

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ФИЗИКА

П. А. Безирганян

Функция вероятности распределения молекул в газах, жидкостях и аморфных твердых телах

Обычно для описания распределения молекул в газах, жидкостях и аморфных твердых телах вводится функция вероятности $W(r)$. Предполагается, что эта функция вероятности распределения сферически симметрична [1]—[4]. С помощью этой функции определяется радиальное распределение молекул в том случае, если относительно любой молекулы облучаемого объема оно сферически-симметричное.

Однако, в случаях, когда статическая однородность в облучаемом объеме не сохраняется, функция вероятности W не может быть сферически симметричной и с помощью этой функции не может быть описано статистическое распределение молекул.

В данной работе вводится новая функция G , которая дает вероятность распределения молекул в направлении вектора $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$ при их любом распределении, где \vec{s}_0 и \vec{s} — единичные векторы в направлении падения и рассеяния. С помощью функции G можно найти зависимость распределения молекул от направления. В случае, когда распределение молекул не зависит от направления, функция G совпадает с функцией W .

§ 1. Замена трехмерного усреднения двумерным усреднением

Интенсивность волн, рассеянных любым скоплением мотивов (атомов, молекул, ячеек) по лауэвскому приближению выражается формулой (см. [3])

$$|A|^2 = C_1 \left[\sum_{p=1}^N |f_p|^2 + \sum_{p,q}^{p \neq q} f_p f_q^* \exp \{ ik (\vec{S} \vec{r}_{pq}) \} \right], \quad (1.1)$$

где

$$C_1 = \frac{1}{R^2} \left(\frac{e}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2},$$

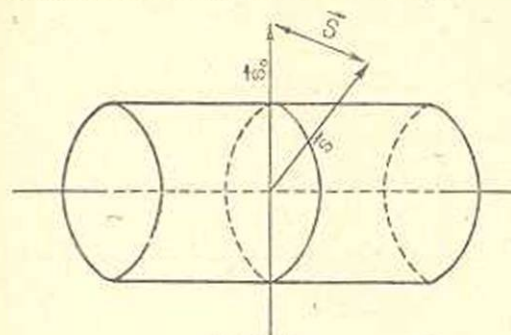
f_p — функция рассеяния мотива p ,

N — число рассеивающих мотивов.

Для нахождения измеряемой интенсивности волн, рассеянных в газах, жидкостях и аморфных твердых телах, выражение (1.1) обычно усредняют по всем возможным конфигурациям, что часто, в зависимости от формы облучаемого объема приводит к большим математическим расчетным трудностям. С другой стороны, этот метод усреднения дает возможность определить только сферически симметричное распределение рассеивающих атомов, т. е. распределение, определяемое вероятностью W .

Нетрудно убедиться в том, что трехмерное усреднение в пространстве облучаемого объема можно заменить одномерным усреднением по линии, параллельной вектору $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$. Этим, во-первых, задачу усреднения выражения (1.1) можно значительно упростить и, во-вторых, этот метод усреднения даст возможность с помощью функции вероятности G найти распределения атомов в любом направлении, тогда как прежний метод усреднения дает возможность определить только сферически симметричное распределение.

Действительно, допустим, что монохроматическая плоская волна в направлении \vec{s}_0 падает на рассеивающий объем V , и мы исследуем интенсивность рассеяния в направлении \vec{s} (см. фиг. 1). Ясно, что все



Фиг. 1.

одинаковые мотивы, расположенные на одной и той же плоскости, перпендикулярной к вектору \vec{S} , независимо от агрегатного состояния рассеивающего вещества, рассеивают в одинаковых фазах. Разности фаз возникают только между волнами, рассеянными мотивами, принадлежащими различным плоскостям.

Следовательно, с точки зрения возникновения разностей фаз безразлично в какой точке данной плоскости (перпендикулярной к \vec{S}) расположен рассеивающий мотив.

Если так, то рассеивающий объем можно заменить рассеивающей линией, параллельно вектору \vec{S} , приписывая каждой точке этой линии такую рассеивающую способность, какую имеет плоскость (данного объема), проходящая через эту точку, перпендикулярная к \vec{S} . Таким образом, для средней интенсивности волн, рассеянных в газе, состоящем из точечных атомов, по лауэвскому приближению получим

$$\bar{J} = C_1 f^2 \left[N + \frac{N(N-1)}{V^2} \int_{-1/2}^{+1/2} \int_{-1/2}^{+1/2} \exp\{i2k \sin \theta (x - x')\} dx dx' \right], \quad (1.2)$$

где σ и σ' — поперечные сечения облучаемого объема, перпендикулярные к вектору \vec{S} , соответственно в точках x и x' (см. фиг. 5),

l — максимальный линейный размер облучаемого объема в направлении \vec{S} , 2θ — угол рассеяния.

Так как области изменения переменных x и x' , а так же σ и σ' одинаковые, то (1.2) можно переписать в виде

$$\bar{J} = C_1 f^2 \left\{ N + \frac{N(N-1)}{V^2} \left[\int_{-l/2}^{+l/2} \sigma \exp(i2k \sin \theta x) dx \right]^2 \right\}. \quad (1.3)$$

Как видно, последняя формула представляет собой среднюю интенсивность, полученную одномерным усреднением.

Используя последнюю формулу, легко можно найти среднюю интенсивность облучаемого объема, если только известно уравнение поверхности этого объема, тогда, когда эти расчеты по принятым методам иногда представляют большие трудности. Одновременно эта формула дает возможность введения функции распределения G , зависящей от направления.

Для иллюстрации преимуществ предлагаемого метода рассчитаем среднюю интенсивность рассеянных волн для некоторых случаев облучаемого объема.

1. *Случай эллипсоидального облучаемого объема.* Пусть облучаемый объем имеет форму эллипсоида вращения с полуосями $a = b$ и c_0 и допустим вектор \vec{S} лежит в плоскости ab , то есть в плоскости кругового сечения, тогда получим

$$\bar{J} = C_1 f^2 \left\{ N + N(N-1) \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 \frac{a^2 c_0^2}{V^2} [\Phi(\mu a)]^2 \right\}, \quad (1.4)$$

где

$$\Phi(x) = \frac{3(\sin x - x \cos x)}{x^3},$$

$$\mu = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}.$$

2. *Случай шарового облучаемого объема.* В случае шарового облучаемого объема, поставив в (1.4) $a = c = R$, получим

$$\bar{J} = C_1 f^2 [N + N(N-1) [\Phi(\mu R)]^2]. \quad (1.5)$$

Как видно, последнее выражение точно совпадает с аналогичным выражением, выведенным трехмерным усреднением (см. [1] и [2]).

3. *Случай цилиндрического облучаемого объема.* В случае, когда облучаемый объем имеет вид кругового цилиндра и вектор \vec{S} перпендикулярен к оси цилиндра, можно различать случаи, когда плоскость падения совпадает с плоскостью кругового сечения и когда ось цилиндра лежит в плоскости падения (см. фиг. 1 и 2). Для этих двух случаев σ имеет одинаковое значение

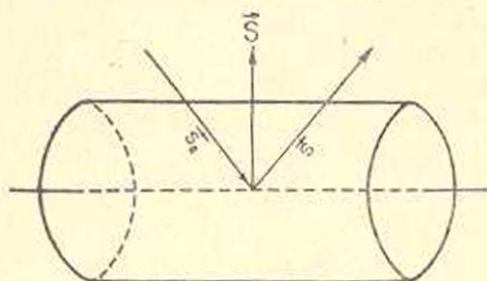
$$\sigma = l \sqrt{R^2 - x^2}, \quad (1.6)$$

где R и l —соответственно радиус и длина цилиндра, x —расстояние σ от оси цилиндра.

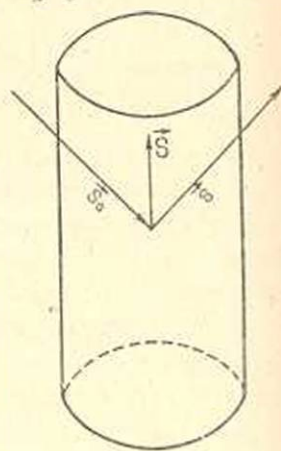
Имея в виду (1.3) и (1.6), получим

$$\bar{J} = C_1 f^2 \left\{ N + N(N-1) \left[\frac{J_1(z)}{z} \right]^2 \right\}, \quad (1.7)$$

где $J_1(z)$ —функция Бесселя первого порядка, $z = \mu R$. В случае, когда вектор \vec{S} параллелен оси цилиндра (см. фиг. 3), для σ получим $\sigma = \pi R^2$. Имея в виду последнее,



Фиг. 2.



Фиг. 3.

из (1.3) получим

$$\bar{J} = C_1 f^2 \left\{ N + N(N-1) \frac{\sin^2(kl \sin \theta)}{(kl \sin \theta)^2} \right\}. \quad (1.8)$$

4. *Случай параллелепипедального облучаемого объема.* В случае, когда облучаемый объем имеет вид параллелепипеда и вектор \vec{S} перпендикулярен к его грани, для σ получим (см. фиг. 4) $\sigma = ab$, что для интенсивности дает

$$\bar{J} = C_1 f^2 \left\{ N + N(N-1) \frac{\sin^2(kc \sin \theta)}{(kc \sin \theta)^2} \right\}. \quad (1.9)$$

§ 2. Функция вероятности распределения мотивов

Облучаемый объем разобьем на тонкие параллельные слои, перпендикулярные к вектору \vec{S} (см. фиг. 5). Как уже сказано, интенсивность рассеянных волн не зависит от распределения рассеивающих мотивов в направлении, перпендикулярном к вектору \vec{S} , а зависит лишь от распределения в направлении \vec{S} , то есть в данном бесконечно тонком слое при данном числе рассеивающих мотивов интенсивность волн, рассеянных этим слоем, совершенно не зависит от распределения мотивов внутри слоя—только зависит от их числа.

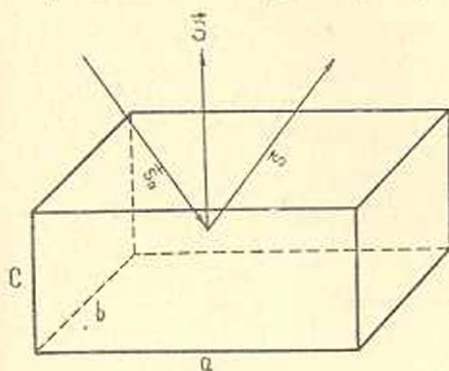
Вероятность того, что мотив p расположен в слое i и одновременно мотив q расположен в слое j , для точечных мотивов равна

$$\frac{\sigma_i dx_i}{V} \cdot \frac{\sigma_j dx_j}{V} \quad (2.1)$$

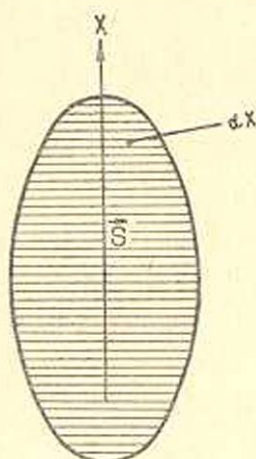
а для газа, состоящего из одноатомных молекул конечного размера, эта вероятность будет

$$G(x) \frac{\sigma_i dx_i}{V} \cdot \frac{\sigma_j dx_j}{V} \quad (2.2)$$

\bar{G} зависит от характера распределения мотивов в направлении x (координатная ось x параллельна вектору \vec{S} (см. фиг. 5)).



Фиг. 4.



Фиг. 5.

В случае вероятности (2.1) средняя интенсивность выражается формулой (1.3), а в случае (2.2) эта интенсивность может быть выражена формулой

$$\bar{J} = C_1 f^2 \left\{ N + N(N-1) \frac{1}{V^2} \int_{-1/2}^{+1/2} \int_{-1/2}^{+1/2} G \sigma_i \sigma_j e^{i2k(x_i - x_j) \sin \theta} dx_i dx_j \right\},$$

которую удобно переписать в виде (см. [1])

$$\begin{aligned} \bar{J} = C_1 f^2 \left\{ N + \frac{N(N-1)}{V^2} \left[\int_{-1/2}^{+1/2} \sigma(x) \exp(i2kx \sin \theta) dx \right]^2 - \right. \\ \left. - \frac{N(N-1)}{V} \int_{-1/2}^{+1/2} [1 - G(x)] \sigma(x) \exp(i2kx \sin \theta) dx \right\}. \end{aligned}$$

Первый интеграл в последнем выражении мы уже рассмотрели. Этот интеграл имеет заметное значение только при очень малых углах, поэтому мы этот член опустим, следовательно,

$$\bar{J} = C_1 f^2 \left\{ N - \frac{N(N-1)}{V} \int_{-1/2}^{+1/2} [1 - G(x)] \sigma(x) \exp(i2kx \sin \theta) dx \right\}.$$

Пределы интегрирования мы можем взять от $-\infty$ до $+\infty$, так как на больших расстояниях функция вероятности $G(x)$ как и $W(r)$ стремится к единице. Распределение в данном слое может влиять на распределение только ближних слоев. Однако, можно и освободиться от этого ограничения. Действительно, даже если в пределах всего облучаемого объема функция распределения $G(x)$ отлична от единицы, то есть если на любых расстояниях распределение мотивов не совсем беспорядочно, то все-таки пределы интегрирования можно взять от $-\infty$ до $+\infty$, так как вне пределов облучаемого объема величина $\sigma(x)$ равна нулю

$$\bar{J} = C_1 f^2 \left\{ N - \frac{N(N-1)}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} [1 - G(x)] \sigma(x) \exp(i2kx \sin \theta) dx \right\}. \quad (2.3)$$

Если предполагать, что размер рассеивающих мотивов (эффективный размер области действия) в направлении \vec{S} равен q и при $x > q$ $G(x) = 1$, а при $x < q$, $G(x) = 0$, то (2.3) даст

$$\bar{J} = C_1 f^2 \left\{ N - \frac{N(N-1)}{V} \int_{-q/2}^{+q/2} \sigma(x) \exp(i2kx \sin \theta) dx \right\}. \quad (2.4)$$

откуда на основании формул (1.4)–(1.9), можно вычислить среднюю интенсивность для различных видов областей действия мотивов.

§ 3. Определение функции вероятности распределения

С помощью формулы (2.3), используя экспериментальные данные, можем вычислить функции вероятности распределения. Действительно, заменяя $N-1$ через N , из (2.3) получим

$$\left\{ \frac{\bar{J}_M(\theta)}{C_1 f^2} - 1 \right\} \frac{1}{n_0} = \int_{-\infty}^{+\infty} [G(x) - 1] \sigma(x) \exp(i2kx \sin \theta) dx, \quad (3.1)$$

где $\bar{J}_M(\theta) = \frac{\bar{J}}{N}$ — среднее рассеяние, приходящееся на один мотив,

$n_0 = \frac{N}{V}$ — средняя плотность мотивов.

Применяя интегральное преобразование Фурье, из (3.1) получим

$$n_0 [G(x) - 1] \sigma(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\mu) \exp(i2\pi x \mu) d\mu, \quad (3.2)$$

где

$$\mu = \left| \frac{\vec{S}}{\lambda} \right| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}, \quad \varphi(\mu) = \frac{\bar{J}_M(\mu)}{C_1 f_M} - 1.$$

Определив экспериментально $\bar{J}_M(\mu)$, можем вычислить интеграл в (3.2) и определить функцию $G(x)$.

§ 4. Обсуждение результатов и выводы

Из результатов вышеприведенных расчетов можно сделать следующие выводы:

1. Выводы формул (1.4)—(1.9) показывают, что предлагаемый метод значительно упрощает расчеты интенсивности волн, рассеянных в газах, жидкостях и аморфных твердых телах.

2. Введена новая функция вероятности распределения мотивов, зависящая от направления.

Используя экспериментальные данные, можно определить функцию вероятности распределения $G(x)$.

Можно ввести также функцию плотности мотивов $n(x)$, которая определяется тем, что $\sigma(x)n(x)dx$ есть среднее число мотивов в слое, расположенном между координатами x и $x+dx$.

Функция вероятности $G(x)$ и функция плотности $n(x)$ связаны соотношением

$$n(x) = n_0 G(x) = \frac{N}{V} G(x). \quad (4.1)$$

Действительно, при совершенно беспорядочном распределении $G(x) = 1$ и $n(x)$ совпадает с n .

В силу (4.1) выражение (3.2) примет следующий вид:

$$[n(x) - n_0] \sigma(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\mu) \exp(i2\pi\mu x) d\mu. \quad (4.2)$$

Последнее дает возможность определить $n(x)$ для любого x . Формулы (3.2) и (4.2) в особых случаях, например, в случаях волокнистых веществ, смогут быть очень полезными.

Действительно, для определения сферически симметричных функций вероятности $w(r)$ и плотности $\rho(r)$, интеграл в выражении (см. [1])

$$4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} \mu i(\mu) \sin \mu r d\mu$$

берется для всех значений $\mu = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$, то есть при $r = \text{const}$ для всех значений угла рассеяния θ , поэтому функция $w(r)$ является сферически симметричной и фактически представляет вероятность среднего распределения молекул на поверхности сферы радиуса r . Функция $w(r)$ зависит только от величины, а не от направления вектора \vec{r} . Функция $\rho(r)$ является средней атомной плотностью на расстоянии

r от любого атома, то есть средней плотностью на поверхности сферы радиуса r .

Так как в процессе определения $G(x)$ и $n(x)$ все наши расчеты производились для данного направления вектора $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$, и именно, поэтому функции $G(x)$ и $n(x)$ зависят от направления. Для различных направлений вектора \vec{S} эти функции могут иметь различные значения, если в облучаемом объеме распределение молекул зависит от направления. Следовательно, в процессе определения $G(x)$ и $n(x)$ при вычислении интеграла

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\mu) \exp(i2\pi\mu x) d\mu$$

необходимо использовать только те экспериментальные данные, то есть только те значения μ , которые соответствуют одному и тому же направлению вектора \vec{S} .

Как известно, в волокнистых веществах распределение молекул сильно зависит от направления. Вдоль оси волокна и поперек вероятности плотностей распределения молекул резко отличаются. Именно с помощью рассматриваемых здесь функций $G(x)$ и $n(x)$ можно определить зависимость плотности молекул от направления, что очень важно при исследовании волокнистых веществ.

Ереванский государственный университет

Поступила 5 X 1963

Պ. 2. Բեզիրգանյան

ԳԱԶԵՐՈՒՄ, ՇԵՂՈՒԿՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ԱՍՈՐՖ ՊԻՆԴ ՍԱՐՄԻՆՆԵՐՈՒՄ ՄՈՆԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԲԱՇԽՄԱՆ ՉԱՎԱՆԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՖՈՒՆԿՑԻԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Սովորաբար դադերի, հեղուկների և ամորֆ պինդ մարմինների մեջ մոլեկուլների բաշխումը նկարագրելու համար կիրառվում է մի ֆունկցիա, որը սֆերիկ սիմետրիկ է: Այդ ֆունկցիայի օգնությամբ որոշվում է մոլեկուլների ռադիալ բաշխումը այն դեպքում, երբ նա ճառագայթվող ծավալի ցանկացած մոլեկուլի համար սֆերիկ սիմետրիկ է:

Տվյալ աշխատությունում կիրառվում է մի նոր ֆունկցիա, որը տալիս է մոլեկուլների բաշխումը $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$ վեկտորի ուղղությամբ, որտեղ \vec{s} և \vec{s}_0 համապատասխանաբար անկման m ցրման ուղղությամբ միավոր վեկտորներ են:

Ինտենսիվությունները հաշվելու համար առաջարկված է նոր մեթոդ, որն զգալիորեն պարզեցնում է այդ հաշիվները դադերի, հեղուկների և ամորֆ պինդ մարմինների դեպքում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. И—Л, М., 1950.
2. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Физматгиз, М., 1961.
3. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. Техтеориздат, М.—Л., 1960.
4. Данилов В. И. Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях. ОНТИ, М., 1953.