

《马绍(Mathieu)方程及其在质谱学中的应用》

北京师范大学数学系《马绍方程小组》

前言

在数学物理中,一般地将马绍方程的周期解——马绍函数看为函数空间中的完备正交基,用以解决诸如椭圆形鼓膜的横向振动一类问题,这是众所周知的。但是,在现代质谱学的某些领域内,马绍方程的理论却用来描述电粒子在电场中的运动轨道以及运动的稳定区域问题,它业已成为这些领域的一种必不可少的理论工具。同时,这些部门也向马绍方程理论提出一些新的课题,势必进一步地推动这一分支的理论研究。

本文是应北京分析仪器厂部分同志的要求,在讲稿的基础上征得该厂帮助之下补充修改而成的,它的对象主要是质谱学工作者。

由于我们水平所限,错漏之处请读者指正。

§1. 物理背景

1-1 椭圆形鼓膜的横向振动方程

考察一个椭圆形的膜,固定于其边界

$$\frac{x^2}{\alpha^2} + \frac{y^2}{\beta^2} = 1, (\alpha > \beta > 0) \quad (1-1)$$

上,并且具有一个初始位移与初速度,现在来确定这一膜的横向自由振动。这一现象在一些假设下,可以归纳成二维波动方程

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \quad (1-2)$$

由于我们主要的是假定它具有分离了变量

的解,且因膜的自由振动随时间作正弦变化,故可设

$$u(x, y, t) = w(x, y)(A \cos \omega t + B \sin \omega t), \quad (1-3)$$

将此式代入方程(1-2),得亥姆霍兹方程

$$-\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\omega^2}{c^2} w = 0, \quad (1-4)$$

这是含变量 x, y 的方程。

因为膜的形状是椭圆形的,故把方程(1-4)变换为椭圆坐标 (ξ, η) 形式较为方便。直角坐标与椭圆坐标之间的变换为

$$x = \gamma \operatorname{ch} \xi \cos \eta, \quad y = \gamma \operatorname{sh} \xi \sin \eta, \quad (1-5)$$

其中 $\gamma = \sqrt{\alpha^2 - \beta^2}$, 若规定 $\xi \geq 0, 0 < \eta \leq 2\pi$, 则 (x, y) 与 (ξ, η) 一一对应。

方程(1-4)在椭圆坐标下的方程是

$$\frac{\partial^2 w}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial \eta^2} + k^2 (\operatorname{ch} 2\xi - \cos 2\eta) w = 0, \quad (1-6)$$

其中 $k = \frac{\omega \gamma}{\sqrt{2} c}$

为了解出方程(1-6),可设其解的形式为

$$w(\xi, \eta) = M(\xi)H(\eta),$$

代入(1-6)式中,并分离变量得

$$\frac{M''(\xi)}{M(\xi)} + k^2 \operatorname{ch} 2\xi = -\frac{H''(\eta)}{H(\eta)} + k^2 \cos 2\eta (= \lambda),$$

则得两个常微分方程(二阶线性齐次方程):

$$M''(\xi) - (\lambda - k^2 \operatorname{ch} 2\xi) M(\xi) = 0, \quad (1-7)$$

$$H''(\eta) + (\lambda - k^2 \cos 2\eta) H(\eta) = 0, \quad (1-8)$$

形如(1-7)、(1-8)的方程叫做马绍

方程。如在(1-7)中令 $\xi = iz$, 则方程转化为(1-8)的形式

$$M'' + (\lambda - k^2 \cos 2z)M = 0, \quad (1-9)$$

因此, 我们一般地只需要研究(1-8)、(1-9)型或改写为下形的马绍方程

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a - 2q \cos 2\xi)u = 0. \quad (1-10)$$

1-2 带电质点在四极电场中的运动方程

在质谱法的一些领域中, 尤其是采用射频四极场的质谱计的理论研究中, 马绍方程的理论用以叙述带电粒子在射频四极场中的运动方程及其稳定区域。它是该领域中的重要的理论依据。^[1]

四极场中的电位在直角坐标中为:

$$\Phi = \Phi_0 (\lambda x^2 + \sigma y^2 + \gamma z^2), \quad (1-11)$$

其中 λ, σ 与 γ 为表示特定场的特性的常数。如果假定在电极结构内没有空间电荷, 该电位必须满足拉普拉斯方程 $\nabla^2 \Phi = 0$, 把(1-11)式代入 $\nabla^2 \Phi = 0$, 便可得三常数的下列关系:

$$\lambda + \sigma + \gamma = 0. \quad (1-12)$$

在四极滤质器中, 上述三常数要这样选择:

$$\lambda = -\sigma = \frac{1}{2\gamma_0^2} \text{ 和 } \gamma = 0, \quad (1-13)$$

所以 z 轴为四重对称轴(忽略电位符号)。参数 γ_0 为场中心到电极最近点的距离。四极结构简图示于图1。 $x-y$ 平面上电极的截面为直角双曲线。

如果取 $(U - V \cos \omega t)$ 作为加在相对电极组上的电压, 其场中心选择为零电位, 任一点电位便是:

$$\Phi = (U - V \cos \omega t) (\lambda x^2 + \sigma y^2 + \gamma z^2), \quad (1-14)$$

那末从四极电位取得的电场就是:

$$E_x = -\frac{\partial \Phi}{\partial x} = -(U - V \cos \omega t) 2\lambda x,$$

$$E_y = -\frac{\partial \Phi}{\partial y} = -(U - V \cos \omega t) 2\sigma y,$$

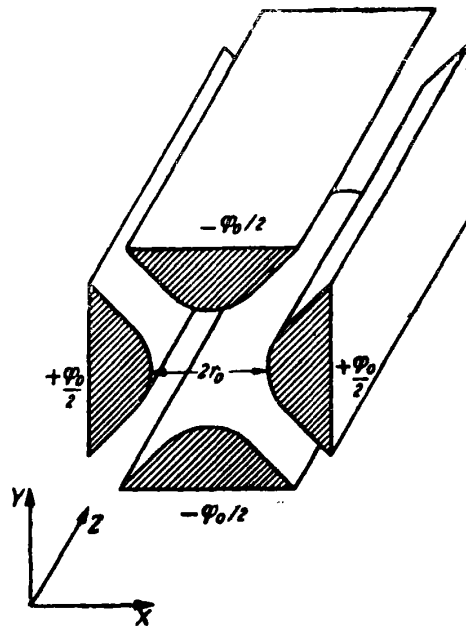


图1. 四极滤质器几何形状。离子顺 z 向入射

$$E_z = -\frac{\partial \Phi}{\partial z} = (U - V \cos \omega t) 2\gamma z. \quad (1-15)$$

这里, U 为加在一组相对电极上的直流电压;
 V 为加在一组相对电极上的射频电压峰值;

ω 为外加射频场的角频率;

具有质量 m 的单电荷离子的运动方程为

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{e}{m} (U - V \cos \omega t) 2\lambda x = 0,$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{e}{m} (U - V \cos \omega t) 2\sigma y = 0,$$

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{e}{m} (U - V \cos \omega t) 2\gamma z = 0. \quad (1-16)$$

(1-16) 中三个方程是独立的, 形式也十分相似, 我们可以将它们写为一个形式

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a - 2q \cos 2\xi)u = 0, \quad (1-17)$$

其中 $\xi = \frac{\omega t}{2}$, $a = a_x = \frac{8eU}{m\omega^2} \lambda$ (或将 λ 相应地改为 σ, γ , 变为 $a = a_y$ 或 a_z)

$$q = q_x = \frac{4eV}{m\omega^2} \lambda \quad (\text{或将 } \lambda \text{ 相应地改为 } \sigma, \gamma \text{ 变为 } q = q_y \text{ 或 } q_z)$$

而 u 代表 x, y 或 z 。

在马绍方程 (1-17) 中, a, q 是无量纲的参数, 它们分别与加在极杆上的直流电压 U 与交流电压 V 成正比, 且可正、可负或等于 0。如在四极滤质器中, $\lambda = -\sigma = \frac{1}{2\gamma_0^2} > 0$, $\gamma = 0$, 因此 $a_x = -a_y > 0$, $q_x = q_y > 0$, $a_z = q_z = 0$, 等等。

这样, 在四极滤质器中 (见图 1), 因为 $\lambda = -\sigma = \frac{1}{2\gamma_0^2}$, $\gamma = 0$, 则方程 (1-16) 变为:

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{e}{m\gamma_0^2}(U - V \cos \omega t)x &= 0, \\ \frac{d^2y}{dt^2} - \frac{e}{m\gamma_0^2}(U - V \cos \omega t)y &= 0, \\ \frac{d^2z}{dt^2} &= 0. \end{aligned} \quad (1-18)$$

第三个方程表示 z 向没有加速度。含 x 和 y 的两个方程可以写成马绍方程的标准形式:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a - 2q \cos 2\xi)u = 0$$

其中 $a \equiv a_x = -a_y$ 与 $q \equiv q_x = -q_y$ 。(符号含义见 (1-17) 式)

§2. 马绍方程的解

一般地说, 马绍方程 (1-10) 的完全解可表为:

$$\begin{aligned} u(\xi) &= \alpha' e^{i\mu\xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} e^{2is\xi} + \alpha'' e^{-i\mu\xi} \\ &\quad \sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} e^{-2is\xi}, \end{aligned} \quad (2-1)$$

下面, 我们来证明这个结果。

2-1 基本解及其一般性质

设 $f(\xi)$ 和 $g(\xi)$ 是方程 (1-10) 的解, 满足初始条件:

$$\begin{aligned} f(0) &= 1, \quad f'(0) = 0 \\ g(0) &= 0, \quad g'(0) = 1 \end{aligned} \quad (2-2)$$

因此, $\Delta = f(\xi)g'(\xi) - g(\xi)f'(\xi) \equiv 1$ (2-3)
因此, $f(\xi)$ 和 $g(\xi)$ 是方程 (1-10) 的一对线性无关解, 我们取之为基本解。

因为方程数 $a - 2q \cos \xi$ 是 ξ 的以 π 为周期的偶函数, 故 $f(\xi \pm \pi)$ 、 $g(\xi \pm \pi)$, $f(-\xi)$, $g(-\xi)$ 也是方程 (1-10) 的解, 因此有

$$\begin{aligned} f(\xi + \pi) &= A_+ f(\xi) + B_+ g(\xi), \\ \text{由条件 (2-2) 可得: } A_+ &= f(\pi), \\ B_+ &= f'(\pi), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } f(\xi + \pi) &= f(\pi)f(\xi) \\ &\quad + f'(\pi)g(\xi), \end{aligned} \quad (2-4)$$

$$\begin{aligned} \text{同理有 } f(\xi - \pi) &= f(-\pi)f(\xi) + f'(-\pi)g(\xi) \\ \text{与 } g(\xi \pm \pi) &= g(\pm\pi)f(\xi) \\ &\quad + g'(\pm\pi)g(\xi), \end{aligned} \quad (2-5)$$

$$\text{以及 } f(-\xi) = f(\xi), \quad (2-6)$$

$$g(-\xi) = g(\xi), \quad (2-7)$$

最后二式告诉我们, 方程 (1-10) 由条件 (2-2) 所规定的两个基本解 $f(\xi)$ 和 $g(\xi)$, 前者是偶函数, 后者是奇函数, 因此, 马绍方程不能同时有两个线性无关的偶函数解或两个线性无关的奇函数解。

在条件 (2-6)、(2-7) 下, (2-4)、(2-5) 式化为

$$\begin{aligned} f(\xi \pm \pi) &= f(\pi)f(\xi) \\ &\quad \pm f'(\pi)g(\xi), \end{aligned} \quad (2-8)$$

$$\begin{aligned} g(\xi \pm \pi) &= \pm g(\pi)f(\xi) \\ &\quad + g'(\pi)g(\xi), \end{aligned} \quad (2-9)$$

若取 (2-8)、(2-9) 两式中下号, 令 $\xi = \pi$, 并由条件 (2-2) 得

$$1 = f^2(\pi) - f'(\pi)g(\pi), \quad (2-10)$$

$$0 = g(\pi)[g'(\pi) - f(\pi)], \quad (2-11)$$

由 (2-11) 式总可得出

$$f(\pi) = g'(\pi), \quad (2-12)$$

这是因为若 $g(\pi) \neq 0$, (2-12) 式显然成立;

若 $g(\pi)=0$, 由 (2-10) 得 $f(\pi)=\pm 1$, 根据条件 (2-3) 得 $g'(\pi)=1/f(\pi)=\pm 1$, 故 (2-12) 式亦成立。

基本解的上述性质, 在后面要用到。

2-2 夫洛开(Floquet)解。

方程 (1-10) 的解 $u(\xi)$ 如具有下列性质

$$u(\xi+\pi)=\sigma u(\xi), \quad (2-13)$$

其中 σ 是常数, 则称 $u(\xi)$ 为夫洛开解。

由于方程 (1-10) 的解为一定的初始条件所完全确定, 故条件 (2-13) 与下列条件等价:

$$u(\pi)=\sigma u(0), \quad u'(\pi)=\sigma u'(0). \quad (2-14)$$

现在讨论: 在什么情形下, 满足 (2-14) 式因之满足 (2-13) 的解存在。为此, 设

$$u(\xi)=Af(\xi)+Bg(\xi) \quad (2-15)$$

其中 $f(\xi)$ 、 $g(\xi)$ 仍是前述的基本解。

由 (2-14) 及 (2-2) 得

$$\begin{cases} u(\pi)=Af(\pi)+Bg(\pi)=\sigma A \\ u'(\pi)=Af'(\pi)+Bg'(\pi)=\sigma B \end{cases}$$

或

$$\begin{cases} [f(\pi)-\sigma]A+g(\pi)B=0 \\ f'(\pi)A+[g'(\pi)-\sigma]B=0 \end{cases} \quad (2-16)$$

要 A 、 B 不同时为 0, σ 必须满足行列式方程

$$\begin{vmatrix} f(\pi)-\sigma & g(\pi) \\ f'(\pi) & g'(\pi)-\sigma \end{vmatrix}=0, \quad (2-17)$$

或利用条件 (2-3) 得

$$\sigma^2+[f(\pi)+g'(\pi)]\sigma+1=0, \quad (2-18)$$

$$\text{令 } \sigma=e^{\mu\pi} \text{ 或 } \sigma=e^{i\gamma\pi}, \quad [\text{注}] \quad (2-19)$$

由 (2-18) 式解得

$$\text{ch}\mu\pi=\cos\nu\pi=-\frac{1}{2}[f(\pi)+g'(\pi)]$$

利用条件 (2-12) 得

$$\text{ch}\mu\pi=\cos\nu\pi=f(\pi), \quad (2-20)$$

(2-20) 式的解 μ (或 ν) 称为特征指数。把与特征指数 μ 相应的 (2-19) 式中的 σ 代入方程 (2-16), 解出一组 A 、 B 之值, 即由 (2-15) 式得到夫洛开解。

夫洛开解还可写成更便于应用的形状:

$$u(\xi)=e^{\mu\xi}\phi(\xi) \quad (2-21)$$

其中 $\phi(\xi)$ 必是以 π 为周期的函数, 因为由 (2-13) 及 (2-19) 式有

$$\begin{aligned} \phi(\xi+\pi) &= e^{-\mu(\xi+\pi)}u(\xi+\pi) = e^{-\mu\xi}u(\xi) \\ &= \phi(\xi) \end{aligned}$$

而且 $\phi(\xi)$ 在全 ξ 平面上是解析的, 因为马绍方程在有限区域内没有奇点 (唯一的奇点 $\xi=\infty$ 是非正则奇点), 作变换 $\xi=\frac{1}{2i}\ln t$,

则函数

$$v(t)=\phi\left(\frac{1}{2i}\ln t\right)$$

是除了 $t=0$ 之外的全 t 平面上的单值解析函数, 可以展为洛朗级数

$$v(t)=\sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s}t^s, \quad 0 < c \leq |t| \leq d < \infty$$

回到变数 ξ , 得

$$\phi(\xi)=\sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s}e^{2s i \xi}, \quad (2-22)$$

以及

$$u(\xi)=\sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s}e^{(\mu+2s i)\xi}, \quad (2-23)$$

这是夫洛开解的展开式。该级数在 ξ 平面上与实轴平行的任意带形区域中是绝对且一致收敛

的, 因为 $\sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s}t^s$ 在 $0 < c \leq |t| \leq d$ 中绝对且一致收敛, 而 $|t|=|e^{i2\xi}|=e^{-2\text{Im}\xi}$ 。

且当 $s \rightarrow \pm\infty$ 时有

$$\lim_{s \rightarrow \pm\infty} |C_{2s}|^{\frac{1}{|s|}} = 0.$$

令 $\mu=\alpha+i\beta$, α, β 是实数。我们分两种情形讨论方程完全解: 1°. 当 $\alpha \neq 0$ 或虽 $\alpha=0$ 但 $\beta \neq \text{整数}$ 时, $e^{\mu\xi}\phi(\xi)$ 和 $e^{-\mu\xi}\phi(-\xi)$ 是一对独立的夫洛开解, 因为它们之比 $e^{2\mu\xi}\phi(\xi)/\phi(-\xi)$ 不等于常数, 否则 $\phi(\xi)/\phi(-\xi)$ 将不是以 π 为周期的函数。因此, 在此情形下, 马绍方程的完全解可

[注] $\mu=i\nu$, 这里 μ, ν 一般都是复数; 若 $\mu=\alpha+i\beta$, 这里 α, β 都是实数, 下同。

写成

$$u(\xi) = \alpha' e^{\mu\xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} e^{2si\xi} + \alpha'' e^{-\mu\xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} e^{-2si\xi} \quad (2-24)$$

2°. 当 $\alpha=0$, β = 整数时, 两个夫洛开解 $e^{\mu\xi}\phi(\xi)$ 和 $e^{-\mu\xi}\phi(-\xi)$ 都是以 π (若 β 为偶数) 为周期或以 2π (若 β 为奇数) 为周期的, 并且它们不是独立的。因为当 β = 整数时, 前述的两个基本解 $f(\xi)$ 和 $g(\xi)$ 有且只有一个是以 π (或 2π) 为周期的解 (除非 $q=0$, $a=m^2$)。此时, 方程 (1—10) 的完全解不取 (2—24) 的形式, 而是一个周期 (π 或 2π) 解与一个非周期的“不稳定”解的线性组合〔注〕。对于此类不稳定的非周期解的讨论可见〔2〕, 在这里, 我们暂不需要它们。

在情形 1° 中, 有时另选一对独立解 $u_1(\xi)$, $u_2(\xi)$ 如下:

$$\begin{aligned} u_1(\xi) &= \frac{1}{2} \left[e^{\mu\xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} e^{2si\xi} + e^{-\mu\xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} e^{-2si\xi} \right] = \frac{C_0}{2} (e^{\mu\xi} + e^{-\mu\xi}) + \frac{1}{2} e^{\mu\xi} \left[\sum_{s=1}^{\infty} (C_{2s} e^{2si\xi} + C_{-2s} e^{-2si\xi}) \right] + \frac{1}{2} e^{-\mu\xi} \left[\sum_{s=1}^{\infty} (C_{2s} e^{-2si\xi} + C_{-2s} e^{2si\xi}) \right] \\ &= C_0 \operatorname{ch} \mu \xi + \sum_{s=1}^{\infty} [C_{2s} \operatorname{ch}(\mu + 2si)\xi + C_{-2s} \operatorname{ch}(\mu - 2si)\xi] \\ u_2(\xi) &= \frac{1}{2i} \left[e^{\mu\xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} e^{2si\xi} - e^{-\mu\xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} e^{-2si\xi} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} e^{-2si\xi} \Big] \\ &= \sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} \operatorname{sh}(\mu + 2si)\xi \end{aligned}$$

$u_1(\xi)$ 和 $u_2(\xi)$ 的线性组合 $Au_1(\xi) + Bu_2(\xi)$ 也给出方程 (1—10) 的完全解。特别地, 当 $\alpha=0$, $\mu=\beta i$, $\beta \neq$ 整数时, 有

$$u(\xi) = \alpha_I \sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} \cos(2s + \beta)\xi + \alpha_{II} \sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} \sin(2s + \beta)\xi \quad (2-25)$$

其中常数 α_I , α_{II} 由初始条件 u_0 , u'_0 (以及初始相位 $\omega t_0 = 2\xi_0$) 确定, 常数 C_{2s} 与 β 只取决于 a , q , 有相同的 (a, q) 值的所有离子具有相同周期的运动, 因此 β 是一个表示离子运动频率特征的参数。

由 (2—25) 看出, 离子运动 $u(\xi)$ 可视为无穷多个谐振动的迭加, 因为 $\lim_{s \rightarrow \pm\infty} |C_{2s}| = 0$, 故高频项的最大振幅与低频项比较往往可以略而不计。例如, 在用分析法处理四极特性时,

与具有最大振幅的基频 $\omega_0 = \frac{\beta}{2} \omega$ 比较, 较

高频 $\omega_1 = \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) \omega$, $\omega_2 = \left(1 + \frac{\beta}{2}\right) \omega$

有时可以忽略, 这时 (2—25) 式可近似地表为

$$u(\xi) = \alpha_I C_0 \cos \beta \xi + \alpha_{II} C_0 \sin \beta \xi, \quad (2-26)$$

这相当于用谐振方程

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + \beta^2 u = 0, \quad (2-27)$$

代替马绍方程 (1—10)。

2—3 解的稳定性

马绍方程的解可分为“稳定”与“不稳定”两类。在稳定解下, 当 $\xi \rightarrow \infty$ 时, $u(\xi)$ 趋于 0 或有限值; 当 $\xi \rightarrow \infty$ 时, $|u(\xi)|$ 亦无限增大, 为不稳定解; 若解具周期 π 或 2π 时, 称为“中性”情形, 但此可视为“稳定”的特殊情形。

特征指数 μ 确定解的稳定性, 由前面知

〔注〕见 § 2—4 定理。

道, μ 只取决于 a, q 值, 而与初始条件 u_0, u'_0 无关。

1°. 如 μ 是 $\neq 0$ 实数 (此即 $\alpha \neq 0, \beta = 0$), 解 (2-24) 是不稳定的, 因为当 $\mu > 0$ 时, $\lim_{t \rightarrow +\infty} e^{\mu t} = +\infty$, 因此 (2-24) 式右方第一部分解是不稳定的, 而第二部分解是稳定的, 两部分相加而得不稳定解, 当 $\mu < 0$ 时, 同理可知也是不稳定的。

2°. 如 $\mu = \alpha + i\beta$, $\alpha, \beta \neq 0$, 仿 1° 可证, (2-24) 是不稳定的。

3°. 如 $\mu = i\beta$, 且 $\beta \neq$ 整数, (2-24) 式给出稳定解:

$$u(\xi) = \alpha' \sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} e^{(2s+\theta)if} + \alpha'' \sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} e^{-(2s+\theta)if} \quad (2-28)$$

并且, 当 β 是有理数 $\frac{p}{s}$ (p, s 为不可约整数) 时, (2-28) 中两个“ Σ ”项都有周期 $2s\pi$ (当 p 是奇数时) 或 $s\pi$ (当 p 是偶数时) [注]; 当 β 是无理数时, $u(\xi)$ 是有界振荡但无周期的稳定解。

4°. 如 $\mu = i\beta$ ($\beta =$ 整数), 由 §2-2 讨论知, 完全解是一个周期解与一个非周期 (π 或 2π) 的不稳定解的线性组合, 因此, 它是不稳定的。

由 1°—4° 讨论看出, 只有情形 3° 是稳定类型, 其余各情形皆属不稳定类型。

2-4 (2-24) 中系数 C_{2s} 及特征指数 μ 的计算 ($\mu = i\nu$)

将解 $\sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} e^{(2s+\nu)if}$ 代入方程 (1-10) 中得

$$\sum_{s=-\infty}^{\infty} \{[a - (\nu + 2s)^2] C_{2s} - q(C_{2s-2} + C_{2s+2})\} e^{(2s+\nu)if} \equiv 0$$

由此得系数 C_{2s} 之间的无穷递推关系式

$$[a - (\nu + 2s)^2] C_{2s} - q(C_{2s-2} + C_{2s+2}) = 0, \quad (2-29)$$

若 $q \neq 0$, (2-29) 式可写为

$$C_{2s+2} - D_{2s} C_{2s} + C_{2s-2} = 0, \quad (2-30)$$

其中

$$D_{2s} = \frac{a - (\nu + 2s)^2}{q}, \quad (s=0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2-31)$$

(2-29) 或 (2-30) 是一个三项线性递推关系, 由于 $\lim_{s \rightarrow \pm\infty} C_{2s} = 0$, 可以证明: 当 $q \neq 0$ 时对一定的 a, q 和 ν , (2-30) 式的解除一常数因子外是唯一的, 事实上, 如果 C_{2s} 与 C_{2s}^* 都是 (2-30) 的解, C_{2s}^* 满足

$$C_{2s+2}^* - D_{2s} C_{2s}^* + C_{2s-2}^* = 0, \quad (2-32)$$

将 C_{2s}^*, C_{2s} 分别乘 (2-30) 和 (2-32), 相减后得

$$C_{2s+2} C_{2s}^* - C_{2s} C_{2s+2}^* = C_{2s} C_{2s-2}^* - C_{2s-2} C_{2s}^*, \quad (s=0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

即

$$\delta(C_{2s}, C_{2s}^*) = C_{2s+2} C_{2s}^* - C_{2s} C_{2s+2}^* = \text{常数} \quad (\text{与 } k \text{ 无关})$$

令 $C_{2s} \rightarrow 0 (s \rightarrow \pm\infty)$, 故此常数必为 0, 而有

$$\frac{C_{2s+2}}{C_{2s+2}^*} = \frac{C_{2s}}{C_{2s}^*} \quad (s=0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2-33)$$

利用这个结果, 我们可以得到下面结论:

定理 当 $q \neq 0$ 时, 基本解 $f(\xi)$ 和 $g(\xi)$ 或都不是周期解, 或只能有一个是周期解, 另一个是不稳定的非周期解 [注]。

证明: 设 $f(\xi)$ 是周期解 $f(\xi + \pi) = f(\xi)$, 下面证明 $g(\xi)$ 是不稳定的非周期解, 由 (2-2) 得 $f(\pi) = f(0) = 1$

由 (2-9) 与 (2-12) 得 $g(\xi + \pi) = g(\pi)$

$$f(\xi) + g(\xi), \quad (2-34)$$

因此,

$$\frac{g(\xi + \pi)}{f(\xi + \pi)} = g(\pi) + \frac{g(\xi)}{f(\xi)}$$

由此式可知,

[注] 马绍方程的周期解一般都限定是以 π 或 2π 为周期的解。

$$\psi(\xi) \equiv \frac{g(\xi)}{f(\xi)} - \frac{g(\pi)}{\pi} \xi$$

是以 π 为周期的函数, 因为

$$\begin{aligned}\psi(\xi + \pi) &= g(\pi) + \frac{g(\xi)}{f(\xi)} - \frac{g(\pi)}{\pi} \\ (\xi + \pi) &= \frac{g(\xi)}{f(\xi)} - \frac{g(\pi)}{\pi} \xi \\ &= \psi(\xi)\end{aligned}$$

于是有

$$g(\xi) = \frac{g(\pi)}{\pi} \xi f(\xi) + \psi(\xi) f(\xi), \quad (2-35)$$

当 $g(\pi) \neq 0$ 时, $\lim_{\xi \rightarrow \pm\infty} |g(\xi)| = +\infty$, 因此

$g(\xi)$ 是不稳定非周期的解。注意 $g(\pi) = 0$ 的情况, 当 $q \neq 0$ 时不可能出现, 不然的话, 由 (2-34) 知 $g(\xi + \pi) = g(\xi)$, 即 $f(\xi)$ 和 $g(\xi)$ 都是独立的周期解, 另一方面, 通过关系式 [由 (2-20)]

$$\cos \nu \pi = f(\pi) = 1$$

可以确定出 ν 为整数, 且一定是偶数, 取 $\nu = 0$ ($\nu = 2, 4, \dots$ 也一样), 由递推关系式 (2-30) 可以解出 “除一常数因子外” 的唯一解 C_{2s} , 因而解 “除一常数因子外”, 也是唯一的, 也就是说, 只可能有一个独立的周期解。因此 $g(\pi) \neq 0$ 。且如果设 $g(\xi)$ 是周期解, 亦有类似结果; 又若周期为 2π , 上述结论也不受影响。[注]

当 $q = 0$ 时, 如果 $a = m^2$ ($m = 1, 2, \dots$), 马绍方程有一对独立的周期解 $e^{\pm im\xi}$ 。

相邻系数 C_{2s} 比的连分式

当 $q \neq 0$ 时, 由 (2-30) 式有

$$\frac{C_{2s-2}}{C_{2s}} = D_{2s} - \frac{C_{2s+2}}{C_{2s}}$$

取倒数, 得

$$\begin{aligned}\frac{C_{2s}}{C_{2s-2}} &= \frac{1}{D_{2s}} + \frac{C_{2s+2}}{C_{2s}} = \frac{1}{D_{2s}} + \frac{1}{D_{2s+2}} \\ &- \frac{C_{2s+4}}{C_{2s+2}} = \dots\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&= \frac{1}{D_{2s}} + \frac{1}{D_{2s+2}} + \frac{1}{D_{2s+4}} \\ &- \dots, \quad (2-36)\end{aligned}$$

若将 (2-31) 中的 D_{2s} 之值代入上式得

$$\begin{aligned}\frac{C_{2s}}{C_{2s-2}} &= \frac{q}{a - (\nu + 2s)^2} + \frac{q^2}{a - (\nu + 2s + 2)^2} \\ &- \frac{q^2}{a - (\nu + 2s + 4)^2} - \dots, \quad (2-37)\end{aligned}$$

或写成另一形式

$$\begin{aligned}\frac{C_{2s}}{C_{2s-2}} &= - \frac{q / (2s + \nu)^2}{1 - a / (2s + \nu)^2} \\ &- \frac{q^2 / (2s + \nu)^2 (2s + 2 + \nu)^2}{1 - a / (2s + 2 + \nu)^2} \\ &- \frac{q^2 / (2s + 2 + \nu)^2 (2s + 4 + \nu)^2}{1 - a / (2s + 4 + \nu)^2} \\ &- \dots, \quad (2-38)\end{aligned}$$

当 s 往负方向走, 仿上面的做法, 得

$$\frac{C_{2s}}{C_{2s+2}} = \frac{1}{C_{2s}} - \frac{1}{D_{2s-2}} - \frac{1}{D_{2s-4}} - \dots \quad (2-39)$$

由此有

$$\frac{C_{2s-2}}{C_{2s}} = \frac{1}{D_{2s-2}} - \frac{1}{D_{2s-4}} - \dots \quad (2-40)$$

取倒数, 代入 (2-31) 中的 D_{2s} 之值得

$$\begin{aligned}\frac{C_{2s}}{C_{2s-2}} &= \frac{a - (\nu + 2s - 2)^2}{q} \\ &- \frac{q}{a - (\nu + 2s - 4)^2} \\ &- \frac{q^2}{a - (\nu + 2s - 6)^2} - \dots, \quad (2-41)\end{aligned}$$

或写成另一形式

$$\frac{C_{2s}}{C_{2s-2}} = \frac{a - (\nu + 2s - 2)^2}{q^2}$$

[注] 因容易证明, $\cos 2\nu\pi = f(2\pi)$ 。

$$\begin{aligned}
& + \frac{q/(v+2s-4)^2}{1-a/(v+2s-4)^2} \\
& - \frac{q^2/(v+2s-4)^2(v+2s-6)^2}{1-a/(v+2s-6)^2} \\
& - \dots, \quad (2-42)
\end{aligned}$$

无穷连分式 (2-36)、(2-39) 可以证明是收敛的^[3]。

对于所有 $s(s=0, \pm 1, \pm 2, \dots)$ (2-37) 与 (2-41) 式是两个相等的方程, 因此有

$$\begin{aligned}
a - (v+2s)^2 - \frac{q^2}{a - (v+2s+2)^2} \\
- \frac{q^2}{a - (v+2s+4)^2} - \dots \\
= \frac{q^2}{a - (v+2s-2)^2} \\
- \frac{q^2}{a - (v+2s-4)^2} \\
- \frac{q^2}{a - (v+2s-6)^2} - \dots \quad (*)
\end{aligned}$$

方程 (*) 可用来以迭代法计算 v (或 μ), 它给出了 a, q, v 之间的关系式。算出 v 以后, 由 (2-37) 或 (2-41) 可求出 C_n 之值。

当 q 足够小时, 在 (*) 式中令 $s=0$, 得

$$\begin{aligned}
a = v^2 + \frac{q^2}{a - (v+2)^2} \\
- \frac{q^2}{a - (v+4)^2} + \frac{q^2}{a - (v-2)^2} \\
- \frac{q^2}{a - (v-4)^2} - \dots \quad (2-43)
\end{aligned}$$

如果 $v \neq$ 整数 (0 除外) [注], 由 (2-43) 式即见

$$a = v^2 + (q^2)$$

把这结果代入 (2-43) 式的右方, 得二级

近似

$$\begin{aligned}
a &= v^2 + \frac{q^2}{v^2 - (v+2)^2 + 0(q^2)} \\
&+ \frac{q^2}{v^2 - (v-2)^2 + 0(q^2)} \\
&+ 0(q^4) \\
&= v^2 + \frac{q^2}{-4(v+1)} + \frac{q^2}{4(v-1)} \\
&+ 0(q^4) \\
&= v^2 + \frac{q^2}{2(v^2-1)} + 0(q^4), \quad (2-44)
\end{aligned}$$

用这样迭代法可以得到任何级近似。第四级近似是:

$$\begin{aligned}
a &= v^2 + \frac{q^2}{2(v^2-1)} \\
&+ \frac{5v^2+7}{32(v^2-1)^3(v^2-4)} q^4 \\
&+ \frac{9v^4+58v^2+29}{64(v^2-1)^5(v^2-4)(v^2-9)} q^6 \\
&+ 0(q^8). \quad (2-45)
\end{aligned}$$

在 (2-44)、(2-45) 式基础上, 可推出计算 v 的一系列近似公式:

取 $v^2 \doteq a$ 作为初始近似值, 代入 (2-44) 式得新的近似公式:

$$v^2 \doteq a - \frac{q^2}{2(a-1)}, \quad (2-46)$$

再将 (2-46) 代入 (2-45) 式中右方第二项, 并将 $v^2=a$ 代入 (2-45) 右方中第三、四项, 得

$$\begin{aligned}
v^2 &\doteq a - \frac{a-1}{2(a-1)^2 - q^2} q^2 \\
&- \frac{5a+7}{32(a-1)^3(a-4)} q^4 \\
&- \frac{9a^2+58a+29}{64(a-1)^5(a-4)(a-9)} q^6 \\
&\quad (2-47)
\end{aligned}$$

[注] $v =$ 整数的情形可见 (3-13) 式。

特殊地, 当 $a=0$, ν 为实数, $\beta \neq$ 整数, β 和 q 的关系, 在 β 足够小时, 由 (2-44) 式得近似公式

$$0 = \beta^2 + \frac{q^2}{2(\beta^2 - 1)}$$

或 $q = \sqrt{2\beta(1 - \beta^2)^{1/2}} \approx$

$$\sqrt{2\beta\left(1 - \frac{1}{2}\beta^2\right)}$$

(2-48)

[4] 中采用另一公式:

$$a = 0, q \approx \sqrt{2\beta\left(1 - \frac{3}{8}\beta^2\right)}$$

(2-49)

技术上为了应用方便, 对 C_2 及 a, q, ν 的关系式常借助于图表^{[4][6]}。

我们在这里仅计算一个比较简单的例子。

例, 解 $\frac{d^2 u}{d\xi^2} - (0.32 \cos 2\xi)u = 0$ 。

在此, $a=0, q=0.16$, 按近似公式 (2-44) 得

$$\nu^2 \approx \frac{q^2}{2(1 - \nu^2)}$$

求出 $\nu \approx 0.1138$, 即 $\mu = i\nu \approx 0.1138i$ 。因此, 可知方程解是稳定的。

对 (2-25) 中第一个解, 我们取

$$\sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} \cos(2s + 0.114)\xi。$$

用 (2-29) 式来求系数 C_{2s} , 即有

$$(2s + 0.114)^2 C_{2s} + 0.16(C_{2s+2} + C_{2s-2}) = 0$$

略去 C_0 , 即取 $C_0 = 0$, 当 $s=2$ 时

$$C_2 = -4.114^2 \times 6.25 C_4 = -1.057 \times 10^2 C_4$$

$$s=1, C_0 = 2.114^2 \times 6.25 \times 1.057 \times 10^2 C_4$$

$$- C_4 = 2.95 \times 10^3 C_4$$

因此, $C_2 = -3.58 \times 10^{-2} C_0$

$$C_4 = 3.39 \times 10^{-4} C_0$$

忽略 C_{-8} , 令 $s=-3$

$$C_{-4} = -5.886^2 \times 6.25 C_{-8} = -2.165 \times 10^2 C_{-8}$$

$$\text{令 } s=-2, C_{-2} = 3.886^2 \times 6.25 \times 2.165 \times 10^2 C_{-8} - C_{-8} = 2.04 \times 10^4 C_{-8}$$

$$\text{令 } s=-1, C_0 = -1.886^2 \times 6.25 \times 2.04 \times 10^4 C_{-8} - C_{-4} = -4.55 \times 10^5 C_{-8}$$

因此, $C_{-2} = -4.5 \times 10^{-2} C_0$,

$$C_{-4} = 4.77 \times 10^{-4} C_0,$$

$$C_{-8} = -2.2 \times 10^{-8} C_0。$$

将 $\nu = \beta, C_{2s}$ 值代入第一个解中得

$$u_1(\xi) = C_0 [\cos 0.114\xi - 4.5 \times 10^{-2} \cos 1.886\xi - 3.58 \times 10^{-2} \cos 2.114\xi + \dots],$$

还可以写出第二个解:

$$u_2(\xi) = C_0 [\sin 0.114\xi + 4.5 \times 10^{-2} \sin 1.886\xi - 3.58 \times 10^{-2} \cos 2.114\xi - \dots]$$

因此方程的完全解为

$$u(\xi) = A u_1(\xi) + B u_2(\xi)$$

若初始条件是当 $\xi=0$ 时, $u=u_0, u'=0$, 由此可确定出 A, B :

$$B=0, u_0 \doteq A C_0 (1 - 0.045 - 0.0358)$$

$$\therefore A = 1.088 u_0 / C_0$$

特解为 $u = 1.088 u_0 [\cos 0.114\xi$

$$- 0.045 \cos 1.886\xi -$$

$$- 0.036 \cos 2.114\xi + \dots]$$

§3. 关于 $a-q$ 平面上的

稳定区域问题

前面已经讲过, 只有当特征指数 μ 是 $i\beta$ ($\beta \neq$ 整数) 时, 解才是稳定的。按特征指数 μ 方程式, 这要求

$$|Ch \mu \xi| = |f(\pi; a, q)| < 1 \quad (3-1)$$

若 μ 取其他值, 则上式中小于 1 的不等式不成立。(3-1) 式中 $f(\xi; a, q)$ 就是前述的基本解 $f(\xi)$, 因它实际上还与 a, q 有关, 故可表之为 $f(\xi; a, q)$, 当 $\xi = \pi$, $f(\xi; a, q)$ 就是 $f(\pi; a, q)$ 。

在 $a-q$ 平面上满足 (3-1) 式的区域

称为稳定区域。对应于稳定区域中的 (a, q) 值, 所有的解在 $-\infty < \xi < +\infty$ 中都是有界的。

如果

$$|\operatorname{Ch} \mu \xi| = |f(\pi; a, q)| > 1, \quad (3-2)$$

则 μ 必须是实部 $\alpha \neq 0$ 的复数, 这时解是不稳定的。 $a-q$ 平面上满足 (3-2) 式的区域称为非稳定区域。

如果

$$\operatorname{Ch} \mu \xi = f(\pi; a, q) = \pm 1 \quad (3-3)$$

则 μ 一定是纯虚数 $i\beta$, 且 β 是整数, 由前面讨论知道, 这时对应满足 (3-3) 式的一对 a, q 值, 方程有唯一的一个独立周期解 (除非 $q=0, a=m^2, m=1, 2, \dots$), 另一个独立解必是不稳定的。

(3-3) 式给出 $a-q$ 平面上的一系列曲线 $f(\pi; a, q) = \pm 1$, 它们是 $a-q$ 平面上稳定区域和非稳定区域的分界线。

这些分界线 $f(\pi; a, q) = \pm 1$ 上的点 (a, q) , 若以 q 为参数, a 可以看成 q 的函数: $a = a(q)$, $a(q)$ 称为马绍方程的本征值, 对应于每一数对 $a(q)$, 方程有唯一的以 π (或 2π) 为周期的解 (除非 $q=0, a=1, 4, 9, \dots$)。本征值虽可由 $f(\pi; a, q) = \pm 1$ 求出, 但我们可以更简便地求助于连分式。

1. 若周期解的周期为 π , 则 $\mu = i\beta$, 且 β 一定是偶数。

在 (*) 中令 $v=0, s=0$, 如果 (*) 两边是有限的 ($C_0 \neq 0$ 的情形), 有

$$a_0(q): a = -\frac{2q^2}{4-a} - \frac{q^2}{16-a} - \frac{q^2}{36-a} - \dots \quad (3-4)$$

如果 (*) 中两边都是无穷大 (这出现在 $C_0 = 0$ 时), 则

$$b_2(q): a-4 = -\frac{q^2}{16-a} - \frac{q^2}{36-a} - \dots \quad (3-5)$$

(3-4) 和 (3-5) 两式对于任何偶数 $v=\beta$ 都成立, 因为若 $v=2n$, 则只要取 $s=-n$, 仍可由 (*) 式得到这两式。

(3-4) 和 (3-5) 是对应于 π 为周期的周期解的本征值 $a(q)$ (它们与 $f(\pi; a, q) = 1$ 是等价的) 的计算公式, 由此可定出一系列的 $a(q)$, 以后用 $a_{2n}(q)$ 表示由 (3-4) 式定出的满足条件 $a_{2n}(0) = (2n)^2$ 的本征值; 用 $b_{2n+2}(q)$ 表示由 (3-5) 式定出的本征值, 满足条件 $b_{2n+2}(0) = (2n+2)^2, (n=0, 1, 2, \dots)$ 。

由 (3-4) 式可以导出便于计算 $a = a_{2n}(q)$ 的公式 ($n=1, 2, 3, \dots$)。

$$\begin{aligned} a_{2n}(q): a - (2n)^2 &= -\frac{q^2}{a - (2n-2)^2} - \dots \\ &= -\frac{q^2}{a-4} - \frac{2q^2}{a} = \\ &= -\frac{q^2}{(2n+2)^2 - a} - \frac{q^2}{(2n+4)^2 - a} - \dots \end{aligned} \quad (3-6)$$

由 (3-5) 式可导出便于计算 $a = b_{2n+2}(q)$ 的公式:

$$\begin{aligned} b_{2n+2}(q): a - (2n+2)^2 &= -\frac{q^2}{a - (2n)^2} - \dots \\ &= -\frac{q^2}{a-4} = -\frac{q^2}{(2n+4)^2 - a} - \dots \\ &= -\frac{q^2}{(2n+6)^2 - a} - \dots \end{aligned} \quad (3-7)$$

下面给出 (3-6) 式的证明, (3-7) 式的证明亦类似。

由 (3-4) 得

$$\begin{aligned} -\frac{a}{2q^2} &= \frac{1}{4-a} - \frac{q^2}{16-a} \\ &= -\frac{q^2}{36-a} - \dots \end{aligned}$$

因此有

$$\begin{aligned} 4-a - \frac{q^2}{16-a} &= -\frac{q^2}{36-a} - \dots \\ &= -\frac{2q^2}{a} \end{aligned}$$

这正是 $n=1$ 时的 (3-6) 式。用归纳法:
若对 $n=m$, (3-6) 式成立, 即有

$$\begin{aligned} & a - (2m)^2 - \frac{q^2}{a - (2m-2)^2} - \dots \\ & - \frac{q^2}{a-4} - \frac{2q^2}{a} = - \frac{q^2}{(2m+2)^2 - a} \\ & - \frac{q^2}{(2m+4)^2 - a} - \dots \end{aligned}$$

上式双方取倒数, 得

$$\begin{aligned} & (2m+2)^2 - a - \frac{q^2}{(2m+4)^2 - a} \\ & - \frac{q^2}{(2m+6)^2 - a} - \dots \\ & = - \frac{q^2}{a - (2m)^2} \\ & - \frac{q^2}{a - (2m-2)^2} - \dots \\ & - \frac{q^2}{a-4} - \frac{2q^2}{a} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{或 } & a - (2m+2)^2 - \frac{q^2}{a - (2m)^2} \\ & - \frac{q^2}{a - (2m-2)^2} - \dots - \frac{q^2}{a-4} \\ & - \frac{2q^2}{a} = - \frac{q^2}{(2m+4)^2 - a} \\ & - \frac{q^2}{(2m+6)^2 - a} - \dots \end{aligned}$$

因此 $n=m+1$ 时, (3-6) 式亦成立。证毕。

2. 若周期解的周期为 2π , 则 $\mu = i\nu = i\beta$, $\nu = \beta$ 必是奇数。

在 (*) 中令 $\nu=1$, $s=0$, 得

$$a - 1 - \frac{q^2}{a-9} - \frac{q^2}{a-25} - \dots$$

$$\begin{aligned} & = - \frac{q^2}{a-1} - \frac{q^2}{a-9} - \frac{q^2}{a-25} \\ & - \dots = \pm q \end{aligned}$$

由于前面的等式恰是 $\alpha = q^2/a$ 的形式, 故 $\alpha = \pm q$ 。

取正号, 得

$$a_1(q): \quad a = 1 + q - \frac{q^2}{9-a} - \frac{q^2}{25-a} - \dots \quad (3-8)$$

取负号, 得

$$b_1(q): \quad a = 1 - q - \frac{q^2}{9-a} - \frac{q^2}{25-a} - \dots \quad (3-9)$$

这是周期 2π 的周期解的本征值 (它们与 $f(\pi; a, q) = -1$ 等价) 计算公式, 对于任何奇数 ν 都成立, 因为若 $\nu = 2n+1$, 则在 (*) 中令 $s = -n$ 即得同一结果。以后分别用 $a_{2n+1}(q)$ 和 $b_{2n+1}(q)$ 表示由 (3-8) 式和 (3-9) 式定出的本征值, 满足条件 $a_{2n+1}(0) = b_{2n+1}(0) = (2n+1)^2$ 。

又, 由于 (3-9) 可以从 (3-8) 式把 q 换成 $-q$ 而得到, 故有

$$a_{2n+1}(q) = b_{2n+1}(-q) \quad (3-10)$$

由 (3-8)、(3-9) 也可以分别导出便于计算 $a_{2n+1}(q)$ 和 $b_{2n+1}(q)$ 的公式 ($n \geq 1$)

$$\begin{aligned} a_{2n+1}(q): & a - (2n+1)^2 - \frac{q^2}{a - (2n-1)^2} \\ & - \dots - \frac{q^2}{a-9} - \frac{q^2}{a-1-q} = \\ & - \frac{q^2}{(2n+3)^2 - a} \\ & - \frac{q^2}{(2n+5)^2 - a} - \dots \quad (3-11) \end{aligned}$$

$$b_{2n+1}(q): \quad a - (2n+1)^2 - \frac{q^2}{a - (2n-1)^2} - \dots$$

$$\frac{q^2}{a-9} - \frac{q^2}{a-1+q} = -\frac{q^2}{(2n+5)^2-a} - \dots \quad (3-12)$$

以上公式 (3-4) — (3-12) 都是在数值计算中重要的公式。

当 q 足够小时, 可从 (3-4) — (3-12) 式求出 $a(q)$ 依 q 的幂级数展开式, 有

$$\begin{aligned} a_0 &= -\frac{1}{2}q^2 + \frac{7}{128}q^4 - \frac{29}{2304}q^6 + \frac{68687}{18874368}q^8 + O(q^{10}), \\ b_1 &= 1 - q - \frac{1}{8}q^2 + \frac{1}{64}q^3 - \frac{1}{1536}q^4 - \frac{11}{36864}q^5 + \frac{49}{589824}q^6 \\ &\quad - \frac{55}{9437184}q^7 - \frac{83}{35389440}q^8 + O(q^9), \\ a_1 &= \text{在上式把 } q \text{ 换成 } -q, \\ b_2 &= 4 - \frac{1}{12}q^2 + \frac{5}{13824}q^4 - \frac{289}{79626240}q^6 + \frac{21391}{458647142400}q^8 + O(q^{10}), \\ a_2 &= 4 + \frac{5}{12}q^2 - \frac{763}{13824}q^4 + \frac{1002401}{79626240}q^6 - \frac{1669068401}{458647142400}q^8 + O(q^{10}), \\ b_3 &= 9 + \frac{1}{16}q^2 - \frac{1}{64}q^3 + \frac{13}{20480}q^4 + \frac{5}{16384}q^5 \\ &\quad - \frac{1961}{23592960}q^6 + \frac{609}{104857600}q^7 + O(q^8), \\ a_3 &= \text{在上式中把 } q \text{ 换成 } -q, \\ b_4 &= 16 + \frac{1}{30}q^2 - \frac{317}{86400}q^4 + \frac{10049}{2721600000}q^6 + O(q^8), \\ a_4 &= 16 + \frac{1}{30}q^2 + \frac{433}{864000}q^4 - \frac{5701}{2721600000}q^6 + O(q^8). \end{aligned} \quad (3-13)$$

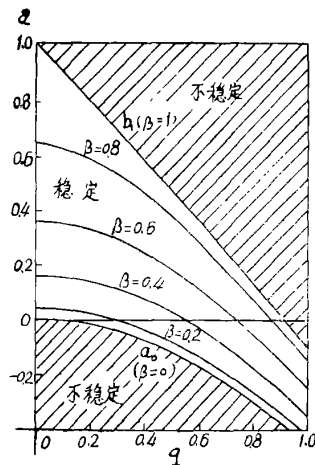


图2. 原点附近稳定区 ($q > 0$)

[1] 中指出, “具有大的 a 和 q 值的稳定区域相当于这样的离子运动, 即其振幅比初始位移大得多。一般说来, 这样大的振幅用于实际装置中未免过大。接近原点 (0, 0) 的稳定区域比较实用”。它的放大图见图 2。鉴于这个缘故, 我们只研究 (0, 0) 附近稳定区域的情形, 而对 $a-q$ 平面上稳定区域的讨论只做一般介绍。

图 2 所示的原点 (0, 0) 附近的稳定区域只研究了 $q \geq 0$ 的情形, 它是由 a 轴 ($q = 0$) 以及 $a_0(q)$ 和 $b_1(q)$ 两条曲线围成的, 当 $q \rightarrow +\infty$ 时, $a_0(q)$ 和 $b_1(q)$ 无限接近且趋于 $-\infty$ 。 $a_0(q)$ 和 $b_1(q)$ 的方程式由 (3-13)

给出。注意，当 q 很小时， $a_0(q) \approx -\frac{1}{2}q^2$ ， $b_1(q) \approx 1-q$ ，即前者近乎抛物线；后者近乎直线。在这个稳定区域中的所有 (a, q) 点对应的 μ 都取纯虚数 $i\beta$ 的形式，且 $0 < \beta < 1$ 。具有某一相同 β 值的 (a, q) 点组成这稳定区域中的一条曲线，称之为等 β 线。这些等 β 线方程可由 (*) 令 $v=\beta$ ， $s=0$ 得到，当 q 足够小时，可用近似公式 (2-46)、(2-47)。

图 2 中给出 $\beta=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 四条等 β 线，它们与 a 轴 ($q=0$) 的交点分别是 $a=0.04, 0.16, 0.36, 0.64$ 。

任一条等 β 线上的所有点 (a, q) 所对应的离子运动具有相同的周期。作为稳定的“极限”， $a_0(q)$ ， $b_1(q)$ 也是两条等 β 线，分别对应 $\beta=0$ ， $\beta=1$ ，但要注意，这两条等 β 线上的 (a, q) 点所对应的离子运动是不稳定的。

$$\text{稳定区域: } \begin{cases} q > 0: a_m(q) < a < b_{m+1}(q) \quad (m=0, 1, 2, \dots) \\ q = 0: 0 < a < \infty \\ q < 0: \begin{cases} a_{2n}(q) < a < a_{2n+1}(q) \\ b_{2n+1}(q) < a < b_{2n+2}(q) \end{cases} \quad (n=0, 1, 2, \dots) \end{cases}$$

$$\text{不稳定区域: } \begin{cases} q > 0: \begin{cases} a \leq a_0(q) \\ b_m(q) \leq a \leq a_m(q) \quad (m=1, 2, 3, \dots) \end{cases} \\ q = 0: a \leq 0 \\ q < 0: \begin{cases} a \leq a_0(q) \\ a_{2n-1}(q) \leq a \leq b_{2n-1}(q) \\ b_{2n}(q) \leq a \leq a_{2n}(q) \end{cases} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \end{cases}$$

利用本节的结果，我们来研究四极滤质器中离子运动的稳定区域问题。可以将方程 (1-18) 写为

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} + (a - 2q \cos 2\xi)x = 0 \quad (3-17)$$

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} - (a - 2q \cos 2\xi)y = 0 \quad (3-18)$$

$$\text{其中 } \xi = \frac{\omega t}{2}, \quad a = \frac{4eU}{mr_0^2\omega^2},$$

现在讨论 $q < 0$ 的情形。因为 $a_0(q) = a_0(-q)$ ， $b_1(-q) = a_1(q)$ ，这样，当 $q < 0$ 时，原点附近稳定区域由 a 轴 ($q=0$)，曲线 $a_0(q)$ ， $a_1(q)$ 围成，形状与 $q > 0$ 的稳定区域关于 a 轴对称。 $q < 0$ 稳定区内的等 β 线也与 $q > 0$ 时相应的等 β 线关于 a 轴对称。

对于整个 $a-q$ 平面的稳定区域有下面结论 (见图 3)：

$$a_\beta(-q) = a_{-\beta}(q) = a_\beta(q) \quad (\beta \neq \text{整数}) \quad (3-14)$$

$$\left. \begin{aligned} a_{2n}(-q) &= a_{2n}(q) \\ b_{2n+2}(-q) &= b_{2n+2}(q) \\ a_{2n+1}(-q) &= b_{2n+1}(q) \end{aligned} \right\} n = 0, 1, 2, \dots \quad (3-15)$$

$$\text{当 } q > 0: a_0 < b_1 < a_1 < b_2 < a_2 < b_3 < a_3 < \dots$$

$$\text{当 } q < 0: a_0 < a_1 < b_1 < b_2 < a_2 < a_3 < b_3 < \dots \quad (3-16)$$

$$q = \frac{2eV}{mr_0^2\omega^2}.$$

方程 (3-17) 与 (3-18) 的稳定区域可分别作出，但是如果重叠 x 向和 y 向的一维稳定区域图象，我们就得到四极滤质器的稳定图。如同前面强调过的那样，四极滤质器中应用的稳定区也是最接近原点的那个区域。这个区域关于 a 轴对称，并且 x 向稳定区与 y 向稳定区的差别只是对 q 轴互为镜像。它的放大图示于图 4。这里只取 $a \geq 0$ 的那一半区域，它

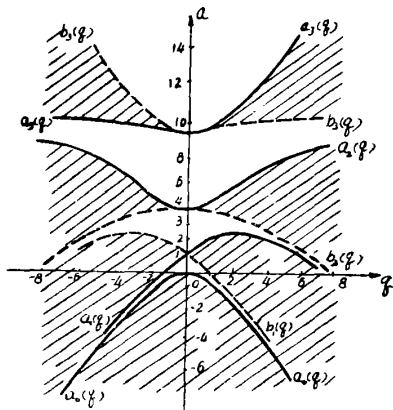


图 3.

说明：阴影区域是不稳定区域，其他是稳定区域。 a_m, b_{m+1} 当 $q \rightarrow +\infty$ 时，都无限接近地趋向 $-\infty$ ； a_m, a_{m+1} 以及 b_m, b_{m+1} 当 $q \rightarrow -\infty$ 时分别无限接近而趋向于 $-\infty$ 。

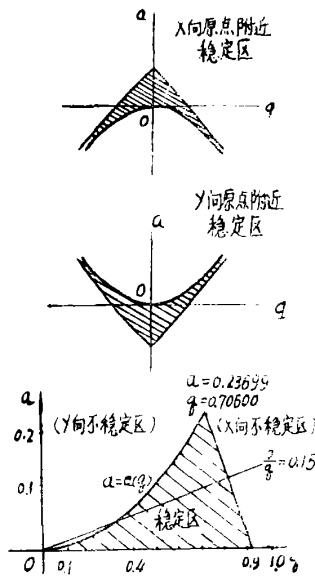


图4. 近原点放大的滤质器稳定图

由 q 轴 ($a = 0$)，曲线 $a = \frac{1}{2}q^2 - \frac{7}{128}q^4 + 0(q^6)$ (是一根等 β 线， $\beta_y = 0$) 与曲线 $b_1 = 1 - q - \frac{1}{8}q^2 + \frac{1}{64}q^3 - \frac{1}{1536}q^4 + 0(q^5)$ (也是一根等 β 线， $\beta_x = 1$) 围成的，通常称为“稳

定三角形”。三角形的顶点是前述两曲线的交点，坐标是 $(a, q) = (0.23699, 0.70600)$ 。

当 q 不大时， $a \approx \frac{1}{2}q^2$ ， $b_1 \approx 1 - q$ ，亦即“稳定三角形”的两腰是随 q 值增大 (由 0 升到 0.70600) 而基本上以抛物线形状上升到顶点，然后陡直下降达到 q 轴。

因 $\frac{a}{q} = \frac{2U}{V}$ ，如果固定 U, V 之比，在

稳定图上就可以得到斜率为 $-\frac{a}{q}$ 的直线，这种直线叫做质量扫描线。考虑一根与“稳定三角形”相交的扫描线，如图 4 所示，在此直线上

比 $\frac{U}{V}$ 是确定的，今选定某 U 值 (V 值也因之

而定)，不同质荷比 $\frac{e}{m}$ 的离子将按照它们

不同的 (a, q) 值沿该直线分布， $\frac{e}{m}$ 比较大的

离子对应的 a, q 值也较大，因此离原点比较远，反之，则离原点较近。改变 U, V 值并保持 $\frac{2U}{V}$ 等于前述扫描线的斜率，则每种离子将

依次进入“稳定三角形”，并通过该仪器。其

$\frac{e}{m}$ 大于能通过分析器的那种离子，对应的

(a, q) 点位于“稳定三角形”的左侧，此对 x 向来说是不稳定区，(虽然对 y 向来说可能是稳定的) 离子在 x 向具有不稳定轨道，将碰击

x 电极上或离开四极场。其 $\frac{e}{m}$ 小于具有稳定

轨道的那种离子，对应的 (a, q) 点位于“稳定三角形”的右侧，此 (a, q) 对 y 向来说是不稳定的，(虽然对 x 向来说是稳定的) 因此唯有

对应于 (a, q) 位于“稳定三角形”内部的 $\frac{e}{m}$

的离子在 x, y 两方向才是稳定的，能通过仪器。

在 $0 \leq \frac{a}{q} \leq \frac{0.23699}{0.70600} = 0.33568$ 范围内

改变 $\frac{a}{q}$ 的比值可以得到不同的质量扫描线。

$\frac{a}{q}$ 比的选择取决于所需的分辨本领。从理论

上说, 滤质器的最大分辨本领是当 $\frac{a}{q} =$

0.33568 或 $\frac{U}{V} = \frac{1}{2} \times 0.33568 = 0.168$ 时取得的, 此时分辨本领为无穷大, 而没有任何离子能通过滤质器, 但实际上是按所需的分辨本领与被分析质量的范围把电压比调节到略低于 0.168 的数值。

最后, 我们来解一个有实用价值的滤质器中离子运动方程:

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} + (0.233982 - 2 \times 0.704396 \cos 2\xi)x = 0 \quad (3-19)$$

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} - (0.233982 - 2 \times 0.704396 \cos 2\xi)y = 0 \quad (3-20)$$

$$\frac{d^2z}{d\xi^2} = 0 \quad (3-21)$$

初始条件是 $x(0) = y(0) = z(0) = 0$, $x'(0) = y'(0) = z'(0) = 1$

上面第三个方程满足 $z(0) = 0$, $z'(0) = 1$ 的特解是 $z = \xi = \frac{\omega t}{2}$ 。

现在来解前两个方程, $(a, q) = (\pm 0.233982, \pm 0.704396)$, [1] 指出 $\beta_x = \frac{19}{20}$, $\beta_y = \frac{1}{20}$, 容易看出此 (a, q) 位于“稳

定三角形”内的扫描线 $\frac{a}{q} = 0.33217$ 上, 且很靠近顶点, 因此 x 向, y 向轨道都是稳定的, 亦即离子的轨道是稳定的。

下表给出在台式计算机上计算程序以及结果:

$$D_{2s}C_{2s} - (C_{2s-2} + C_{2s+2}) = 0$$

$$D_{2s} = \frac{a - (\beta + 2s)^2}{q}, \quad s = 0, \pm 1,$$

$$\pm 2, \dots$$

表 I

x 向	$a = 0.233982, \beta = \frac{19}{20}$ $q = 0.704396$	$C_{2s-2} = D_{2s}C_{2s} - C_{2s+2}$ 令 $C_8 = 0$	结 果
$s = 3$	$D_6 = -68.240760$	$C_4 = D_6C_6 = -68.240760C_6$	$C_4 = 0.002421C_0$
$s = 2$	$D_4 = -34.452947$	$C_2 = D_4C_4 - C_6 = 2350.095288C_6$	$C_2 = -0.083380C_0$
$s = 1$	$D_2 = -12.022382$	$C_0 = D_2C_2 - C_4 = -28185.502529C_6$	$C_6 = -0.000035C_0$
$s = 0$	$D_0 = -0.949066$	$C_{2s+2} = D_{2s}C_{2s} - C_{2s-2}$ 令 $C_{-10} = 0$	
$s = -4$	$D_{-8} = -70.228278$	$C_{-6} = D_{-8}C_{-8} = -70.228278C_{-8}$	$C_{-6} = -0.001879C_0$
$s = -3$	$D_{-6} = -35.872603$	$C_{-4} = D_{-6}C_{-6} - C_{-8} = 2518.271136C_{-8}$	$C_{-4} = 0.0673879C_0$
$s = -2$	$D_{-4} = -12.874176$	$C_{-2} = D_{-4}C_{-4} - C_{-6} = -32350.437543C_{-8}$	$C_{-2} = -0.865685C_0$
$s = -1$	$D_{-2} = -1.232997$	$C_0 = D_{-2}C_{-2} - C_{-4} = 37369.721303C_{-8}$	$C_{-8} = 0.000027C_0$

$$|C_8| \leq |C_6| = 0.000035|C_0|,$$

$$|C_{-10}| \leq |C_{-8}| = 0.000027|C_0|。$$

结果验证可用公式: $D_0C_0 - (C_{-2} + C_2) = 0$ 。

代入后得: $-0.949066 - (-0.865685 - 0.083380) = -0.000001。$

$$|C_8| \leq |C_6| = 0.000130|C_0|,$$

$$|C_{-10}| \leq |C_{-8}| = 0.000002|C_0|。$$

结果验证可用公式: $D_0C_0 - (C_{-2} + C_2) = 0$
代入后得: $0.335723 - (0.175787 + 0.159705) = 0.000231。$

因此, 对 x 向轨道一般形式 (即方程 (3-17))

表 II

y 向	$a = -0.233982$ $q = -0.704396$ $\beta = \frac{1}{20}$	$D_{2s} = \frac{0.233982 + (2s + 0.05)^2}{0.704396}$, 令 $C_8 = 0$	结 果
$s = 3$	$D_6 = 52.295132$	$C_4 = D_6 C_6 = 52.295132 C_6$	$C_4 = 0.006767 C_0$
$s = 2$	$D_4 = 23.618081$	$C_2 = (D_4 D_6 - 1) C_6 = 1234.110663 C_6$	$C_2 = 0.159705 C_0$
$s = 1$	$D_2 = 6.298278$	$C_0 = D_2 C_2 - C_4 = 7220.476906 C_6$	$C_6 = 0.000130 C_0$
$s = 0$	$D_0 = 0.335723$	令 $C_{-10} = 0$	
$s = -4$	$D_{-8} = 90.057982$	$C_{-6} = D_{-8} C_{-8} = 90.057982 C_{-8}$	$C_{-6} = 0.000155 C_0$
$s = -3$	$D_{-6} = 50.591545$	$C_{-4} = (D_{-6} D_{-8} - 1) C_{-8} = 4555.172449 C_{-8}$	$C_{-4} = 0.007826 C_0$
$s = -2$	$D_{-4} = 22.482357$	$C_{-2} = D_{-4} C_{-4} - C_{-6} = 102320.955213 C_{-8}$	$C_{-2} = 0.175787 C_0$
$s = -1$	$D_{-2} = 5.730416$	$C_0 = D_{-2} C_{-2} - C_{-4} = 581786.466439 C_{-8}$	$C_{-8} = 0.000002 C_0$

的一般解) 为

$$x(\xi) = \alpha_I \sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} \cos(2s + 0.95)\xi + \alpha_{II} \sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} \sin(2s + 0.95)\xi \quad (3-22)$$

其中 α_I, α_{II} 为任意常数, 系数 C_{2s} 见表 I 结果。(注意: $C_{2s} = 0, s \geq 4, s \leq -5$)

满足初始条件 $x(0) = 0, x'(0) = 1$ 的特解为

$$x^*(\xi) = 0.700032 [\dots - 0.000027 \sin 7.05\xi + 0.001879 \sin 5.05\xi - 0.0673879 \sin 3.05\xi + 0.865685 \sin 1.05\xi + \sin 0.95\xi - 0.083380 \sin 2.95\xi + 0.002421 \sin 4.95\xi - 0.000035 \sin 6.95\xi + \dots] \quad (3-23)$$

对于 y 向轨道一般形式为:

$$y(\xi) = \alpha'_I \sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} \cos(2s + 0.05)\xi + \alpha'_{II} \sum_{s=-\infty}^{\infty} C_{2s} \sin(2s + 0.05)\xi \quad (3-24)$$

其中 α'_I, α'_{II} 为任意常数, 系数 C_{2s} 见表 I 结果。

满足初始条件 $y(0) = 0, y'(0) = 1$ 的特解为

$$y^*(\xi) = 32.307046 [\dots - 0.000002 \sin 7.95\xi - 0.000155 \sin 5.95\xi - 0.007826 \sin 3.95\xi - 0.175787 \sin 1.95\xi + \sin 0.05\xi + 0.159705 \sin 2.05\xi + 0.006767 \sin 4.05\xi + 0.000130 \sin 6.05\xi + \dots] \quad (3-25)$$

(3-23) 为在 xz 平面上的离子运动轨道;

(3-25) 为在 yz 平面上的离子运动轨道,

其图形可见 [1] 中图 9 (a)、(b)。由于两个方向 β 值有差异, 运动型式也就大不相同。产生这种差异的原因是由加在 x 电极上相对于 y 电极的直流电压 U 引起的。当射频电压 $V = 0$ 时, $q = 0$, 方程 (3-17) 变为

$$\frac{d^2 x}{d\xi^2} + ax = 0, (a > 0). \quad (3-26)$$

方程 (3-18) 变为

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} - ay = 0, (a > 0). \quad (3-27)$$

前者是简谐振动方程, 加上射频电压 V 后,

(3-26) 变为方程 (3-17), x 向轨道仍保持振荡运动通过中心 (z 轴) 的特性。但方程 (3-27) 具有不稳定的轨道, 因直流场在 y 向有散焦作用, 必须加足够强的射频电压以克服上述直流散焦效应, y 向轨道才变成具有振荡性质, 但以低得多的频率通过仪器中心。

对于单极质谱计与三维四极离子陷阱中的离子运动稳定区域问题,也可以同样讨论,这里我们不再赘述了。

参 考 资 料

- [1] P. H. Dawson and N. R. Whetten, Mass Spectroscopy Using RF Quadrupole Fields. (中译文见《国外分析仪器》1971年第四期,1972年第一期等)

- [2] N. W. Melachlan, Theory And Application of Mathieu Functions. 1947年.
[3] Meixner und Schäfke: Mathiesche Funktionen und Sphäroidfunktionen. 1954, § 1.8.
[4] K. Berkling, "Diplomarbeit", physik. Inst. Univ. Bonn, Germany, 1956.
[5] R. F. Lever, IBM J. Res. and Dev. 10, 26(1966)

我们是怎么将 CH_4 分析器用于合成氨生产的

开封化肥厂仪表车间分析组

72年我厂从北分厂购了七台 QGS-04 型红外线气体分析器,其中两台 0—20% 的 CH_4 分析器,我们准备装在 670 岗位分析合成循环气中的 CH_4 含量, QGS-04 型红外线气体分析器对气样的要求,其中有一条硫化氢及氨等腐蚀性杂质含量小于 0.01 克/标准立方米,而我们厂循环气中 NH_3 含量一般都在 2.5~4% 之间,远远超过了仪器所规定的指标。 NH_3 的超过一方面会对仪器产生腐蚀(当然由于合成循环气中水份含量只有 0.1 克/标准立方米以下,又经过仪器所配备的气样处理装置,对气样进行干燥处理,这种腐蚀作用是很小的)另一方面将会对仪器产生干扰,引起仪表的误差,影响仪表的精度。因为 QGS-04 型红外线 CH_4 分析器的滤波室内只允许有 CO 和 CO_2 , 用于消除 CO 和 CO_2 对仪器的干扰,对于来自 NH_3 的干扰,本仪器是无能为力的。(图一)

从图一的⑤ ⑤'可以看出,由于滤波室内只允许有 CO 和 CO_2 , 对于来自 NH_3 的干扰就无法排除。在合成氨循环气中却恰恰有 NH_3 , 没有 CO 和 CO_2 , 加之仪器本身所配备的气样处理装置只能过滤微量级的 NH_3 , 所以

不另外采取除 NH_3 的措施, QGS-04 型红外线 CH_4 分析器使用于合成系统就不适合。

怎样才能把气样中所含的 2.5~4% 的 NH_3 除掉呢? 我们遵照毛主席“一切真知来源于实践”的伟大教导,决心从实践中找答案。最先我们用硫酸洗氨的方法,经过硫酸洗涤后,气样中含 NH_3 量在 0.01% 左右是合乎仪器要求的。但是由于气样经过硫酸后会产生硫氨结晶 ($2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Q}$), 容量堵塞管道影响气样通过, (实验证明 500CC 的洗涤并以每分钟 0.5 升的流量通过气样 10 几个小时后,管道就堵塞了), 因此这种方法用于小量的暂时的洗气方法还可以,做为连续自动分析仪器的气样处理装置是不够理想的。

于是我们又利用 NH_3 溶解于水的特性,仿效水洗塔的方法做了一个水洗装置来除 NH_3 , 首先在一截长度为 500mm、直径 50mm 的玻璃管上方用橡皮塞封死,在橡皮塞上分别装上长度为 450mm、直径 10mm 的玻璃管做的气样进口,用直径 10mm、长 30mm 的玻璃管做为气样出口,用直径 10mm、长 50mm 做成喷头的玻璃管做为进水口。称为水洗器的内套(图二)