

определяются расстоянием точки M от одного центра k , расстоянием от оси и поворотом точки M относительно оси связи, поэтому ρ_{2kl} можно выразить как функцию сферических координат с центром k и осью OZ , совпадающей с осью связи. Определяется ρ_{2kl} относительно центра l так же, как ρ_{2kl} относительно k . Поскольку ρ_{2kl} и ρ_{2lk} в противоположность к ρ_{1kl} инварианты относительно смещения второго центра вдоль связи при колебаниях, в достаточно высоком приближении можно считать, что ρ_{2kl} и ρ_{2lk} не зависят от координаты растяжения длины связи kl . Предполагаем, что ρ_{1kl} , ρ_{2kl} и ρ_{2lk} сохраняют осевую симметрию при колебаниях, поэтому ρ_{kl} имеет осевую симметрию. Достоверность предположений могут подтвердить расчеты по экспериментальным данным для конкретных молекул и выводы на основе квантовой механики. Рассмотрим, исходя из предположений, дипольный момент связи и всей молекулы в общем виде.

В прямоугольной системе координат положение переменной точки интегрирования M , ядер k и l определяем радиус-векторами соответственно $\vec{r}$, $\vec{R}_k$ и $\vec{R}_l$ (см. рисунок). Дипольный момент связи

$$\vec{\mu} = eZ_k \vec{R}_k + eZ_l \vec{R}_l - e \int \rho_{kl} \vec{r} dv, \quad (5)$$

где Z_k и Z_l порядковые номера атомов.

Проводя перпендикуляр $MN = \vec{a}$ на ось связи, получаем

$$\vec{OM} = \vec{r} = \vec{ON} + \vec{a}. \quad (6)$$

При любом положении N на оси связи вектор $\vec{ON}$ представляется как линейная комбинация по одной из формул

$$\vec{ON} = \frac{\vec{R}_k + \lambda \vec{R}_l}{1 + \lambda} \quad (7, a)$$

при $-1 < \lambda \leq 1$ для точек левой полуоси,

$$ON = \frac{\kappa \vec{R}_k + \vec{R}_l}{1 + \kappa} \quad (7, б)$$

при $-1 < \kappa < 1$ (правая полуось).

В качестве координат точки M принимаем $\vec{a}$ и λ для левого полупространства, $\vec{a}$ и κ для правого. Введем цилиндрическую систему координат (a, φ, z) с осью OZ , совпадающей с осью связи, φ — угол поворота вектора $\vec{a}$.

Элемент объема

$$dv = a dz d\varphi da, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} dz &= |\Delta \vec{ON}| = \left| d \left(\frac{\vec{R}_k + \lambda \vec{R}_l}{1 + \lambda} \right) \right| = \left| \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{\vec{R}_k + \lambda \vec{R}_l}{1 + \lambda} \right) \right| d\lambda = \\ &= \left| -\frac{\vec{R}_k}{(1 + \lambda)^2} + \frac{\vec{R}_l}{(1 + \lambda)^2} \right| d\lambda = \frac{|\vec{R}_l - \vec{R}_k|}{(1 + \lambda)^2} d\lambda, \end{aligned} \quad (9)$$

так как $\vec{R}_k$ и $\vec{R}_l$ при дифференцировании считаются постоянными. Подставляя (9) и длину связи $S_{kl} = |\vec{R}_l - \vec{R}_k|$ в (8),

$$dv = \frac{1}{(1 + \lambda)^2} S_{kl} a da d\varphi d\lambda, \quad (10)$$

Замена λ на κ дает dv для правого полупространства. Согласно (6, 7, а, 7, б),

$$\vec{r} = \frac{\vec{R}_k + \lambda \vec{R}_l}{1 + \lambda} + \vec{a}, \quad (11, a)$$

$$\vec{r} = \frac{\kappa \vec{R}_k + \vec{R}_l}{1 + \kappa} + \vec{a}. \quad (11, б)$$

Подстановка (4) в (5) приводит к трем интегралам. Подставляя (11, а) в интеграл от ρ_{1kl} и интегрируя по полупространству, получаем:

$$e \int \vec{r} \rho_{1kl} dv = e \int \rho_{1kl} \left(\frac{\vec{R}_k + \lambda \vec{R}_l}{1 + \lambda} \right) dv + e \int \rho_{1kl} \vec{a} dv. \quad (12)$$

Согласно предположению, что ρ_{1kl} имеет осевую симметрию,

$$e \int \rho_{1kl} \vec{a} dv = 0. \quad (13)$$

Распространяя интегрирование по всему пространству, получаем

$$e \int \rho_{1kl} \vec{r} dv = \int \rho_{1kl} \left(\frac{\vec{R}_k + \lambda \vec{R}_l}{1 + \lambda} \right) dv + \int \rho_{1kl} \left(\frac{\kappa \vec{R}_k + \vec{R}_l}{1 + \kappa} \right) dv. \quad (14)$$

Согласно предположению, при любых положениях концов векторов $\vec{R}_k$ и $\vec{R}_l$ ρ_{1kl} может зависеть только от a , φ и положения N на оси связи, т. е. от λ или κ . Следовательно,

$$\rho = \rho(a, \varphi, \lambda), \quad \rho = \rho(a, \varphi, \kappa). \quad (15)$$

Поскольку при изменении длины связи S_{kl} общее количество заряда не меняется, то для малых изменений S_{kl} можно предположить, что ρ_{1kl} зависит от S_{kl} следующим образом:

$$\rho_{1kl}(a, \varphi, \lambda, S_{kl}) = \frac{1}{S_{kl}} \rho_0(a, \varphi, \lambda) \quad (16)$$

Подстановка (16) и (10) в (14) приводит к сокращению длины связи в интегралах

$$\begin{aligned} \int \rho_{1kl} \vec{r} dv &= \iiint \left(\frac{\vec{R}_k + \lambda \vec{R}_l}{(1 + \lambda)^3} \right) a \rho_0(a, \varphi, \lambda) da d\varphi d\lambda + \\ &+ \iiint \left(\frac{\kappa \vec{R}_k + \vec{R}_l}{(1 + \kappa)^3} \right) a \rho_0(a, \varphi, \kappa) da d\varphi d\kappa. \end{aligned} \quad (17)$$

Представляя (17) в виде суммы четырех интегралов и вынося постоянные вектора $\vec{R}_k$, $\vec{R}_l$, согласно (5), получаем:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{kl} &= \vec{R}_k \left[e Z_k - e \int_{-1}^1 d\lambda \int_0^\infty da \int_0^{2\pi} \frac{a \rho_0(a, \varphi, \lambda) d\varphi}{(1 + \lambda)^3} - e \int_{-1}^1 d\kappa \int_0^\infty \frac{a \kappa \rho_0(a, \varphi, \kappa)}{(1 + \kappa)^3} d\varphi \right] + \\ &+ \vec{R}_l \left[e Z_l - e \int_{-1}^1 d\lambda \int_0^\infty da \int_0^{2\pi} \frac{a \lambda \rho_0(a, \varphi, \lambda)}{(1 + \lambda)^3} d\varphi - \right. \\ &\left. - e \int_{-1}^1 d\kappa \int_0^\infty da \int_0^{2\pi} \frac{a \rho_0(a, \varphi, \kappa)}{(1 + \kappa)^3} d\varphi \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

Обозначая выражения в скобках (18) соответственно через ζ_{kl} и ζ_{lk} , получаем дипольный момент связи без учета ρ_{2kl} и ρ_{2lk} .

$$\vec{\mu}_{kl} = \zeta_{kl} \vec{R}_k + \zeta_{lk} \vec{R}_l, \quad (19)$$

причем ζ_{kl} и ζ_{lk} как интегралы являются постоянными числами.

Для интеграла от ρ_{2kl} представим $\vec{r}$ точки M как сумму $\vec{r} = \vec{R}_k + \vec{r}_k$,

где $\vec{r}_k$ измеряется в системе координат с центром в k . Таким образом,

$$e \int \rho_{2kl} \vec{r} dv = e \vec{R}_k \int \rho_{2kl} dv + e \int \rho_{2kl} \vec{r}_k dv, \quad (20)$$

Первый член суммы (20) включаем в ζ_{kl} , второй член представляет собой дипольный момент $\vec{d}_{kl}$, направленный от центра l вдоль линии связи kl .

Модуль вектора $\vec{d}_{kl}$ не изменяется при колебаниях. Аналогично по ρ_{2k} получаем вектор

$$\vec{d}_{kl} = e \int \rho_{2kl} \vec{r}_l dv. \quad (21)$$

Дипольный момент всей молекулы

$$\vec{\mu} = \sum_{kl} \vec{\mu}_{kl} = \sum_{(kl)} (\zeta_{kl} \vec{R}_k + \zeta_{lk} \vec{R}_l + \vec{d}_{kl} + \vec{d}_{lk}), \quad (22)$$

где суммирование выполнено по сочетаниям центров kl , образующих связь. Сумму от первых двух членов в (22) можно представить в следующем виде:

$$\sum_{kl} (\zeta_{kl} \vec{R}_k + \zeta_{lk} \vec{R}_l) = \sum_k \left(\sum_n \zeta_{kn} \right) \vec{R}_k = \sum_k \zeta_k \vec{R}_k. \quad (23)$$

С учетом (23) полный дипольный момент молекулы

$$\vec{\mu} = \sum_k \zeta_k \vec{R}_k + \sum_{(kl)} (\vec{d}_{kl} + \vec{d}_{lk}). \quad (24)$$

Введем нумерацию связей по m и единичные векторы $\vec{e}_m$, направленные вдоль связей. Обозначим $\vec{\delta}_m = \delta_m \vec{e}_m = \vec{d}_{km} + \vec{d}_{lk}$. Вектор $\vec{\delta}_m$ целесообразно именовать постоянной поляризацией связи по аналогии с термином в методе CNDO [15]. Параметры δ_m есть постоянные числа, так как модули векторов $\vec{d}_{kl}$ не изменяются при колебаниях. Общая формула для дипольного момента молекулы

$$\vec{\mu} = \sum_k \zeta_k \vec{R}_k + \sum_m \delta_m \vec{e}_m. \quad (25)$$

Формулу (1), предложенную авторами [11, 13], необходимо дополнить третьим членом суммы

$$\Delta \vec{\mu} = \sum_k \zeta_k^{(0)} \Delta \vec{R}_k + \sum_k \Delta \zeta_k \vec{R}_k^{(0)} + \sum_m \delta_m \Delta \vec{e}_m. \quad (26)$$

Отношение интенсивностей полос, обусловленных валентными и деформационными колебаниями, согласно (25, 26) определяют прежде всего эффективные атомные заряды ζ_k . Мера влияния параметра δ_m на интенсивность определяется величиной поворота $\vec{e}_m$ при колебании.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. Д. С. Умрейко за интерес и содействие в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул, т. 2.— М.-Л., 1949.
2. Волькенштейн М. В.— Докл. АН СССР, 1941, т. 32, с. 185; ЖЭТФ, 1941, т. 11, с. 642.
3. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул.— М., 1972.
4. Свердлов Л. М.— Оптика и спектроскопия, 1961, т. 10, с. 76, 371.
5. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул.— М., 1972.
6. Маяц Л. С., Авербух Б. С. Теория и расчет интенсивностей в колебательных спектрах молекул.— М., 1971.
7. Mayants L. C., Averbukh B. S.— J. Mol. Spectrosc., 1967, v. 22, p. 197.
8. Yozo Kakiuti, Minoru Akiyama, Hiroshi Saito.— J. Mol. Spectrosc., 1976, v. 61, p. 164.
9. A. I. van Straten, Smit W. M. A.— J. Mol. Spectrosc., 1976, v. 62, p. 297.
10. Person W. B., Overend J.— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 1442.
11. Decius J. C.— J. Mol. Spectrosc., 1975, v. 57, p. 348.
12. Лазарев А. Н., Миргородский А. П., Игнатъев И. С. Колебательные спектры сложных окислов.— Л., 1975, с. 77.
13. Wilson E. B., Decius J. C., Cross P. S. Molecular vibration.— New-York, 1955, p. 41.
14. Юрченко Э. Н., Девяткина Е. Т., Бугина Е. Б.— Журнал структурной химии, 1976, т. 17, с. 854.

УДК 621.391.15

Г. А. АГРАНОВ, А. М. ЗАЙЦЕВА,
Л. И. КОРЕННАЯ, В. С. СОБОЛЕВИССЛЕДОВАНИЕ АЛГОРИТМОВ
СОКРАЩЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ
ПРЕОБРАЗОВАНИЙ УОЛША — АДАМАРА

Поискам путей сжатия информации в последние годы уделяется все большее внимание. Это связано в первую очередь с ограниченной пропускной способностью каналов связи [1].

При передаче изображения методы сжатия основаны на сокращении избыточности, которая возникает из-за корреляции интенсивности между ближайшими точками изображения. Для сравнения различных методов сжатия необходимо выработать критерии качества, предъявляемые к восстановленному изображению. Достаточно сложный вопрос формулировки критерия качества в наиболее общем виде рассмотрен в работе [2]. Функция искажений, являющаяся количественной мерой качества, учитывает многообразные факторы, которые влияют на точность воспроизведения. Однако на пути практического использования такого подхода возникают непреодолимые пока трудности: даже приближенный вид этой функции не имеет аналитического представления.

В настоящей работе рассмотрены методы сжатия информации при кодировании изображения с помощью преобразований Уолша — Адамара* [3]. Будем считать исходное изображение заданным в виде набора сигналов F_{kl} , соответствующих яркостям каждого из дискретных элементов поля изображения:

$$F_{kl} = \int_{x_0 + k\Delta}^{x_0 + (k+1)\Delta} dx \int_{y_0 + l\Delta}^{y_0 + (l+1)\Delta} F(x, y) dy, \quad (1)$$

здесь $F(x, y)$ — функция, описывающая непрерывное изображение; $\Delta = \frac{L}{N}$ — шаг пространственной дискретизации; L — линейный размер поля изображения; N — количество элементов вдоль одной из пространственных осей; $k, l = 0, 1, 2, \dots, N-1$; x_0, y_0 — координаты начала отсчета.

Пространственно-частотные искажения, появляющиеся в результате усреднения (1), принимать во внимание не будем, считая шаг дискретизации Δ достаточно малым, а частотный спектр функции $F(x, y)$ ограниченным.

Пусть φ_{ij} — коэффициенты разложения дискретной функции F_{kl} в ряд Уолша — Адамара:

$$\varphi_{ij} = \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{N-1} H_{ik} F_{kl} H_{lj}, \quad (2)$$

$$F_{kl} = \frac{1}{N^2} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=0}^{N-1} H_{ki} \varphi_{ij} H_{jl}$$

В дальнейшем при проведении расчетов будем использовать функции

* Интерес к использованию глобальных преобразований для кодирования изображения появился в связи с высокой помехоустойчивостью таких сигналов по отношению к шумам канала связи.