составляющих вектора на одно число  $k$ . При этом вектор, не меняя своего направления, изменяется только по длине

$$\vec{x}' = k\vec{x}.$$

Особое значение имеет диагональная матрица, все диагональные элементы которой равны единице

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.15)$$

Такая матрица называется единичной и выполняет роль единицы при умножении матриц

$$EA = AE = A.$$

Обобщением диагональной матрицы является квазидиагональная или клеточно-диагональная матрица, состоящая из блоков, расположенных по диагонали

$$A = \begin{vmatrix} a_{11}a_{12}a_{13}0 & 0 & 0 & 0 \\ a_{21}a_{22}a_{23}0 & 0 & 0 & 0 \\ a_{31}a_{32}a_{33}0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{44}a_{45}0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{54}a_{55}0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_{66}a_{67} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_{76}a_{77} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} & & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & & & & \\ 0 & 0 & 0 & & & & \\ 0 & 0 & 0 & & & & \\ 0 & 0 & 0 & & & & \\ 0 & 0 & 0 & & & & \\ 0 & 0 & 0 & & & & \\ 0 & 0 & 0 & & & & \end{vmatrix}.$$

В общем случае клеточно-диагональные матрицы обозначаются как диагональные

$$A = [A_1 A_2 \dots A_n]. \quad (1.16)$$

**Обратная матрица.** Пусть имеется линейное преобразование

$$\vec{x}' = A\vec{x},$$

ему можно сопоставить обратное преобразование

$$\vec{x} = A^{-1}\vec{x}',$$

если определитель матрицы  $A$  отличен от нуля. Матрица  $A^{-1}$  называется обратной матрицей по отношению к матрице  $A$  и имеет вид

$$A^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{A_{11}}{D_A} & \frac{A_{21}}{D_A} & \dots & \frac{A_{n1}}{D_A} \\ \frac{A_{1n}}{D_A} & \frac{A_{2n}}{D_A} & \dots & \frac{A_{nn}}{D_A} \end{vmatrix}. \quad (1.17)$$

$A_{ik}$  — алгебраическое дополнение элемента  $a_{ik}$ , т. е. минор со знаком  $(-1)^{i+k}$ ;

$D_A$  — определитель матрицы  $A$ .

Произведение двух взаимно обратных линейных преобразований дает тождественное преобразование

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E \text{ и } (A^{-1})^{-1} = A.$$

**Подобные матрицы.** Пусть имеются две системы координат. В первоначальной системе имеется преобразование от вектора  $\vec{x}$  к вектору  $\vec{x}'$  с помощью матрицы  $A$

$$\vec{x}' = A\vec{x}. \quad (1.18)$$

Далее допустим, что переход векторов  $\vec{x}$  и  $\vec{x}'$  в другую систему координат совершается при помощи матрицы  $S$

$$\begin{aligned}\vec{y} &= S\vec{x}, \\ \vec{y}' &= S\vec{x}'.\end{aligned}\tag{1.19}$$

Задача ставится следующим образом: с помощью какой матрицы  $A'$  происходит переход от вектора  $\vec{y}$  к вектору  $\vec{y}'$  в новой системе координат, т. е.

$$\vec{y}' = A'\vec{y}.\tag{1.20}$$

Для решения этой задачи умножим обе части уравнения (19) на  $S^{-1}$ . Поскольку  $SS^{-1} = E$ , то имеем

$$\begin{aligned}\vec{x} &= S^{-1}\vec{y}, \\ \vec{x}' &= S^{-1}\vec{y}'.\end{aligned}$$

Подставляя эти значения  $\vec{x}$  и  $\vec{x}'$  в (18), получим

$$S^{-1}\vec{y}' = AS^{-1}\vec{y},$$

или

$$\vec{y}' = SAS^{-1}\vec{y}.\tag{1.21}$$

Откуда, сравнивая с (20),

$$A' = SAS^{-1}.\tag{1.22}$$

Преобразование (21) называется преобразованием подобия (18), а матрица  $A'$  (22) называется матрицей подобной матрице  $A$ . Матрицы  $A$  и  $A'$  называются также сопряженными.

Подобное преобразование обладает следующим важным свойством: определитель и след данной матрицы инвариантны по отношению к преобразованию подобия, т. е.

$$\begin{aligned}D_A &= |a_{ik}| = |SAS^{-1}|_{ik} \\ \chi &= \sum a_{ii} = \sum \{SAS^{-1}\}_{ii}.\end{aligned}\tag{1.2}$$

*Следом  $\chi$  матрицы* называется сумма диагональных элементов.

**Транспонированные и самосопряженные матрицы.** Если в матрице  $A$  произвести замену строк столбцами, то в результате получим транспонированную матрицу  $A^{TP}$ . Элементы транспонированной матрицы определяются соотношением

$$a_{ik}^{TP} = a_{ki}.$$

Обозначим матрицу, элементы которой комплексно сопряжены с соответствующими элементами матрицы  $\mathbf{A}$ , через  $\mathbf{A}^*$ . Матрица, удовлетворяющая соотношению

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^{*tr}, \quad (1.24)$$

или

$$a_{ik} = a_{ki}^*, \quad (1.25)$$

называется эрмитовской или самосопряженной матрицей.

Из выражения (25) можно сделать следующие заключения.

1. При  $i=k$  имеем  $a_{kk} = a_{kk}^*$ . Это означает, что диагональные

элементы эрмитовской матрицы должны быть вещественными.

2. Если все элементы эрмитовской матрицы вещественны, то такая матрица не меняется при ее транспонировании.

**Унитарные матрицы.** Пусть переход от одной системы декартовых координат к другой совершается при помощи линейного преобразования

$$(y_1, y_2, \dots, y_n) = \mathbf{U} (x_1, x_2, \dots, x_n).$$

Если линейное преобразование такого типа удовлетворяет условиям

$$|y_1|^2 + |y_2|^2 + \dots + |y_n|^2 = |x_1|^2 + |x_2|^2 + \dots + |x_n|^2, \quad (1.26)$$

то оно называется *унитарным преобразованием*, а соответствующая матрица — *унитарной матрицей*. В частном случае вещественного пространства выражение (26) заменяется на

$$y_1^2 + y_2^2 + \dots + y_n^2 = x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2.$$

Тогда соответствующее преобразование и матрица называются ортогональными.

Сформулируем ряд свойств унитарных преобразований.

1. Пусть имеется унитарная матрица

$$\mathbf{U} = (a_{ik}) = \|a_{ik}\|.$$

Тогда для ее элементов справедливы следующие соотношения:

$$\sum_{i=1}^n a_{ik} a_{ij}^* = \sum_{i=1}^n a_{ki} a_{ji}^* = \delta_{kj}, \quad (1.27)$$

где  $\delta_{kj}$  — элементы единичной матрицы

$$\delta_{kj} = \begin{cases} 1 & k = j, \\ 0 & k \neq j. \end{cases}$$

Условие (27) называется условием унитарности. Согласно этому условию сумма квадратов модулей элементов каждого столбца или каждой строки равна единице, а сумма произведений элемен-

тов некоторого столбца (строки) на величины, комплексно-сопряженные с соответствующими элементами любого другого столбца (строки) унитарной матрицы, равна нулю.

2. В этом случае, если все элементы унитарной матрицы вещественны, выражение (27) превращается в условии ортогональности

$$\sum_i a_{ik} a_{ij} = \sum_i a_{ki} a_{ji} = \delta_{kj}.$$

3. Квадрат модуля определителя унитарной матрицы равен единице.

4. Из условия унитарности (27) вытекает матричное равенство

$$\mathbf{U}\mathbf{U}^{*tr} = \mathbf{E}.$$

Следовательно,

$$\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^{*tr}. \quad (1.28)$$

Если унитарная матрица имеет вещественные элементы, то вместо (28) имеем

$$\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^{tr}.$$

Это означает, что обратное ортогональное преобразование  $\mathbf{U}^{-1}$  может быть получено из  $\mathbf{U}$  заменой строк столбцами.

## § 2. Некоторые примеры применения матриц. Разложение в ряд по собственным функциям

Пусть некоторая функция  $f_m(x)$  допускает приближенное разложение по ортонормированной системе функций

$$f_m(x) = \sum_{n=1}^N a_n \varphi_n(x), \quad (2.1)$$

где коэффициенты разложения определяются по формуле

$$a_n = \int \varphi_n^*(x) f_m(x) dx. \quad (2.2)$$

Пусть теперь разлагаемая функция  $f_m(x)$  представляет собой результат применения некоторого оператора  $\mathbf{L}$  к одной из функций ортонормированной системы

$$f_m(x) = \mathbf{L}\varphi_m(x).$$

Подставляя это значение в выражение (2), получаем

$$a_n = \mathbf{L}_{nm} = \int \varphi_n^* \mathbf{L}\varphi_m dx. \quad (2.3)$$

В таком случае выражение (1) может быть переписано в виде системы уравнений

$$f_m = \sum_n L_{nm} \varphi_n(x) \quad (m = 1, 2, \dots, N). \quad (2.4)$$

Из содержания предыдущего параграфа следует, что выражение (4) эквивалентно линейному преобразованию от  $(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n)$  к  $(f_1, f_2, \dots, f_N)$ , а совокупность величин можно представить в виде матрицы

$$L = \|L_{nm}\|,$$

называемой матрицей оператора  $L$ .

Если ортонормированная система  $\{\varphi_n\}$  является собственными функциями оператора  $L$ , то

$$L\varphi_m = \lambda_m \varphi_m, \quad (2.5)$$

где  $\lambda_m$  — собственное значение оператора. Тогда (3) превращается в новое выражение с учетом (5)

$$L_{nm} = \int \varphi_n^* L \varphi_m dx = \lambda_m \int \varphi_n^* \varphi_m dx. \quad (2.6)$$

Таким образом, полученный результат относится к матрице диагонального вида. Следовательно, задача нахождения собственного значения данного оператора сводится к приведению матрицы оператора к диагональному виду.

**Приведение матриц к диагональному виду.** Пусть имеется первоначальная система координат, линейное преобразование в которой характеризуется матрицей  $A$ . Задача состоит в том, чтобы найти новую систему координат, в которой линейное преобразование сводилось бы к преобразованию вида

$$y_k = \lambda_k x_k \quad (k = 1, 2, \dots, n),$$

т. е. матрица преобразования в новой системе координат была бы диагональной.

Поставленная задача решается путем нахождения матрицы  $S$ , совершающей преобразование подобия от заданной матрицы  $A$  к матрице  $S^{-1}AS$ , т. е.

$$S^{-1}AS = [\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n]. \quad (2.6')$$

В этом уравнении неизвестными являются числа  $\lambda_k$  и матрица  $S$ . С целью их определения, умножим обе части уравнения на  $S$ . Тогда

$$AS = S[\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n]. \quad (2.7)$$



матриц размером более чем  $3 \times 3$  процесс диагонализации становится настолько затруднительным, что гораздо целесообразнее использовать вычислительные машины и итерационные методы.

## ГЛАВА VI

### МНОГОМЕРНОЕ НОРМАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Введем некоторые статистические понятия, характеризующие случайный вектор. Случайный  $n$ -мерный вектор  $x = (x_1, \dots, x_n)$  является непосредственным обобщением понятия случайной величины — его компоненты есть случайные величины. Если случайные величины распределены по нормальному закону, то  $x$  — нормальный случайный вектор.

Ранее были даны некоторые статистические характеристики случайных величин: математическое ожидание и дисперсия (стр. 141). В общем эти величины называются моментами.

Аналогичные характеристики можно ввести и для  $n$ -мерного случайного вектора, имеющего плотность распределения

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n).$$

1) Первые моменты — математические ожидания компонент

$$\mu_i = M(x_i) = \int_{R_n} \dots \int x_i f(x_1 \dots x_n) dx_1 \dots dx_n, \quad (1)$$

где  $R_n$  —  $n$ -мерное пространство точек  $(x_1, \dots, x_n)$ .

2) Вторые моменты или моменты связи  $k_{ij}$  определяются формулами

$$\begin{aligned} k_{ij} &= M[(x_i - \mu_i)(x_j - \mu_j)] = \\ &= \int_{R_n} \dots \int (x_i - \mu_i)(x_j - \mu_j) f(x_1 \dots x_n) dx_1 \dots dx_n, \quad i, j = 1, 2, \dots, n. \end{aligned} \quad (2)$$

Симметричная матрица, составленная из элементов  $k_{ij}$ , называется ковариационной матрицей случайного вектора  $x$

$$K_{nn} = K_x = \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & \dots & k_{1n} \\ k_{21} & k_{22} & \dots & k_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_{n1} & k_{n2} & \dots & k_{nn} \end{pmatrix}. \quad (3)$$



Диагональные элементы этой матрицы, т. е. коэффициенты ковариации, у которых оба индекса одинаковы, представляют собой дисперсию компоненты  $x_i$ . В самом деле

$$\sigma_i^2 = k_{ii} = D(x_i) = \int_{R_n} \dots \int (x_i - \mu_i)^2 f(x_1 \dots x_n) dx_1 \dots dx_n. \quad (4)$$

Дисперсии — вторые центральные моменты. Следующая функция от вторых моментов —  $\rho_{ij}$  носит название коэффициента корреляции

$$\rho_{ij} = \frac{k_{ij}}{\sqrt{k_{ii}} \sqrt{k_{jj}}} = \frac{k_{ij}}{\sigma_i \sigma_j}, \quad (5)$$

где  $\sigma_i$  и  $\sigma_j$  — среднеквадратичные отклонения  $x_i$  и  $x_j$ . Величина  $\rho_{ij}$  заключена в пределах от  $-1$  до  $+1$  и достигает их только в случае, когда две случайные величины связаны линейной зависимостью. Для независимых случайных величин  $\rho_{ij} = 0$  (обратное заключение неверно). Таким образом, коэффициент корреляции является мерой связи двух случайных величин.

3) Плотность вероятности многомерного нормального распределения.

В общем виде одномерная нормальная плотность распределения может быть записана следующим образом:

$$f(x) = C e^{-\frac{1}{2} \alpha (x-\beta)^2} = C e^{-\frac{1}{2} (x-\beta) \alpha (x-\beta)}, \quad (6)$$

где  $\alpha$  — положительно, а  $C$  выбирается из условия нормировки, чтобы  $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1$ .

Плотность вероятности многомерного нормального распределения величин  $x_1, \dots, x_n$  имеет аналогичную форму. Скалярная переменная  $x$  заменяется вектором  $\mathbf{x}$ , скалярная постоянная  $\beta$  — вектором  $\mathbf{b}$ :

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix}, \quad (7)$$

а положительную постоянную  $\alpha$  заменяют положительно определенной (симметричной) матрицей

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Выражение  $\alpha(x - \beta)^2 = (x - \beta) \alpha(x - \beta)$  в этом случае представляет квадратичную форму

$$(x - b)^T A (x - b) = \sum_{ij=1}^n a_{ij} (x_i - b_i) (x_j - b_j).$$

Тогда плотность вероятности  $n$ -мерного нормального распределения равна

$$f(x_1 \dots x_n) = C e^{-\frac{1}{2} (x-b)^T A (x-b)}; \quad (9)$$

$C > 0$  выбирается таким образом, чтобы интеграл по всему  $n$ -мерному евклидову пространству переменных  $x_1, \dots, x_n$  был равен 1. Из этого условия

$$C = \sqrt{|A|} (2\pi)^{-\frac{1}{2}n}, \quad (10)$$

где  $|A|$  — детерминант матрицы  $A$ .

Таким образом, нормированная плотность распределения вероятностей равна

$$f(x_1 \dots x_n) = \frac{\sqrt{|A|}}{(2\pi)^{\frac{1}{2}n}} e^{-\frac{1}{2} (x-b)^T A (x-b)}. \quad (11)$$

Теперь установим роль вектора  $b$  и матрицы  $A$ . Существует такая теорема:

Если плотность распределения вероятностей  $n$ -мерного случайного вектора  $x$  есть  $f(x_1, \dots, x_n)$  в виде (11), то среднее значение (математическое ожидание)  $x$  есть  $b$  и ковариационная матрица есть  $A^{-1}$ . Обратно, если даны вектор  $\mu$  и положительно определенная матрица  $B$ , то существует такая многомерная нормальная плотность распределения вероятностей

$$(2\pi)^{-\frac{1}{2}n} |B|^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2} (x-\mu)^T B^{-1} (x-\mu)},$$

что математическое ожидание случайного вектора этой плотности есть  $\mu$  и ковариационная матрица равна  $B$ . Таким образом, математическое ожидание  $x$  — первый момент

$$\mu = M(x) = b \quad (12)$$

и ковариационная матрица — второй момент  $x$

$$K(xx^T) = M[(x - \mu)(x - \mu)^T] = (M(x_i - \mu_i)(x_j - \mu_j)) = A^{-1}. \quad (13)$$

Диагональный элемент этой матрицы  $M(x_i - \mu_i)^2$  является дисперсией величины  $x_i$ , недиагональный элемент  $M[(x_i - \mu_i)(x_j - \mu_j)]$

является ковариацией или моментом связи  $x_i$  и  $x_j$ . Коэффициент корреляции между  $x_i$  и  $x_j$  определяется следующим образом:

$$\rho_{ij} = \frac{\sigma_{ij}}{\sqrt{\sigma_{ii}} \sqrt{\sigma_{jj}}} = \frac{\sigma_{ij}}{\sigma_i \sigma_j}, \quad (14)$$

где  $\sigma_{ii}^2$ , т. е.  $i$ -тый компонент ковариационной матрицы является дисперсией  $i$ -той компоненты  $x$ . Обозначим ее  $\sigma_i^2$ . Тогда :

$$\sigma_{ij} = \rho_{ij} \sigma_i \sigma_j. \quad (15)$$

Рассмотрим пример. Пусть имеется двумерная случайная величина (двумерный случайный вектор)

$$M(x) = M \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_1 \\ \mu_2 \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Ковариационная матрица имеет вид

$$\begin{aligned} K_x &= M \begin{pmatrix} (x_1 - \mu_1)^2 & (x_1 - \mu_1)(x_2 - \mu_2) \\ (x_2 - \mu_2)(x_1 - \mu_1) & (x_2 - \mu_2)^2 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & \sigma_1 \sigma_2 \rho \\ \sigma_2 \sigma_1 \rho & \sigma_2^2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (17)$$

Определим  $K^{-1}$  и  $|K^{-1}|$

$$K^{-1} = A = \frac{1}{1 - \rho^2} \begin{pmatrix} 1/\sigma_1^2 & -\rho/\sigma_1 \sigma_2 \\ -\rho/\sigma_2 \sigma_1 & 1/\sigma_2^2 \end{pmatrix}, \quad |K^{-1}| = \frac{1}{(1 - \rho^2) \sigma_1^2 \sigma_2^2}. \quad (18)$$

Плотность вероятности двумерного вектора  $x_1$  и  $x_2$  есть

$$\begin{aligned} f(x_1, x_2) &= \frac{1}{2\pi \sigma_1 \sigma_2 \sqrt{1 - \rho^2}} \exp \left\{ \left( -\frac{1}{2(1 - \rho^2)} \right) \times \right. \\ &\times \left. \left[ \frac{(x_1 - \mu_1)^2}{\sigma_1^2} - \frac{2\rho(x_1 - \mu_1)(x_2 - \mu_2)}{\sigma_1 \sigma_2} + \frac{(x_2 - \mu_2)^2}{\sigma_2^2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (19)$$

Как изменится случайный вектор, если мы его линейно преобразуем? Этот вопрос аналогичен вопросу: как распределена линейная комбинация нормально распределенных величин? Существует теорема, которую мы приведем без доказательства.

Пусть  $n$ -мерный вектор  $x$  распределен по нормальному закону с математическим ожиданием  $\mu$  и ковариационной матрицей  $K$ . Тогда  $y = Cx$  тоже распределен нормально с математическим ожиданием  $C\mu$  и ковариационной матрицей

$$K_y = CK_x C^T. \quad (20)$$

## ЛИТЕРАТУРА

### Главы I и II

1. Романовский П. И. Ряды Фурье. Теория поля. Аналитические и специальные функции. Преобразование Лапласа. М., Физматгиз, 1959.
2. Качмаж С. и Штейнгауз Г. Теория ортогональных рядов. М., ГИФМЛ, 1958.
3. Снеддон И. Преобразования Фурье. М., ИЛ, 1955.

### Глава III

1. Тихонов А. Н. и Самарский А. А. Уравнения математической физики. М., Физматгиз, 1953.
2. Степанов В. В. Курс дифференциальных уравнений. М., ГИФМЛ, 1958.
3. Кузнецов Д. С. Специальные функции. М., «Высшая школа», 1962.
4. Иваненко Д. Д., Соколов А. А. Классическая теория поля. М., Гостехиздат, 1949. (1 глава посвящена теории  $\delta$ -функции.)

### Глава IV

1. Морс Ф. М., Фешбах Г. Методы теоретической физики. М., ИЛ, 1958.

### Глава V

1. Давтян О. К. Квантовая химия. М., «Высшая школа», 1962.

### Глава VI

1. Андерсон Т. Введение в многомерный статистический анализ. М., ГИФМЛ, 1963.
2. Линник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. М., ГИФМЛ, 1958.

По общему материалу может быть рекомендована книга

- Арфкен Г. Математические методы в физике. М., Атомиздат, 1970.

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ**

Тематический план 1974 г. № 147

Редактор Л. П. Чиркова

Переплет художника

В. З. Казакевича

Технический редактор

В. И. Березина

Корректоры

М. И. Эльмус, С. Ф. Будаева

---

Сдано в набор 1/XI 1973 г. Подписано к печати 8/IV 1974 г. Л-49140 Формат 60×90<sup>1/16</sup> Бумага тип. № 1. Физ. печ. л. 14,25 Уч.-изд. л. 14,99 Изд. № 2130 Заказ 316. Тираж 2320 экз. Цена 63 коп.

---

*Издательство*

*Московского университета.*

*Москва, К-9, ул. Герцена, 517.*

*Типография Изд-ва МГУ.*

*Москва, Ленинские горы*

63 к.

3816

04

26584

