

ISSN 0253-2778

CODEN CKHPD7

中国科学技术大学学报

第 23 卷

第 4 期

JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY
OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Vol. 23

No. 4

4

1993

中国科学技术大学学报

第 23 卷 第 4 期 (总第 83 期)

目 次

- 类数为 1 的实二次域的 ζ -函数 陆洪文 张明尧 (369)
- 二维正态分布矩形区域概率质量的局部单调性 胡太忠 (375)
- 煤层瓦斯运动的非线性模型研究 王树禾 (382)
- 矩形域上 Bernstein-Bezier 多项式的正性和凸性条件 丁友东 冯玉瑜 (391)
- 一类非线性输入—输出映射的稳定性及 Volterra 级数映射的近似
..... 杨孝先 殷保群 吕碧湖 (398)
- 多普勒致冷与偏振梯度致冷的关系 卞宝祥 郭光灿 (404)
- 跳跃电导的一种逾渗模型 辛厚文 廖结楼 (410)
- CuO-La₂O₃/γ-Al₂O₃ 上 CO 和 NO 吸附的红外光谱研究 田杨超 伏羲路 林培琰 (414)
- 计算多个费曼图的不变振幅平方的 Mathematica 软件
..... 孙腊珍 李永华 马文淦 (421)
- 含水黑云母和角闪石中的氩扩散实验研究
..... 陈道公 贾命命 李彬贤 陆全明 谢鸿森 侯 渭 (424)
- 链结构对聚偏氟乙烯介电性质的影响 张兴元 古川猛夫 (431)
- 亚异丙基 D-核糖及其衍生物的合成和聚合反应
..... 吴承佩 李弘炜 潘才元 瓜生敏之 (436)
- Ar⁺ 离子注入对 Ge/GaAs(100) 异质结能带偏离影响的 XPS 研究
..... 徐世红 刘先明 朱警生 麻茂生 张裕恒 徐彭寿 许振嘉 (442)
- 具有四值离散态的复合神经网络及其电路实现
..... 吴耿锋 王宝翰 周佩玲 彭 虎 岳 刚 庄镇泉 (447)
- 关节水平的“共驱动”研究 卢 蓉 周炳和 倪小敏 刘 萍 杨洪宁 钱晓进 (453)

研 究 简 报

- 线型模型中几个有偏估计的改进 严利清 (460)
- 一个求实对称矩阵的全部特征值及特征向量的新方法 李百浩 蒋长锦 (465)
- Jacobi 尖点形式的一个注记 李云峰 (470)

复合天然裂缝性储层的压力动态研究.....	欧阳良彪(475)
用自适应滤波校正 ICP-AES 中的光谱背景干扰	沈兰荪 骆亚林(481)
一种多变量系统鲁棒稳定性分析方法.....	庞国仲(485)
Sm-PMBP 配合物红外和拉曼光谱的研究及其整合环结构的计算	刘清亮 李 辉(489)
4,4'-双苯偶氮基重氮氨基苯与铜的显色反应	朱玉瑞 陈 峻 江万权 金 谷(493)
木纹方向对木材着火性能的影响.....	王海晖 王清安(497)
Ag-β-Al ₂ O ₃ 分解电压和电解过程中电学行为的研究.....	杨建华 杨萍华 孟广耀(503)

JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Vol. 23 No. 4 (Sum No. 83)

CONTENTS

- On the Zeta Function of the Real Quadratic Fields With Class Number One
..... *Lu Hongwen, Zhang Mingyao*(369)
- Local Monotonicity of Probabilities of Rectangular Regions Under Bivariate Normal Distributions
..... *Hu Taizhong*(375)
- Study Nonlinear Model for Movement of Gas in Coal Seams *Wang Shuhe*(382)
- Positivity and Convexity Conditions for Bernstein-Bezier Polynomials Over Rectangles
..... *Ding Youdong, Feng Yuyu*(391)
- Stability and Approximation of Volterra Series Map for a Class of Non-Linear Input-Output Maps
..... *Yang Xiaoxian, Yin Baoqun, Lü Bihu*(398)
- Relationship Between Doppler Cooling and Polarization Gradient Cooling
..... *Bian Baoxiang, Guo Guangcan*(404)
- A Percolation Model About Hopping Conducting *Xin Houwen, Liao Jielou*(410)
- An Infrared Spectroscopic Study on CO and NO Adsorption on $\text{CuO-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
..... *Tian Yangchao, Fu Yilu, Lin Peiyan*(414)
- A Mathematica Program for Calculating Multiple Feynman Diagrams With Invariable Squared
Amplitudes *Sun Lazhen, Ji Yonghua, Ma Wengan*(421)
- Ar Diffusion Experiment for Water-Containing Biotite and Amphibole
..... *Chen Daogong, Jia Mingming, Li Binxian, Lu Quanming, Xie Hongsen, Hou Wei*(424)
- Effect of Chain Structure on the Dielectric Properties of Poly(vinylidene fluoride)
..... *Zhang Xingyuan, Takeo Furukawa*(431)
- Synthesis and Polymerization of 2,3-O-Isopropylidene-D-Ribose and Its Derivatives
..... *Wu Chengpei, Li Hongwei, Pan Caiyuan, Toshiyuki Uryu*(436)
- An XPS Study on the Effect of Ar^+ Implanting on Ge/GaAs(100) Heterojunction Band Offsets
..... *Xu Shihong, Liu Xianming, Zhu Jingsheng, Ma Maosheng,*
Zhang Yuheng, Xu Penshou, Xu Zhenjia(442)
- Complex Neural Network With Four Discrete Values and Its Hardware Implementation
..... *Wu Gengfeng, Wang Baohan, Zhou Peiling, Pen Hu, Yue Gang, Zhuang Zhenquan*, (447)

Research of "Common Drive" at Joint Level

..... Lu Rong, Zhou Binghe, Ni Xiaomin, Liu Ping, Yang Hongning, Qian Xiaojin(453)

Research Notes

An Improvement of Some Biased Estimation in a Linear Regressional Model

..... Yan Liqing(460)

A Method for Computing All Eigenvalues and Eigenvectors of Real Symmetric Matrix

..... Li Baihao, Jiang Changjin(465)

A Note on Jacobi Cusp Forms

Study on Pressure Variation Behavior in Composite Naturally-Fractured Reservoirs

..... Ouyang Liangbiao(475)

A New Way to Correct Background Interference in ICP-AES With Adaptive Filtering

..... Shen Lansun, Luo Yalin(481)

Robust Stability Analysis for Multivariable Systems

The IR and Raman Spectra of Sm Complex With PMBP and Structural Calculation of Its Chelate

Ring Liu Qingliang, Li Hui(489)

Spectrophotometric Determination of Trace Copper With 4,4'-Bis(phenylazo)diazoaminobenzene

..... Zhu Yurui, Chen Jun, Jiang Wanquan, Jin Gu(493)

Influence of Grain Direction on Ignition Behavior of Wood

..... Wang Haihui, Wang Qingan(497)

Study on the Decomposition Potential of Ag- β'' -Al₂O₃ and the Change of Its Electric

Behaviors After Electrolysis Yang Jianhua, Yang Pinghua, Meng Guangyao(503)

On the Zeta Function of the Real Quadratic Fields With Class Number One*

Lu Hongwen Zhang Mingyao

(Department of Mathematics)

Abstract In this paper it is proved that if a prime $p = 4n^2 + 1$ ($n \geq 1$, $2 \nmid n$) satisfies $h(p) = 1$, then, when $p > 10^{12}$, there exists $\sigma_0 \in (1 - 1.45p^{-\frac{1}{2}} \ln p, 1)$ such that

$$\zeta_K(\sigma_0) = 0$$

where $h(p)$ is the class number of $K = Q(\sqrt{p})$ and ζ_K is the zeta function of K .

Key words quadratic field, class number, zeta-function

AMS Classification(1991) 11R, 12D

1 Introduction and Result

Let Q be the field of all rational numbers and $p = 4n^2 + 1$ be a prime with $n \geq 2$. The class number $h(p)$ of the real quadratic fields $K = Q(\sqrt{p})$ is one if and only if $n^2 - t^2 + t$ are primes for all $2 \leq t \leq n$. This result was proved in [1]. In particular, if n is not a prime, then $h(p) > 1$. This result is due to Ankeny, Chowla and Hasse [2]. We don't know the exact number of the primes $p = 4n^2 + 1$ with $h(p) = 1$. However, by the famous Siegel's theorem, we do know that the number of such primes is finite. For $n = 1, 2, 3, 5, 7$ and 13 the following primes have been found: $p = 5, 17, 37, 101, 197$ and 677 . In virtue of Tatzuza [3], there exists at most one more prime. Chowla [4] conjectured that $h(p) > 1$ for $p = 4n^2 + 1$ and $n > 13$. This is still an open problem.

Let

$$\zeta_K(s) = \zeta(s)L(s, \chi)$$

be the zeta function of K , where ζ is Riemann zeta function and

$$L(s, \chi) = \sum_{n=1}^{\infty} \chi(n)n^{-s} \quad (\text{Res} = \sigma > 0)$$

is Dirichlet L -function, $\chi(m)$ is Legendre symbol mod p . In [5] it was proved that if $h(p) = 1$ with $p = 4n^2 + 1$ and $n \geq 3$, then the class number of the complex quadratic field $Q(\sqrt{-4p})$ is $h(-4p) = 2n + 4$ or $2n - 4$ according to $n \equiv 1$ or $3 \pmod{4}$. By this result and using the method of [6] we prove the following result.

Theorem Let $p=4n^2+1$ ($n \geq 3$) be a prime with $h(p)=1$. Then, when $p > 10^{12}$, there exists a real number $\sigma_0 \in (1-1.45p^{-\frac{1}{2}} \ln p, 1)$ such that

$$L(\sigma_0, \chi) = 0$$

and

$$\zeta_K(\sigma_0) = 0.$$

2 Proof of Result

Lemma 1 Riemann zeta function $\zeta(s)$ is a meromorphic function in whole s -plane. It has only one simple pole at $s=1$ with residue 1. Besides, for $\text{Res}=\sigma > 0$, we have

$$\left| \zeta(s) - \frac{1}{(s-1)} \right| \leq |s|/\sigma \quad (1)$$

For proof see [7] and Theorem 2 in § 14, Chap. 12 of [8].

Lemma 2 Let $d \neq 1$ be a discriminant and $\left(\frac{d}{m}\right)$ be Kronecker symbol. Then L -function

$$L_d(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{d}{n}\right) n^{-s} \quad (\text{Res} = \sigma > 0)$$

could be continued to an analytic function in whole s -plane. Besides, for $\text{Res}=\sigma > 0$ we have

$$|L_d(s)| < |ds|/\sigma \quad (2)$$

and

$$0 < L_d(1) < 2 + \ln |d| \quad (3)$$

(cf. Theorem 3 in § 14, Chap. 12 of [8].)

Lemma 3 Suppose that both d and d_1 are discriminants. Define

$$f(s) = \zeta(s) L_d(s) L_{d_1}(s) L_{dd_1}(s)$$

Then, for $\text{Res}=\sigma > 1$ we have

$$f(s) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n n^{-s}$$

where $a_1=1$ and $a_n \geq 0$ for $n \geq 2$.

(cf. § 15, Chap. 12 of [8].)

Lemma 4 Suppose that both d and d_1 are fundamental discriminants with $|d| > |d_1| > 1$. Thus dd_1 is also a discriminant. $f(s)$ is defined as in Lemma 3. Set

$$\rho = L_d(1) L_{d_1}(1) L_{dd_1}(1)$$

then, for $0.99 < a < 1$ we have

$$f(a) > \frac{1}{2} - 1.1087 \rho (1-\rho)^{-1} |dd_1|^{4(1-a)} \quad (4)$$

Proof Both $f(s)$ and $\rho(s-1)^{-1}$ are holomorphic in the domain $|s-2| < 1$. Thus we have the following expansions

$$f(s) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n (2-s)^n$$

$$\rho(s-1)^{-1} = \rho / (1 - (2-s)) = \rho \sum_{n=0}^{\infty} (2-s)^n$$

where $|2-s| < 1$, $b_0 = f(2)$ and

$$0 \leq b_m = (-1)^m f^{(m)}(2)/m! \quad (m \geq 1) \quad (5)$$

therefore

$$f(s) - \rho(s-1)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} (b_n - \rho)(2-s)^n \quad (6)$$

since $f(s) - \rho(s-1)^{-1}$ is holomorphic in whole s -plane, the expansion (6) still holds for $|s-2| < 2$.

From Lemmas 1 and 2 it follows that

$$\begin{aligned} |f(s)| &\leq \left| \zeta(s) - \frac{1}{s-1} \right| |L_s(s)L_{\chi_1}(s)L_{\chi_2}(s)| + \frac{1}{|s-1|} |L_s(s)L_{\chi_1}(s)L_{\chi_2}(s)| \\ &\leq (|s|\sigma^{-1} + |s-1|^{-1})(|s|\sigma^{-1})^2 |dd_1|^2 \quad (s \neq 1, \sigma > 0) \end{aligned} \quad (7)$$

Now we take $|s-2| = (2-\delta)/\xi$ with $\delta = 0.99$ and $\xi = e^{-0.5}$. Then the direct calculation shows

$$\frac{|s|}{\sigma} \leq 2/\sqrt{4 - \left(\frac{2-\delta}{\xi}\right)^2} < 1.8055 \quad (8)$$

$$|s-1|^{-1} \leq 1/\left(\frac{2-\delta}{\xi} - 1\right) < 1.5033 \quad (9)$$

thus we obtain

$$|f(s)| \leq 19.4744 |dd_1|^2 \quad (|s-2| = (2-\delta)/\xi) \quad (10)$$

by (2) we have

$$0 < \rho \leq |dd_1|^2 \quad (11)$$

from (9), (11) and (10) it follows that

$$|f(s) - \rho(s-1)^{-1}| \leq 21 |dd_1|^2 \quad (|s-2| = (2-\delta)/\xi) \quad (12)$$

which is still valid for $|s-2| \leq (2-\delta)/\xi$ by the maximum modulus principle.

By (6), (12) and the well-known Cauchy's inequality we are led to

$$|b_m - \rho| \leq 21 |dd_1|^2 \cdot (\xi/(2-\delta))^m \quad (m \geq 0) \quad (13)$$

hence, for $0 < \delta < a < 1$ and any integer $m_0 > 1$ we have

$$\begin{aligned} f(a) &= \rho(a-1)^{-1} + \sum_{n=0}^{m_0-1} (b_n - \rho)(2-a)^n + \sum_{n=m_0}^{\infty} (b_n - \rho)(2-a)^n \\ &\geq \rho(a-1)^{-1} + b_0 - \rho \sum_{n=0}^{m_0-1} (2-a)^n - 21 |dd_1|^2 \sum_{n=m_0}^{\infty} \left(\frac{\xi}{2-\delta}\right)^n (2-a)^n \\ &\geq \rho(a-1)^{-1} + 1 - \rho \frac{(2-a)^{m_0} - 1}{1-a} - 21 |dd_1|^2 \xi^{m_0}/(1-\xi) \\ &\geq 1 - \rho(2-a)^{m_0}/(1-a) - 54 |dd_1|^2 \xi^{m_0} \end{aligned} \quad (14)$$

take

$$m_0 = [\ln(108(dd_1)^2)/(-\ln \xi)] + 1$$

then

$$\begin{aligned} (2-a)^{m_0} &\leq (2-a)^{\ln(108(dd_1)^2)/(-\ln \xi) + 1} \\ &= (2-a)^{4 \ln |dd_1| + 1 + 2 \ln 108} \\ &\leq (1.01)^{1 + 2 \ln 108} \exp(4(1-a) \ln |dd_1|) \end{aligned}$$

$$< 1.1087 |dd_1|^{4(1-a)} \quad (15)$$

and

$$54 |dd_1|^2 \xi^m \leq 54 |dd_1|^2 \xi^{\ln(108(d_1)^2)/(-\ln \xi)} = \frac{1}{2} \quad (16)$$

combining (14), (15) and (16) we obtain

$$f(a) > \frac{1}{2} - 1.1087 \rho(1-a)^{-1} |dd_1|^{4(1-a)}$$

which is the desired result.

Lemma 5 Let $p=4n^2+1 > 10^{12}$ with $h(p)=1$. Then we have $L_4(d) \neq 0$ for

$$1 - 1.15(\ln |d|)^{-2} < \sigma < 1 \quad (17)$$

where $d = -4p$.

Proof By the well-known Pólya-Виноградов inequality

$$\left| \sum_{n=-M}^{M+N} \left(\frac{d}{m} \right) \right| < \sqrt{|d|} \ln |d| \quad (18)$$

we obtain that for $1 - (\ln |d|)^{-1} < \sigma < 1$ and $|d| > 4 \cdot 10^{12}$

$$\begin{aligned} |L_4(\sigma)| &= \left| \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{d}{m} \right) (\ln m) m^{-\sigma} \right| \\ &\leq \sum_{n=2}^{|d|-1} m^{-\sigma} \ln m + \sqrt{|d|} \ln |d| \cdot |d|^{-\sigma} \ln |d| \\ &\leq \frac{\ln 2}{2^\sigma} + \frac{\ln 3}{3^\sigma} + \int_3^{|d|} x^{-\sigma} \ln x dx + |d|^{\frac{1}{2}-\sigma} (\ln |d|)^2 \\ &\leq \frac{\ln 2}{2} \exp\left(\frac{\ln 2}{\ln |d|}\right) + \frac{\ln 3}{3} \exp\left(\frac{\ln 3}{\ln |d|}\right) \\ &\quad + \frac{e}{2} ((\ln |d|)^2 - (\ln 3)^2) + \frac{e}{\sqrt{|d|}} (\ln |d|)^2 \\ &< \frac{e}{2} (\ln |d|)^2 \end{aligned} \quad (19)$$

If there exists β with $1 - 1.15(\ln |d|)^{-2} < \beta < 1$ such that $L_4(\beta) = 0$, then

$$L_4(1) = L_4(1) - L_4(\beta) = (1 - \beta) L_4(\sigma)$$

where $\beta < \sigma < 1$. For $|d| = 4p > 4 \cdot 10^{12}$ we easily have

$$1 - (\ln |d|)^{-1} < 1 - 1.15(\ln |d|)^{-2}$$

thus we obtain

$$L_4(1) < (1.15)(\ln |d|)^{-2} \left(\frac{e}{2} \right) (\ln |d|)^2 < 1.564 \quad (20)$$

On the other hand by Dirichlet's class number formula we are led to

$$L_4(1) = \frac{\pi h(-4p)}{\sqrt{4p}} = \frac{\pi(n+2) \cdot (-1)^{(n-1)/2}}{\sqrt{p}} > \pi \frac{n-2}{2n} > 1.57 \quad (21)$$

since $n \geq \frac{1}{2} \cdot 10^6$. This contradiction leads to the conclusion.

The proof of Theorem.

By Dirichlet's class number formula and taking $d_1 = p$ and $d = -4$ respectively, we obtain

$$Lu_1(1) = \pi(n+2) \cdot (-1)^{(n-1)/2} / \sqrt{p} \quad (22)$$

$$L_4(1) = p^{-\frac{1}{2}} \ln(2n + \sqrt{p}) \quad (23)$$

$$L_{u_1}(1) = \pi/4 \quad (24)$$

therefore we have

$$\begin{aligned} 0 < \rho &= L_4(1)L_{u_1}(1)L_{u_1}(1) \\ &= \pi^2(n+2) \cdot (-1)^{(n-1)/2} \ln(2n + \sqrt{p}) / (4p) \\ &< \pi^2 \left(\frac{\sqrt{p}}{2} + 2 \right) \ln(2\sqrt{p}) / (4p) \end{aligned} \quad (25)$$

Set

$$a = 1 - 1.45p^{-\frac{1}{2}} \ln p > 0.99$$

in Lemma 4. We obtain

$$f(a) > \frac{1}{2} - \frac{1.1087p^{\frac{1}{2}}}{1.45 \ln p} \cdot \frac{\pi^2 \left(\frac{\sqrt{p}}{2} + 2 \right) \ln(2\sqrt{p})}{4p} (4p)^{\frac{1}{2} \ln p / \sqrt{p}} > \frac{1}{2} - 0.498 > 0$$

since $p > 10^{12}$.

On the other hand, by (6) and $\rho > 0$ we can readily see that

$$f(\sigma) < 0$$

provided $\sigma < 1$ and σ is close to 1. Thus there exists $\sigma_0 \in (a, 1)$ such that $f(\sigma_0) = 0$.

It is well-known that

$$\zeta(\sigma) \neq 0, \quad L_4(\sigma) \neq 0$$

for $\frac{1}{2} < \sigma < 1$. Besides, from Lemma 5 it follows that

$$Lu_1(\sigma) \neq 0$$

for $1 - 1.15(\ln |dd_1|)^{-2} < \sigma < 1$. Noticing that

$$1 - 1.15(\ln(4p))^{-2} < 1 - 1.45p^{-\frac{1}{2}} \ln p$$

for $p > 10^{12}$, therefore we obtain

$$Lu_1(\sigma) \neq 0$$

for $1 - 1.45p^{-\frac{1}{2}} \ln p < \sigma < 1$. This completes our proof.

References

- [1] Lu Hongwen(陆洪文), On the class-number of real quadratic fields, *Sci. Sinica, Special Issue (I) on Math.*, (1979), 118—130.
- [2] Ankeny N C, Chowla S & Hasse H, On the class number of the maximal real subfield of a cyclotomic field, *J. Reine Angew. Math.*, 217(1965), 217—220.
- [3] Tatzuza T, On a theorem of Siegel, *Japanese J. Math.*, 21(1951), 163—178.
- [4] Chowla S & Friedlander J, Class numbers and quadratic residues, *Glasgow Math. J.*, 17(1976), 47—52.
- [5] Lu Hongwen(陆洪文), Kronecker limit formula for real quadratic fields (I), *Sci. Sinica, Ser. A. Issue 8*,

- (1984), 698—712(in Chinese); Lu Hongwen(陆洪文) & Zhang Mingyao(张明尧), Kronecker limit formula for real quadratic fields (II), *Sci. in China, Ser. A*, 32(1989), 1409—1422.
- [6] Siegel C L, Über die Klassenzahl quadratischer Zahlkörper, *Acta Arith.*, 1(1935), 83—86.
- [7] Titchmarsh, E C, The Theory of the Riemann zeta function, 2nd edition, Clarendon Press, Oxford, 1986.
- [8] Hua Luogeng(华罗庚), An Introduction to Number Theory, Scientific Press, Beijing, 1957 (in Chinese).

类数为 1 的实二次域的 ζ -函数

陆洪文 张明尧

(数学系)

摘 要 本文证明了如下结论: 如果 $p=4n^2+1$ 是一个大于 10^{12} 的素数, $n>1, 2 \nmid n$, 它满足 $h(p)=1$, 这里 $h(p)$ 是实二次域 $K=Q(\sqrt{p})$ 的类数, 那么必存在一个 $\sigma_0 \in (1-1.45p^{-\frac{1}{2}} \ln p, 1)$, 使 $\zeta_K(\sigma_0)=0$, 这里 ζ_K 是二次域 K 的 ζ -函数.

关键词 二次域, 类数, ζ -函数

中图法分类号 O156.4

Local Monotonicity of Probabilities of Rectangular Regions Under Bivariate Normal Distributions*

Hu Taizhong

(Department of Mathematics)

Abstract Let $(X_1, X_2)' \sim N_2(0, \Sigma)$, where $\Sigma = \begin{pmatrix} 1 & \rho \\ \rho & 1 \end{pmatrix}$ and $|\rho| < 1$, the monotonicity of the probability of a rectangular region is given when the center of the region is shifted to special directions. We also present a class of rectangular region whose probability increases with absolute correlation coefficient $|\rho|$, $0 \leq |\rho| \leq \rho_0$, where $0 \leq \rho_0 \leq 1$ is fixed.

Key words local monotonicity, multinormal distribution, probability inequalities

AMS Classification(1981) 62E15

1 Introduction

Let $(X_1, X_2)' \sim N_2(0, \Sigma)$, where $\Sigma = \begin{pmatrix} 1 & \rho \\ \rho & 1 \end{pmatrix}$ and $|\rho| < 1$, and also let $g(x_1, x_2)$ be a probability density function (p. d. f.) of (X_1, X_2) . It is obvious that $g(x_1, x_2)$ is symmetric and unimodal (that is $g(kx_1, kx_2) \geq g(x_1, x_2)$, $0 \leq k \leq 1$), so Anderson's theorem implies that the probability of a rectangular region has a monotonicity property if the center of the region moves along a line which crosses the origin. However, in certain situations, one is concerned about whether such monotonicity property can be established when the region is shifted to certain other special directions. If the answer is affirmative, it allows us to compare the probabilities of certain two regions.

The relation between the correlation coefficient and the probability assignment by multinormal distribution to certain regions is important in several statistical problems. It has been under investigation by many authors^[1,2,3,4]. Bolviken and Joag-dev^[1] established an excellent result for a rectangular region whose center is at the origin, but little result for the general rectangular region can be found in the literature. This paper will present a class of rectangular region whose probability under bivariate normal variables increases with the absolute correlation coefficient $|\rho|$, $0 \leq |\rho| \leq \rho_0$, where $0 \leq \rho_0 < 1$ is fixed.

The two sections that follow are devoted respectively to local monotonicity property with respect

to mean vector and correlation coefficient.

2 Local Monotonicity With Respect to Mean Vector

Theorem 2.1 Let $(X_1, X_2)' \sim N_2(0, \Sigma)$, where $\Sigma = \begin{pmatrix} 1 & \rho \\ \rho & 1 \end{pmatrix}$ and $|\rho| < 1$, and suppose that $b_2 \geq \max(0, \rho b_1)$, or $b_2 \leq \min(0, \rho b_1)$

then for any constants $c_i > 0, i=1, 2$, we have

$$P_\rho[|X_1 - b_1| \leq c_1, |X_2 - (1 + \delta)b_2| \leq c_2]$$

decreasing in $\delta, \delta \geq 0$.

Proof Without loss of generality (Wlg) we may assume that $b_2 \geq 0, \rho \in [0, 1)$, and hence we have to show

$$\frac{\partial}{\partial b_2} P(b_1, b_2, \rho) \leq 0 \quad (2.1)$$

where

$$P(b_1, b_2, \rho) = P_\rho[|X_i - b_i| \leq c_i, i=1, 2]$$

Let W_1 and W_2 be independent and identically distributed (i. i. d.) $N(0, 1)$ variables with p. d. f. $f(\cdot)$, then

$$P(b_1, b_2, \rho) = P_\rho[-c_1 + b_1 \leq W_1 \leq c_1 + b_1, b_2 - c_2 \leq \rho W_1 + \sqrt{1 - \rho^2} W_2 \leq b_2 + c_2]$$

$$= \int_{b_1 - c_1}^{b_1 + c_1} f(\omega_1) \int_{\frac{b_2 - c_2 - \rho\omega_1}{\sqrt{1 - \rho^2}}}^{\frac{b_2 + c_2 - \rho\omega_1}{\sqrt{1 - \rho^2}}} f(\omega_2) d\omega_2 d\omega_1$$

so we have

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial b_2} &= k \int_{b_1 - c_1}^{b_1 + c_1} f(\omega) \left[\exp\left(-\frac{(b_2 + c_2 - \rho\omega)^2}{2(1 - \rho^2)}\right) - \exp\left(-\frac{(b_2 - c_2 - \rho\omega)^2}{2(1 - \rho^2)}\right) \right] d\omega \\ &= -k \int_{b_1 - c_1}^{b_1 + c_1} f(\omega) \exp\left(-\frac{(b_2 - \rho\omega)^2}{2(1 - \rho^2)}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(b_2 - \rho\omega)^{2n+1}}{(2n+1)!} d\omega \end{aligned} \quad (2.2)$$

where $k \equiv k(b_1, b_2, \rho) > 0$ may denote a different number in a different place.

If $b_2 \geq (b_1 + c_1)\rho$, then the sum in (2.2) is nonnegative for any $\omega \in [b_1 - c_1, b_1 + c_1]$, and hence (2.1) is true for this subcase; and if $b_1 \rho \leq b_2 < (b_1 + c_1)\rho$, then

$$\frac{\partial P}{\partial b_2} = -k \int_{b_2 - \rho(b_1 + c_1)}^{b_2 - \rho(b_1 - c_1)} f\left(\frac{b_2 - \omega}{\rho}\right) \exp\left(-\frac{\omega^2}{2(1 - \rho^2)}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\omega^{2n+1}}{(2n+1)!} d\omega \quad (2.3)$$

$$= -k \left(\int_{b_2 - \rho(b_1 + c_1)}^{\rho(b_1 + c_1) - b_2} + \int_{\rho_1 - (b_2 - \rho_1)}^{(b_2 - \rho_1) + \rho_1} \right) f\left(\frac{b_2 - \omega}{\rho}\right) \exp\left(-\frac{\omega^2}{2(1 - \rho^2)}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\omega^{2n+1}}{(2n+1)!} d\omega$$

$$\leq -k \int_{b_2 - \rho(b_1 + c_1)}^{\rho(b_1 + c_1) - b_2} f\left(\frac{b_2 - \omega}{\rho}\right) \exp\left(-\frac{\omega^2}{2(1 - \rho^2)}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\omega^{2n+1}}{(2n+1)!} d\omega$$

$$= k \int_0^{\rho(b_1 + c_1) - b_2} \exp\left(-\frac{\omega^2}{2(1 - \rho^2)}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\omega^{2n+1}}{(2n+1)!}$$

$$\cdot \left[\exp\left(-\frac{(b_2 + \omega)^2}{2\rho^2}\right) - \exp\left(-\frac{(b_2 - \omega)^2}{2\rho^2}\right) \right] d\omega$$

$$\leq 0$$

so that (2.1) follows, we thus complete the proof.

Theorem 2.2 Let (X_1, X_2) be defined in Theorem 2.1 and $c_1 > 0, c_2 > 0, b_1, b_2, b'_2$ be real constants. If $b'_2 < b_2 \leq \rho b_1 - |\rho|c_1$, then

$$P_\rho[|X_1 - b_1| \leq c_1, |X_2 - b'_2| \leq c_2] \leq P_\rho[|X_1 - b_1| \leq c_1, |X_2 - b_2| \leq c_2]$$

Proof Wlg, we may assume $\rho \geq 0$. It suffices to show that (2.1) holds. Noting that $b_2 \leq \rho(b_1 - c_1)$ implies the integrand on the right hand side of (2.3) is nonpositive, inequality (2.1) follows immediately, and thus complete the proof.

Theorem 2.2 Let (X_1, X_2) be defined in Theorem 2.1 and $c_1 > 0, c_2 > 0, b_1, b_2, b'_2$ be real constants. If $b'_2 < b_2 \leq \rho b_1 - |\rho|c_1$, then

$$P_\rho[|X_1 - b_1| \leq c_1, |X_2 - b'_2| \leq c_2] \leq P_\rho[|X_1 - b_1| \leq c_1, |X_2 - b_2| \leq c_2]$$

Proof Wlg, we may assume $\rho \geq 0$. It suffices to show that (2.1) holds. Noting that $b_2 \leq \rho(b_1 - c_1)$ implies the integrand on the right hand side of (2.3) is nonpositive, inequality (2.1) follows immediately, and thus complete the proof.

Theorem 2.3 Let (X_1, X_2) be defined in Theorem 2.1, and suppose that $0 \leq b_2 \leq \rho b_1$ or $\rho b_1 \leq b_2 \leq 0$, then for any $c_1 > 0, i = 1, 2$

$$P_\rho[|X_1 - b_1| > c_1, |X_2 - \delta b_2| > c_2]$$

is increasing in $\delta, \delta \in [0, 1]$.

Proof Wlg, assume that $\rho > 0, 0 < b_2 \leq \rho b_1$. It suffices to show

$$\frac{\partial}{\partial b_2} Q(b_1, b_2, \rho) \geq 0 \quad (2.4)$$

where

$$Q(b_1, b_2, \rho) = P_\rho[|X_j - b_j| > c_j, j = 1, 2]$$

Indeed, let $W_1, W_2 \sim N(0, 1)$ be i. i. d. and $f(\cdot)$ be p. d. f. of W_1 , then

$$(X_1, X_2) \stackrel{d}{=} (W_1, \rho W_1 + \sqrt{1 - \rho^2} W_2)$$

so we get

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial b_2} &= k \int_{(-\infty, b_1 - c_1) \cup (b_1 + c_1, \infty)} f(\omega) \exp\left(-\frac{(b_2 - \rho\omega)^2}{2(1 - \rho^2)}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(b_2 - \rho\omega)^{2n+1}}{(2n+1)!} d\omega \\ &= k \left(\int_{-\infty}^{b_2 - \rho b_1 - \rho c_1} + \int_{b_2 - \rho(b_1 + c_1)}^{\infty} \right) \exp\left(-\frac{y^2}{2(1 - \rho^2)}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{y^{2n+1}}{(2n+1)!} f\left(\frac{b_2 - y}{\rho}\right) dy \\ &= k \int_{\rho(b_1 + c_1) - b_2}^{\infty} \exp\left(-\frac{y^2}{2(1 - \rho^2)}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{y^{2n+1}}{(2n+1)!} \\ &\quad \cdot \left[\exp\left(-\frac{(b_2 - y)^2}{2\rho^2}\right) - \exp\left(-\frac{(b_2 + y)^2}{2\rho^2}\right) \right] dy \\ &\quad + k \int_{b_2 - \rho b_1 + \rho c_1}^{\rho b_1 - b_2 + \rho c_1} \exp\left(-\frac{y^2}{2(1 - \rho^2)}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{y^{2n+1}}{(2n+1)!} f\left(\frac{b_2 - y}{\rho}\right) dy \\ &\geq k \int_{b_2 - \rho b_1 + \rho c_1}^{\rho b_1 - b_2 + \rho c_1} \exp\left(-\frac{y^2}{2(1 - \rho^2)}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{y^{2n+1}}{(2n+1)!} f\left(\frac{b_2 - y}{\rho}\right) dy \\ &\geq 0 \end{aligned}$$

where $k=k(b_1, b_2, \rho) > 0$.

Inequality (2.4) follows, and thus completes the proof of the theorem.

Remark (1) Similar results of the above three theorems can be established for component b_1 because of symmetry of (X_1, X_2) .

(2) It should be emphasized here that as b_2 increases or decreases beyond certain values, the conditions in the above three theorems may break down so that the statements there should be interpreted as the local monotonicity property.

In order to give some corollaries of Theorem 2.1 about comparison of probabilities between two rectangular regions under the same underlying distribution, we define the following two sets and recall Anderson's theorem.

$$\Omega_1(\rho) \equiv \{(x, y) : \rho xy \leq 0, \forall x, y \in \mathcal{R}\} \quad (2.5)$$

$$\Omega_2(\rho) \equiv \{(x, y) : x \geq \rho xy \text{ and } y \geq \rho x \text{ (or } x \leq \rho y \text{ and } y \leq \rho x), \forall x, y \in \mathcal{R}\} \quad (2.6)$$

Lemma 2.1^[5] Suppose f is a density on $\mathcal{R}^n$ such that $f(x) = f(-x)$ and $\{x | f(x) \geq v\}$ is a convex set for each $v > 0$. If E is a convex symmetric set and $\theta \in \mathcal{R}^n$, then

$$g(u) = \int_{\mathcal{R}} f(x - u\theta) dx, u \in \mathcal{R}$$

satisfies $g(u) = g(-u)$ and g is decreasing on $[0, \infty)$.

Corollary 2.1 Suppose that $(\mu_1^{(i)}, \mu_2^{(i)}) \in \Omega_1(\rho), i=1, 2$. If $|\mu_1^{(1)}| \geq |\mu_1^{(2)}|, i=1, 2$, then

$$P_\rho[|X_j - \mu_j^{(1)}| \leq c_j, j=1, 2] \leq P_\rho[|X_j - \mu_j^{(2)}| \leq c_j, j=1, 2] \quad (2.7)$$

holds for any constants $c_j > 0, j=1, 2$.

Proof Using Theorem 2.1, the proof is straightforward, and hence omitted.

Corollary 2.2 Suppose that $(\mu_1^{(2)}, \mu_2^{(2)}) \in \Omega_2(\rho)$, and $\mu_1^{(1)}, \mu_2^{(2)} \geq 0, i=1, 2$. If $|\mu_1^{(1)}| \geq \mu_1^{(2)}, i=1, 2$, then (2.7) holds for any constants $c_j > 0, j=1, 2$.

Proof Wlog, assume that $\rho > 0$ and $(\mu_1^{(2)}, \mu_2^{(2)}) \in \Omega_2(\rho), i=1, 2$, and set

$$\alpha = \frac{\mu_2^{(2)} \mu_1^{(1)}}{\mu_1^{(2)}}, \quad \beta = \frac{\mu_1^{(2)} \mu_2^{(1)}}{\mu_2^{(2)}}$$

if $\frac{\mu_2^{(1)}}{\mu_1^{(1)}} \geq \frac{\mu_2^{(2)}}{\mu_1^{(2)}}$, then by Lemma 2.1

$$P[|X_j - \mu_j^{(2)}| \leq c_j, j=1, 2] \geq P_\rho[|X_1 - \mu_1^{(1)}| \leq c_1, |X_2 - \alpha| \leq c_2] \quad (2.8)$$

noting that $(\mu_1^{(1)}, \alpha) \in \Omega_2(\rho)$, by Theorem 2.1 we get

$$P[|X_j - \mu_j^{(1)}| \leq c_j, j=1, 2] \leq P_\rho[|X_1 - \mu_1^{(1)}| \leq c_1, |X_2 - \alpha| \leq c_2] \quad (2.9)$$

and hence combining (2.8) and (2.9) yield (2.7).

If $\frac{\mu_2^{(1)}}{\mu_1^{(1)}} < \frac{\mu_2^{(2)}}{\mu_1^{(2)}}$, then we also have (2.8) and (2.9) by replacing $(\mu_1^{(1)}, \alpha)$ in (2.8) and (2.9)

with $(\beta, \mu_2^{(1)})$, and hence (2.7) is true.

For the trivial case $(\mu_1^{(2)}, \mu_2^{(2)}) = (0, 0)$ and $\mu_1^{(1)}, \mu_2^{(1)} > 0$, there exists $(\mu_1^{(3)}, \mu_2^{(3)}) \neq (0, 0)$ such that $(\mu_1^{(3)}, \mu_2^{(3)}) \in \Omega_2(\rho)$, and $\mu_i^{(1)} \geq \mu_i^{(3)}, i=1, 2$. so inequality (2.7) follows from the above proof of the nontrivial case and Lemma 2.1, and thus completes the proof.

3 Local Monotonicity With Respect to Correlation Coefficient

In this section we will give some sets of rectangular region whose probability under bivariate normal variables increases with correlation coefficient ρ , $0 \leq \rho \leq \rho_0 < 1$, where $0 < \rho_0 < 1$ are fixed. Similar results can be established for $-\rho_0 \leq \rho \leq 0$ by sign transformation. First we give a lemma.

Lemma 3.1^[6] Let $X \sim N_*(\beta, \Sigma)$, $\beta = (b_1, b_2, \dots, b_n) \in \mathcal{R}^n$, $\Sigma = (\sigma_{ij})$. Suppose that $b_i \geq 0, i = 1, \dots, n$ (or $b_i \leq 0, i = 1, \dots, n$), and that there exist a signature matrix D such that $D\Sigma^{-1}D$ is an M-matrix (i. e. all the off-diagonal elements are nonpositive). Then

$$P[|X_i| \leq c_i, i = 1, \dots, n]$$

is nondecreasing in $|\sigma_{ij}|, 1 \leq i \neq j \leq n$, for every $c = (c_1, c_2, \dots, c_n)$.

Theorem 3.1 Let (X_1, X_2) and $\Omega_2(\rho)$ be defined in Theorem 2.1 and (2.6), respectively, and suppose that $0 \leq \rho_1 < \rho_2 < 1$ and $(\mu_1, \mu_2) \in \Omega_2(\rho_2)$. Then for any $c_j > 0, j = 1, 2$

$$P_{\rho_1}[|X_i - \mu_i| \leq c_i, i = 1, 2] \leq P_{\rho_2}[|X_i - \mu_i| \leq c_i, i = 1, 2] \quad (3.1)$$

Proof Set

$$\beta_1 = \frac{\mu_1 - \rho_1 \mu_2}{1 - \rho_1^2}, \quad \beta_2 = \frac{\mu_2 - \rho_1 \mu_1}{1 - \rho_1^2}$$

and

$$\mu'_1 = \beta_1 + \rho_2 \beta_2, \quad \mu'_2 = \rho_2 \beta_1 + \beta_2$$

first noting that if $(\mu_1, \mu_2) \in \Omega_2(\rho_1)$, then $\beta_i \geq 0, i = 1, 2$ (or $\beta_i \leq 0, i = 1, 2$), and the fact that $\Omega_2(\rho_2) \subset \Omega_2(\rho_1)$, we get

$$\beta_i \geq 0, i = 1, 2 \text{ (or } \beta_i \leq 0, i = 1, 2)$$

by Lemma 3.1 we have

$$P_{\rho_1}[|X_i - \mu_i| \leq c_i, i = 1, 2] \leq P_{\rho_2}[|X_i - \mu'_i| \leq c_i, i = 1, 2] \quad (3.2)$$

Moreover, by Corollary 2.2

$$P_{\rho_2}[|X_i - \mu_i| \leq c_i, i = 1, 2] \geq P_{\rho_2}[|X_i - \mu'_i| \leq c_i, i = 1, 2] \quad (3.3)$$

from (3.2) and (3.3), inequality (3.1) follows, and thus completes the proof.

As ρ becomes larger, $\Omega_2(\rho)$ will turn smaller, however $(\mu, \mu) \in \Omega_2(\rho)$ for any $\mu \in \mathcal{R}$ and $0 \leq \rho < 1$, so we get the following interesting result.

Corollary 3.1 Let (X_1, X_2) be defined in Theorem 2.1 and $0 \leq \rho_1 < \rho_2 < 1$, then for any $c_j > 0, j = 1, 2$

$$P_{\rho_1}[|X_i - \mu_i| \leq c_i, i = 1, 2] \leq P_{\rho_2}[|X_i - \mu_i| \leq c_i, i = 1, 2]$$

The result of Corollary 3.1 can be generalized to multivariate exchangeable normal variables.

Theorem 3.2 Let $(X_1, X_2, \dots, X_n) \sim N_*(0, \Sigma)$, $\Sigma = (\sigma_{ij})$ where $\sigma_{ij} = \rho, \sigma_{ii} = 1$ for all $i \neq j$ and $0 < \rho < 1$, then for any $\mu \in \mathcal{R}, c_i \geq 0, i = 1, \dots, n$

$$P_\rho[|X_i - \mu| \leq c_i, i = 1, 2, \dots, n]$$

is increasing in ρ on $[0, 1)$.

Proof First compute the inverse matrix of Σ

$$\Sigma^{-1} = (\tau_{ij})$$

where

$$\tau_{ij} = \begin{cases} \frac{[1 + (n-2)\rho]}{\delta_n(\rho)}, & \text{for } i \neq j \\ -\frac{\rho}{\delta_n(\rho)}, & \text{for } i = j \end{cases}$$

and

$$\delta_n(\rho) = (1 - \rho)[1 + (n-1)\rho] > 0$$

then Σ^{-1} is an M-matrix, so that by Lemma 3.1 we get for any $0 \leq \rho_1 < \rho_2 < 1$ and any $a \in \mathcal{R}$, $c_i \geq 0, i=1, 2, \dots, n$.

$$\begin{aligned} P_{\rho_1}[|X_i - (1 + (n-1)\rho_1)a| \leq c_i, i=1, \dots, n] \\ \leq P_{\rho_2}[|X_i - (1 + (n-1)\rho_2)a| \leq c_i, i=1, \dots, n] \end{aligned} \quad (3.5)$$

by Lemma 2.1

$$\begin{aligned} P_{\rho_2}[|X_i - (1 + (n-1)\rho_2)a| \leq c_i, i=1, \dots, n] \\ \leq P_{\rho_2}[|X_i - (1 + (n-1)\rho_1)a| \leq c_i, i=1, \dots, n] \end{aligned} \quad (3.6)$$

from which and (3.5) we establish the result of the theorem.

Corollary 3.2 Let $(X_1, \dots, X_n)$ be defined in Theorem 3.2, then for any $a \in \mathcal{R}$ and $c_i \geq 0, i=1, \dots, n$.

$$P_\rho[|X_i - a| \leq c_i, i=1, \dots, n] \geq \prod_{i=1}^n P[|X_i - a| \leq c_i]$$

Remark (1) If $c_1 = c_2 = \dots = c_n$, then the result of Corollary 3.2 is a special case of Sidak's result (see [7]). His result is for any exchangeable multivariate random variables instead of just the multinormal variables, and for any measurable subset $B \in \mathcal{R}_n$ instead of just intervals, i. e.

$$P[X_i \in B, i=1, 2, \dots, n] \geq [P(X_1 \in B)]^n$$

(2) Let $0 \leq \rho_1 < \rho_2 < 1$ be fixed, "to find any region (additional to those rectangular regions found in Theorem 3.1 and Corollary 3.1 and those found in [2]) whose probability increases with ρ , $\rho_1 \leq \rho \leq \rho_2$ " is still an open problem.

References

- [1] Bolviken E and Joag-dev K, *Scand. J. Statist.*, 9 (1982), 171-174.
- [2] Dharmadikari S W and Joag-dev K, *Inequalities in Statistics and Probability*. IMS Lecture Notes Monograph Series, 5 (1984), 156-164.
- [3] Sidak Z, *Ann. Math. Statist.*, 39 (1968), 1425-1434.
- [4] Slepián D, *Bell System Tech. J.*, 41 (1962), 463-501.
- [5] Anderson T W, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 6 (1955), 170-176.
- [6] Hu T Z, *J. of USTC*, 22 (1992), No. 3, 265-270.
- [7] Sidak Z, *Appl. Math.*, 18 (1973), 110-118.

二维正态分布矩形区域概率质量的局部单调性

胡太忠

(数学系)

摘 要 研究了二维正态分布矩形区域概率质量当矩形区域中心沿某特定方向平移时的局部单调性. 同时给出了一簇矩形区域, 其中任一矩形区域的概率质量对正态分布相关系数的绝对值具有局部单调性.

关键词 局部单调性, 多维正态分布, 概率不等式

中图法分类号 O212.4

煤层瓦斯运动的非线性模型研究

王 树 禾

(数学系)

摘 要 本文讨论煤层瓦斯运动的非线性数学模型

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} \left(p \frac{\partial p}{\partial x} \right) = \frac{\alpha}{2k} p^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial p}{\partial t}, & 0 < x < l, 0 < t \leq T \\ p(0, t) = \psi(t), & 0 \leq t \leq T \\ p(x, 0) = \varphi(x), & 0 \leq x \leq l \\ \frac{\partial p(l, t)}{\partial x} = 0, & 0 \leq t \leq T \end{cases}$$

解决了这个方程是否退化以及由 $x=l$ 处的边条件给先验估计造成的困难,证明了存在唯一解 $u(x, t) \in C^{2,1}(D) \cap C(\bar{D})$.

关键词 拟线性抛物型方程,退化,先验估计,切片法

中图法分类号 O175.26

AMS Classification(1991) 35K55

1 问题的提出

煤矿采掘当中一个十分关心的问题是煤层中的瓦斯运动状况. 瓦斯含量足够大时,即可引起矿井爆炸的恶性事故. 所以必须随时对煤层中瓦斯的压力分布进行测算,以便采取相应的通风或钻孔排放等措施. 在一定条件下,煤层中瓦斯的压强 $p(x, t)$ 满足下列拟线性抛物型方程的边值问题:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(p \frac{\partial p}{\partial x} \right) = \frac{\alpha}{2k} p^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial p}{\partial t}, \quad 0 < x < l, 0 < t \leq T \quad (1)$$

$$p(0, t) = p_0, \quad 0 \leq t \leq T \quad (2)$$

$$p(x, 0) = p_1, \quad 0 \leq x \leq l \quad (3)$$

$$\frac{\partial p(l, t)}{\partial x} = 0, \quad 0 \leq t \leq T \quad (4)$$

其中 α 与 k 是正的常数.

迄今研究煤层瓦斯运动的文献当中,为了回避数学上的困难,都是把方程(1)用线性方程来顶替进行讨论. 为了与实际符合得更好,本文对方程(1)进行讨论,且把左侧与下底的边条

件一般化,即研究下面的定解问题:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} \left(p \frac{\partial p}{\partial x} \right) = \frac{\alpha}{2k} p^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial p}{\partial t}, & 0 < x < 1, 0 < t \leq T \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} p(0, t) = \phi(t), & 0 \leq t \leq T \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} p(x, 0) = \varphi(x), & 0 \leq x \leq 1 \end{cases} \quad (7)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial p(1, t)}{\partial x} = 0, & 0 \leq t \leq T \end{cases} \quad (8)$$

(5)–(8)的一个明显特点是如果 $p(x, t) = 0$ 会引起方程退化,同时 $p_x(1, t) = 0$ 给解的先验估计带来麻烦. 我们证明(5)–(8)的解(如果有的话)有正下界,从而证明了(5)–(8)不会退化,用常微分方程的极大值原理简化了先验估计,解决了 $x=1$ 处估计的困难,切片法给出求解的叠代法.

2. 切片方程及其解的存在性

令 $u(x, t) = p^2(x, t)$, 则方程(5)变成 $u_{xx} = \frac{\alpha}{2k} u^{-\frac{3}{4}} u_t$, (5)–(8)变成

$$\begin{cases} u_t = \left(\frac{2K}{\alpha} u^{\frac{3}{4}} \right) u_{xx}, & 0 < x < 1, 0 < t \leq T \end{cases} \quad (9)$$

$$\begin{cases} u(0, t) = \phi_1(t), & 0 \leq t \leq T \end{cases} \quad (10)$$

$$\begin{cases} u(x, 0) = \varphi_1(x), & 0 \leq x \leq 1 \end{cases} \quad (11)$$

$$\begin{cases} u_x(1, t) = 0, & 0 \leq t \leq T \end{cases} \quad (12)$$

其中 $\phi_1(t) = \phi^2(t)$, $\varphi_1(x) = \varphi^2(x)$, 我们不妨设 $\phi_1(0) = \varphi_1(0)$, 不然用[1]中方法处理.

令 $n=1, 2, \dots, \left[\frac{T}{h} \right]$, 把 $[0, T]$ 用分点 $t_n = nh$ 分割成 h 的若干小区间, 取 $u_0(x) = \varphi_1(x)$, 构造下面递推的切片方程的边值问题:

$$\begin{cases} u_n''(x) = \frac{\alpha}{2k} u_n^{-\frac{3}{4}} \frac{u_n - u_{n-1}}{h}, & x \in (0, 1) \end{cases} \quad (13)$$

$$\begin{cases} u_n(0) = \phi_1(t_n) \end{cases} \quad (14)$$

$$\begin{cases} u_n'(1) = 0 \end{cases} \quad (15)$$

引理 1 若 $\phi_1(t) \geq b_0 > 0$, $\varphi_1(x) \geq b_0 > 0$, 则(13)–(15)的解 $u_n(x) \geq b_0 > 0$, $n=0, 1, 2, \dots$.

证 令 $n=1$, 则

$$\begin{cases} u_1''(x) = \frac{\alpha}{2k} \varphi_1^{-\frac{3}{4}}(x) \frac{u_1(x) - \varphi_1(x)}{h} \\ u_1(0) = \phi_1(t_1) \\ u_1'(1) = 0 \end{cases}$$

若 $u_1(x)$ 在 $[0, 1]$ 上是常数, 引理 1 自然成立; 若 $u_1(x)$ 在 $[0, 1]$ 上不是常数, 令 $\tilde{u}_1(x) = u_1(x) - b_0$, 则

$$\tilde{u}_1''(x) - \frac{\alpha}{2kh} \varphi_1^{-\frac{3}{4}}(x) \tilde{u}_1(x) = \frac{\alpha}{2kh} \varphi_1^{-\frac{3}{4}}(x) (b_0 - \varphi_1(x)) \leq 0$$

由常微分方程极值原理, (这里 $\tilde{u}_1'(1) = 0$), $\tilde{u}_1(x)$ 不在 $x=1$ 处取非正最小值, 于是 $\tilde{u}_1(x)$ 无非正最小值, $\tilde{u}_1(x) > 0$, $u_1(x) \geq b_0 > 0$.

假设对于 $n=k$, 已有 $u_k(x) \geq b_0$, 往证 $u_{k+1}(x) \geq b_0$, 与上面相似地, 令 $\tilde{u}_{k+1}(x) = u_{k+1}(x) - b_0$, 则 $\tilde{u}_{k+1}'' - \frac{\alpha}{2kh} \tilde{u}_{k+1}^{-\frac{3}{4}}(x) = \frac{\alpha}{2kh} u_k(x) (b_0 - u_k(x)) \leq 0$, 由极值原理得 $\tilde{u}_{k+1}(x) > 0, u_{k+1}(x) \geq b_0 > 0$. 由数学归纳法, 引理 1 成立, 证毕.

引理 1 告知 (13) 中的 $u_{n-1}^{-\frac{3}{4}}(x)$ 无零分母与负数开 4 次方之嫌.

引理 2 若 $\varphi_1(x) \in C^2([0, 1])$, 则 (13) - (15) 的解存在, 且解 $u_n(x) \in C^4([0, 1]), (n \geq 1); u_n(x) \in C^6([0, 1]), (n \geq 2)$.

证 用 Leray-Schauder 不动点定理来证明引理 2.

取 Banach 空间 $E = C^2([0, 1]), u \in E$ 时, 赋范

$$\|u\|_E = \max_{x \in [0, 1]} |u(x)| + \max_{x \in [0, 1]} |u'(x)| + \max_{x \in [0, 1]} |u''(x)|$$

定义算子 $T_k: E \rightarrow E$:

$$\begin{cases} z_n''(x) = k_1 \left(\frac{\alpha}{2k} u_{n-1}^{-\frac{3}{4}}(x) \right) \frac{u_n(x) - u_{n-1}(x)}{h}, k_1 \in [0, 1] \\ z_n(0) = \phi_1(t_n) \\ z_n'(1) = 0 \end{cases}$$

$z_0(x) = \varphi_1(x)$, 我们视 $u_{n-1}(x) \geq b_0 > 0$ 为已知, $\forall u_n(x) \in E$, 可得

$$z_n(x) = \frac{k_1 \alpha}{2k} \int_0^x d\eta \int_0^\eta u_{n-1}^{-\frac{3}{4}}(\xi) \frac{u_n(\xi) - u_{n-1}(\xi)}{h} d\xi + c_1 x + c_2 \quad (16)$$

$$c_2 = \phi_1(t_n)$$

$$c_1 = -\frac{k_1 \alpha}{2k} \int_0^1 u_{n-1}^{-\frac{3}{4}}(\xi) \frac{u_n(\xi) - u_{n-1}(\xi)}{h} d\xi$$

(i) T_k 是连续算子, 且在 E 的有界集上对 k 连续.

取 $\{u_n^{(i)}(x)\} \subset E$, 在 E 中 $\lim_{i \rightarrow \infty} u_n^{(i)}(x) = u_n(x)$, 由 (16) 知在 E 中 $\lim_{i \rightarrow \infty} z_n^{(i)}(x) = z_n(x)$, 其中 $z_n^{(i)}(x) = T_k u_n^{(i)}$, 即 T_k 是 E 上的连续算子; 若 L 是 E 中的有界集, 则 $T_k L \subset C^4([0, 1])$, 且显然 $T_k L$ 是 $C^4([0, 1])$ 中的有界集, 故它是 $C^2([0, 1])$ 中的列紧集, 即 T_k 是全连续算子. 在 E 的有界集上, T_k 对 k 的连续性是明显的.

(ii) 取 $k=0$, 则 $T_0 u_n \equiv \alpha x + \beta, \beta = \phi_1(t_n), \alpha = 0$.

(iii) $T_k u_n(x) = u_n(x)$ 有解时, 解 $u_n(x)$ 在 E 中对 k 一致有界.

这一结论的证明与下节的先验估计相似, 此处从略.

至此 Leray-Schauder 不动点定理条件具备, 故当 $k=1$ 时, $T_1 u_n = u_n$ 有解, 即 (13) - (15) 有解. 由 T_k 的定义, 显然 $u_n(x) \in C^4([0, 1]), n \geq 1; u_n(x) \in C^6([0, 1]), n \geq 2$, 证毕.

3 切片方程边值问题的先验估计

引理 3 若 $\varphi_1(x) b_0 > 0, \phi_1(t) \geq b_0 > 0, \varphi_1(x) \in C^2([0, 1]), \phi_1(t) \in C^1([0, T])$, 则 (13) - (15) 的解有先验估计

$$|u_n(x)| \leq M_0, x \in [0, 1]$$

其中 M_0 与 n 无关.

证 取 $\alpha > 0$, 令 $u_n(x) = w_n(x) e^{\alpha x}$, 则 $w_n(x)$ 满足

$$e^{-\alpha} \frac{w_n(x) - w_{n-1}(x)}{h} = \frac{2k}{\alpha} (w_{n-1}(x) e^{\alpha} - 1)^{\frac{3}{4}} w_n'(x) - \alpha e^{-\alpha} w_n(x) \quad (17)$$

其中 $0 < \theta < 1$, 取 $0 < h \ll 1$, 使 $e^{-\alpha h} \geq \frac{1}{2}$, 若 $w_n(x)$ 在 D 内取正最大值 M , 则在极值点上有 $w_n'(x) \leq 0$, $\frac{w_n(x) - w_{n-1}(x)}{h} \geq 0$, 又 $w_{n-1}(x) > 0$, 于是 $0 \leq -\alpha \frac{1}{2} M$, 这是不可能的.

若 $w_n(x)$ 在 $x=1$ 处取正最大 M , 则 $\frac{w_n(1) - w_{n-1}(1)}{h} \geq 0$, 由引理 2, $w_n'(1)$ 存在, 由于 $w_n'(1) = 0$. 故 $w_n'(1) \leq 0$, 由 (17) 得 $0 \leq -\alpha e^{-\alpha} M < 0$, 矛盾. 故 $w_n(x)$ 的正最大只能在 $x=0$ 或 $t=0$ 处取得, 于是

$$\begin{aligned} |w_n(x)| &\leq \max\{|w_n(0)|, |w_0(x)|\} \\ &= \max\{e^{-\alpha} \phi_1(t_n), \phi_1(x)\} \end{aligned}$$

故 $|u_n(x)| \leq M_0$, M_0 与 n 无关, 证毕.

引理 4 若 $\phi_1(x) \geq b_0 > 0$, $\phi_1(t) \geq b_0 > 0$, $\phi_1(x) \in C^2([0, T])$, $\phi_1(t) \in C^1([0, 1])$, 则 (13) - (15) 的解有先验估计 $|u_n(x)| \leq M_1$, $x \in [0, 1]$, M_1 与 n 无关.

证 先对边界上的 u_n 进行估计, 只需估计 $x=0$ 处的 $u_n'(0)$, 为此令 $w_n(x) = u_n(x) + 2M_0 e^{1-\frac{x}{\beta}} - \phi_1(t_n)$, 其中 $x \in [0, \beta]$, $0 < \beta \ll 1$ 待定, 于是得

$$\begin{aligned} \frac{w_n(x) - w_{n-1}(x) + \phi_1(t_n) - \phi_1(t_{n-1})}{h} &= \frac{2k}{\alpha} [w_{n-1}(x) - 2M_0 e^{1-\frac{x}{\beta}} + \phi_1(t_{n-1})]^{\frac{3}{4}} \\ &\quad \cdot \left(w_n'(x) - 2 \frac{M_0}{\beta^2} e^{1-\frac{x}{\beta}} \right) \end{aligned}$$

若 $w_n(x)$ 在 $\bar{D}_1 = \{0 \leq x \leq \beta, 0 \leq t \leq T\}$ 的内点取最大值, 则在极值点

$$w_n'(x) \leq 0, \frac{w_n(x) - w_{n-1}(x)}{h} \geq 0$$

$$0 \leq -2 \frac{\alpha_0 M_0}{\beta^2} + \max_{t_n \in [0, T]} |\phi_1'(t_n)|$$

其中 $0 < \alpha_0 \leq \frac{2k}{\alpha} u_{n-1}(x)^{\frac{3}{4}}$, 当 $0 < \beta \ll 1$ 时, 这是不可能的.

$$t=0 \text{ 时, } w_0(x) = u_0(x) + 2M_0 e^{1-\frac{x}{\beta}} - \phi_1(0)$$

$$w_0'(x) = \phi_1'(x) - \frac{2M_0}{\beta} e^{1-\frac{x}{\beta}} \leq 0, (0 < \beta \ll 1)$$

故 $w_0(x) \leq w_0(0)$, 而 $w_n(0) = 2M_0 e$, $w_n(\beta) \leq 2M_0 e$, 故 $w_n'(0) \leq 0$, 即得

$$u_n'(0) \leq \frac{2M_0 e}{\beta}$$

用辅助函数 $u_n(x) - 2M_0 e^{1-\frac{x}{\beta}} - \phi_1(t_n)$ 可得 $u_n'(0) \geq -\frac{2M_0 e}{\beta}$, 于是 $|u_n'(0)| \leq \frac{2M_0 e}{\beta}$, 在 D 的边界上, $|u_n| \leq M_1$.

为完成 $u_n(x)$ 在 $\bar{D}$ 上的估计, 令 $u_n(x) = \phi(v_n(x))$, 这是

$$\phi(v_n) = -2M_0 + 3eM_0 \int_0^{v_n} e^{-s} ds \quad (m > 0)$$

记 $a_n = \frac{2k}{\alpha} u_{n-1}^{\frac{3}{4}}(x)$, $a_n \geq a_0 > 0$, 于是方程 (13) 变为

$$\frac{\varphi(v_n) - \varphi(v_{n-1})}{h\varphi'(v_n)} = a_n \left[v_n'(x) + \frac{\varphi''(v_n)}{\varphi'(v_n)} (v_n')^2 \right]$$

令 $p_n(x) = v_n'(x)$, $\varphi_n = \varphi(v_n)$, $\varphi_{n-1} = \varphi(v_{n-1})$, 把上面方程对 x 求导一次, 再乘以 $p_n(x)$ 得

$$\begin{aligned} & \frac{\varphi_n' p_n^2 - \varphi_{n-1}' p_{n-1}}{h\varphi'(v_n)} - \frac{\varphi_n' p_n^2}{(\varphi'(v_n))^2} - \frac{\varphi_n - \varphi_{n-1}}{h} \\ &= p_n \frac{p_n - p_{n-1}}{h} \frac{\varphi_{n-1}'}{\varphi_n'} + \frac{p_n^2}{\varphi_n' h} \int_{v_{n-1}}^{v_n} \varphi'(s) \left[\frac{\varphi''(s)}{\varphi'(s)} - \frac{\varphi''_n}{\varphi'_n} \right] ds \end{aligned}$$

若 $p_n^2(x)$ 在 D 内取最大值, 则在极值点 $(p_n^2)' = 0$, $(p_n^2)' \leq 0$. $p_n \frac{p_n - p_{n-1}}{h} \geq 0$, $0 \leq a_n p_n' (-m(m-1) \cdot$

$v_n^{m-2}) + m v_n^{m-1} 3e M_0 e^{-v_n^2} |p_{n-1} p_n^2| \frac{3}{4} \frac{2k}{\alpha} \frac{1}{u_{n-1}^{1/4}}$. $m \gg 1$ 时, 若 $|p_n|$ 的最大值在内点取且 $M \neq 0$, 则产生

矛盾, 所以 $|p_n|$ 的最大值只能在边界上取, 又 $p_n = \frac{u_n'(x)}{\varphi'(v_n)}$, 而 $\varphi'(v_n)$ 有正下界, 则边界上 $|u_n'(x)| \leq M_1$, 在 $\bar{D}$ 上有 $|u_n'(x)| \leq M_1$, M_1 与 n 无关, 证毕.

引理 5 若 $\varphi_1(x) \geq b_0 > 0$, $\psi_1(t) \geq b_0 > 0$, $\varphi_1(x) \in C^2([0, 1])$, $\psi_1(t) \in C^1([0, T])$, 则 (13) - (15) 的解有先验估计 $|u''_n(x)| \leq M_2$, $x \in [0, 1]$, M_2 与 n 无关.

证

$$|u''_0(x)| \leq \max_{x \in [0, 1]} |\varphi''_1(x)| \leq M_2$$

$$|u''_n(0)| \leq \frac{\alpha}{2k} \frac{1}{b_0^{3/4}} \max_{t \in [0, T]} |\psi'_1(t)| \leq M_2$$

把 (13) 对 x 求导一次得

$$p''_n(x) = \frac{\alpha}{2k} u_{n-1}^{-\frac{3}{4}}(x) \frac{p_n(x) - p_{n-1}(x)}{h} = \frac{3\alpha}{8k} u_{n-1}^{-\frac{7}{4}}(x) u'_{n-1}(x) \frac{u_n(x) - u_{n-1}(x)}{h} \quad (18)$$

其中 $p_n(x) = u'_n(x)$, 且 $p_1(1) = 0$. (18) 式中的 $\frac{u_n - u_{n-1}(x)}{h}$ 用 $p_n \frac{2k}{\alpha} \cdot u_{n-1}^{\frac{3}{4}}$ 代入, 用引理 4 的方法可以估计出 $|u''_n(1)| = |p'_n(1)| \leq M_2$. 再用引理 4 中的非线性变换方法可以得到 $\bar{D}$ 上 $|u''_n(x)| \leq M_2$, M_2 与 n 无关, 证毕.

引理 6 (13) - (15) 的解在 $\{\delta \leq x \leq 1, t_1 + \delta \leq t \leq T\}$ 上有先验估计 $|u''_n(x)| \leq M_3$, M_3 与 n 无关, 其中 δ 与 t_1 是任意小的正常数.

证 用 Bernstein 内估计方法证明引理 6.

令 $r_n(x) = u''_n(x)$, (18) 对 x 微分一次得

$$\frac{r_n - r_{n-1}}{h} = a_n r''_n(x) + b_n(u_{n-1}(x), u'_{n-1}(x)) r'_n + c_n(u_{n-1}(x), u'_{n-1}(x), u''_{n-1}(x)) r_n \quad (19)$$

其中 a_n, b_n, c_n 是可微函数.

下面证明不等式

$$|r'_n(x)| h^{\frac{1}{2}} \leq K_1 \quad (n \geq 1) \quad (20)$$

在 $\bar{D}$ 上成立, 其中 K_1 与 h 无关.

令 $N_1 = \max_{x \in [0, 1]} |r'_1(x)|$, $N_2 = \max_{x \in [0, 1]} |r''_n(x)|$, 由 (19) 知 $N_2 \leq K \left(\frac{1}{h} + N_1 + 1 \right)$; 由著名不等式 $(b > a > 0): [u(x)]_0 \leq K \{ [u]_0^{\frac{1}{b}} [u]_0^{\frac{1}{a}} + [u]_0 \}$, 得

$$N_1 \leq K(N_2^{\frac{1}{2}} + 1) \quad (21)$$

把 $N_2 \leq K \left(\frac{1}{h} + N_1 + 1 \right)$ 代入 (21) 得

$$N_1 \leq K_1(h^{-\frac{1}{2}} + 1)$$

两边乘以 $h^{\frac{1}{2}}$ 得

$$N_1 h^{\frac{1}{2}} \leq K_1$$

即(20)成立.

当 $n \geq 2$ 时,把(19)对 x 微分一次,令 $z_n(x) = r'_n(x)$,得

$$\frac{z_n(x) - z_{n-1}(x)}{h} = a_n z''_n(x) + \left(\frac{Da_n}{Dx} + D_n \right) z'_n(x) + \left(\frac{Db_n}{Dx} + c_n \right) z_n + \frac{Dc_n}{Dx} r_n$$

任取 $T > t_1 > 0$,只要 $h \leq t_1$,就可以找到 $n_1 \in N$,使得 $t_{n_1} \leq t_1, n_1 \geq 1$,在 $\bar{D}_1 = \{0 \leq x \leq 1, t_{n_1} \leq t \leq T\}$ 上,令

$$w_n(x) = (t_n - t_{n_1})R^2(x)z_n^2(x) + Kr_n^2(x) \quad (22)$$

$$R(x) = x(1-x), K > 0 \text{ 待定}$$

又令

$$L_n w_n = a_n w''_n + b_n w'_n - \frac{w_n - w_{n-1}}{h},$$

则

$$L_n(\varphi_n(x)\psi_n(x)) = \varphi_n L_n \psi_n + \psi_n L_n \varphi_n + h \frac{\varphi_n - \varphi_{n-1}}{h} \frac{\psi_n - \psi_{n-1}}{h} + 2a_n \varphi'_n \psi'_n \quad (23)$$

于是

$$\begin{aligned} L_n w_n &\geq (t_n - t_{n_1})R^2(x) \left\{ -\frac{1}{a_n} \left(\frac{Da_n}{Dx} \right)^2 z_n^2 - 2 \left(\frac{Db_n}{Dx} + c_n \right) z_n - 2z_n r_n \frac{Dc_n}{Dx} \right\} + \\ &z_n^2 L_n [(t_n - t_{n_1})R^2(x)] + R^2(x)(z_n^2 - z_{n-1}^2) - 16a_n(t_n - t_{n_1})(R')^2 z_n^2 + K(2a_n z_n^2 - 2r_n^2 c_n) \end{aligned} \quad (24)$$

若 $w_n(x)$ 在 D_1 内点取最大值,且 $n \geq n_1 + 2$,则

$$\frac{t_n - t_{n-1}}{t_{n-1} - t_{n_1}} \leq 2, w_n \geq w_{n-1} \geq (t_{n-1} - t_{n_1})R^2(x)z_{n-1}^2 \quad (25)$$

$$L_n w_n \leq 0 \quad (26)$$

令 $W_0 = 2KM_1^2$,若 $w_n \geq W_0$,由于 $Kr_n^2 \leq \frac{1}{2}W_0$,得

$$(t_n - t_{n_1})R^2(x)z_n^2(x) = w_n - Kr_n^2 \geq \frac{1}{2}w_n \quad (27)$$

由(25)、(27)得 $z_{n-1}^2 \leq 2 \frac{t_n - t_{n_1}}{t_{n-1} - t_{n_1}} z_n^2 \leq 4z_n^2$,代入(24)得

$$\begin{aligned} L_n w_n &\geq z_n^2 \left[2a_n K - \frac{1}{a_n} \left(\frac{Da_n}{Dx} \right)^2 (t_n - t_{n_1})R^2 - 2 \left[\frac{Db_n}{Dx} + c_n \right] (t_n - t_{n_1})R^2 \right. \\ &\quad \left. + L_n [(t_n - t_{n_1})R^2(x)] - 3R^2 - 16a_n(t_n - t_{n_1})(R')^2 \right] \\ &\quad - 2(t_n - t_{n_1})R^2 z_n \frac{Dc_n}{Dx} r_n - 2Kr_n^2 c_n \end{aligned}$$

取 $K \gg 1$,存在 $z_0 > 0$,当 $|z_n| > z_0$ 时,右端为正,但前面已证得 $L_n w_n \leq 0$,矛盾,故知 $|z_n| \leq z_0, w_n \leq Tz_0^2 + KM_1^2$,综合 $w_n \geq W_0$ 与 $w_n < W_0$ 两种情形得

$$w_n \leq Tz_0^2 + 2KM_1^2$$

若 $w_n(x)$ 在 $x=0$ 或 $x=1$ 或 $n=n_1$ 时取最大值,则

$$w_n \leq KM_1^2$$

若 w_n 在 $n=n_1+1$ 时取最大值, 由 (20) 知

$$w_n(x) \leq K_1^2 + KM_1^2$$

总之, $w_n \leq W_0$, W_0 与 n 无关, 于是

$$|z_n| \leq \left[\frac{W_0}{(t_n - t_{n-1})R^2(x)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

故在 $\{\delta \leq x \leq 1, t_1 + \delta \leq t_n \leq T\}$ 上,

$$|u''_n(x)| \leq M_3$$

M_3 与 n 无关, 证毕.

由引理 5, 引理 6 及方程 (13) 得

$$\text{在 } \{0 \leq x \leq 1, 0 \leq t_n \leq T\} \text{ 上, } \left| \frac{u_n(x) - u_{n-1}(x)}{h} \right| \leq M'_2;$$

$$\text{在 } \{\delta \leq x \leq 1, t_1 + \delta \leq t \leq T\} \text{ 上, } \left| \frac{u'_n(x) - u'_{n-1}(x)}{h} \right| \leq M'_3, M_2 \text{ 与 } M'_3 \text{ 皆和 } n \text{ 无关.}$$

4 瓦斯运动方程的存在唯一性

定理 $\psi_1(t) \geq b_0 > 0, \varphi_1(x) \geq b_0 > 0, \psi_1(t) \in C^1([0, T]), \varphi_1(x) \in C^2([0, 1])$, 且满足符合条件

$$\psi_1(0) = \varphi_1(0), \psi'_1(0) = \frac{2k}{\alpha} \varphi_1^{\frac{1}{2}}(0) \varphi''_1(0)$$

则定解问题 (9) - (12) 有唯一解 $u(x, t) \in C^{2,1}(D) \cap C(\bar{D})$, 且 $u_n \in C(\bar{D})$, 其中 $\bar{D} = \{0 \leq x \leq 1, 0 \leq t \leq T\}$.

证 令 $h_k = \frac{1}{2^k}, k=1, 2, \dots$, 对每个 k 值, 把 $u_n(x)$ 线性拓展成 $\bar{D}$ 上的二元函数

$$u^k(x, t) = \left(\frac{t}{h_k} - n + 1 \right) u_n(x) + \left(n - \frac{t}{h_k} \right) u_{n-1}(x), t \in [t_{n-1}, t_n]$$

于是 $u^k(x, t) \in C(\bar{D})$, $u^k(x, t)$ 对 k 一致有界, 又 $u^k(x, t)$ 的对 x 的各级微商是 $u_n(x)$ 的各级微商的线性拓展, 由引理 3 至引理 6, u^k, u^k_x, u^k_{xx} 在 $\bar{D}$ 上对 k 一致有界, $u^k(x, t)$ 对 t Lipschitz 连续, $u^k_x(x, t)$ 对 t 满足指数为 $\frac{1}{2}$ 的 Hölder 条件; 在 D 内任一闭矩形上, u^k_{xx} 对 k 一致有界, u^k_x 对 t Lipschitz 连续, u^k_{xx} 对 t 满足 $\frac{1}{2}$ Hölder 条件, Lipschitz 系数与 Hölder 系数均与 k 无关. 事实上

设 $\Delta t = t - t' \leq \left(\frac{1}{2} \right)^2$, 则 $x + \sqrt{\Delta t}$ 与 $x - \sqrt{\Delta t}$ 必有一个在 $[0, 1]$ 内, 不妨设 $x + \sqrt{\Delta t} \in [0, 1]$,

于是

$$u^k(x + \sqrt{\Delta t}, t) = u^k(x, t) + \sqrt{\Delta t} u^k_x(x, t) + \int_x^{x+\sqrt{\Delta t}} (x + \sqrt{\Delta t} - \xi) u^k_{xx}(\xi, t) d\xi$$

于是

$$|u^k_x(x, t) - u^k_x(x, t')| \leq K |t - t'|^{\frac{1}{2}}$$

K 与 k 无关, 即在 $\bar{D}$ 上 u^k_x 对 t $\frac{1}{2}$ Hölder 连续, 且 Hölder 系数与 k 无关, 同理可证在 $\bar{D}$ 的内闭子矩形上, u^k_{xx} 对 t $\frac{1}{2}$ Hölder 连续; 其它结论是显然的.

利用 Arzela 引理知 $\{u^k\}$ 与 $\{u_x^k\}$ 在 $(\bar{D})$ 中紧致; 对于 D 中的每个矩形 $\bar{D}_1$, $\{u_{xx}^k(x, t)\}$ 是 $C(\bar{D}_1)$ 中的紧致集; 取 $\{u^k\}$ 的一个子序列, 为书写方便, 仍记这个子序列为 $\{u^k\}$, 使得此子列 $\{u^k\}$ 与其导数列 $\{u_x^k\}$ 在 $\bar{D}$ 上分别一致收敛到 $u(x, t)$ 与 $u_x(x, t)$, 考虑 $\bar{D}_1 \subset \bar{D}_2 \subset \dots \subset \bar{D}_i \subset \dots \subset D$, 使, $\bigcup_{i=1}^{\infty} \bar{D}_i = D$; 对每个 $\bar{D}_i$, $\{u^k\}$ 的子列 (仍写成 $\{u^k\}$), $\{u_{xx}^k\}$ 在 $\bar{D}_i$ 上一致收敛到 u_{xx} ; 用对角线子列法可得 $\{u^k\}$ 的一个子列, 使 $\{u_{xx}^k\}$ 在 D 内任一闭子矩形上一致收敛到 u_{xx} .

对 $q_k(x) = \frac{u_k(x) - u_{k-1}(x)}{h}$ 亦做相同的线性拓展, 得到二元函数 $q^k(x, t)$, 由方程 (13) 及 $\{u^k\}$, $\{u_x^k\}$, $\{u_{xx}^k\}$ 的一致收敛性, 知 $\{q^k(x, t)\}$ 的相应子列亦在 D 内任闭子矩形上一致收敛, 设其极限函数是 $q(x, t)$. 下面我们证明 $u_t = q(x, t)$.

事实上, $\forall t, t' \in [0, T]$, 不妨设 $t_1 \geq t' > t_{1-1}, t_{2+1} > t' \geq t_2, t' \geq t$, 则有

$$u^k(x, t') - u^k(x, t) = q^k(x, t_{2+1})(t' - t_2) + \sum_{i=t_1+1}^{t_2} q^k(x, t_i)h_i + q^k(x, t_1)(t_1 - t)$$

令 $h_i \rightarrow 0$ 得

$$u(x, t') - u(x, t) = \int_t^{t'} q(x, t) dt, \text{ 即 } q(x, t) = u_t$$

在 (13) - (15) 中令 $h_i \rightarrow 0$, 得知 $u(x, t)$ 是 (9) - (12) 的解, 且 $u(x, t) \in C^{2,1}(D) \cap C(\bar{D})$, $u_x \in C(\bar{D})$.

下证唯一性, 若 (9) - (12) 有两个解 $u(x, t)$ 与 $v(x, t)$, 令 $u(x, t)$ 是上述切片法得到的, 则在 $\bar{D}$ 上 $|u|, |u_{xx}|$ 有界, 下面证明 $|v|$ 有界, 为此令 $w = e^{\alpha t}v$, 则

$$w_t = \left(\frac{2k}{\alpha} v^{\frac{3}{4}} \right) w_{xx} + \alpha w$$

由于 v 是解, 故 $v \geq 0, w \geq 0$, 若 w 的正最大在 D 内取到, 则在极值点 $w_t \geq 0, w_{xx} \leq 0$, 于是 $0 \leq \alpha M < \alpha M$ 取 $\alpha < 0$ 时出现矛盾. 若 w 的正最大 M 在 $(1, t_0)$ 点取得, 则 $v(1, t_0) = e^{-\alpha t_0} M > 0$, 可以找到一圆域 $\bar{D}$, 此圆与 D 交非空且与 $x=1$ 相切于 $(1, t_0)$ 点, 在 $\bar{D}$ 上 $\frac{2k}{\alpha} v^{\frac{3}{4}}$ 有正下界, 又在 $\bar{D}$ 内

$$\frac{2k}{\alpha} v^{\frac{3}{4}} w_{xx} - w_t = -\alpha w > 0$$

由极值原理, $w_x(1, t_0) > 0$, 与 $w_x(1, t_0) = 0$ 矛盾, 故 w 的正最大只能在 $x=0$ 或 $t=0$ 处取到, 而 $w(0, t) = e^{\alpha t} \phi_1(t), w(x, 0) = \phi_1(x)$, 所以 w 有界, 进而 v 有界.

令 $\bar{w}(x, t) = v(x, t) - u(x, t)$, 则有 $\bar{w}(0, t) = \bar{w}(x, 0) = 0, \bar{w}_x(1, t) = 0$. 且 $\bar{w}$ 满足

$$\bar{w}_t = \frac{2k}{\alpha} v^{\frac{3}{4}} \bar{w}_{xx} + \frac{2k}{\alpha} (v^{\frac{3}{4}} - u^{\frac{3}{4}}) u_{xx}$$

令 $\bar{w} = e^{\alpha t} \bar{w}$, 则 $\bar{w}(0, t) = \bar{w}(x, 0) = 0, \bar{w}_x(1, t) = 0$, 且 $\bar{w}$ 满足

$$\bar{w}_t = \frac{2k}{\alpha} v^{\frac{3}{4}} \bar{w}_{xx} - \alpha \bar{w} + \frac{2k}{\alpha} (v^{\frac{3}{4}} - u^{\frac{3}{4}}) u_{xx} e^{-\alpha t}$$

若 $\bar{w}$ 的最大值 M 在 D 内取得, 在极值点

$$0 \leq -CM + \frac{2k}{\alpha} (v^{\frac{3}{4}} - u^{\frac{3}{4}}) u_{xx} e^{-\alpha t}$$

由 u, v 及 u_{xx} 的有界性, 当 $C \gg 1$ 时上式不成立; 由极值原理, $\bar{w}(x, t)$ 在 $\bar{D}$ 上恒为零, $\bar{w}(x, t) \equiv 0, u(x, t) \equiv v(x, t), (x, t) \in \bar{D}$, 唯一性得证, 定理证毕.

用闸函数方法可以证明(9)–(12)的解 $u(x, t)$ 的二阶导数 u_{xx} 进而 u_t 连续到 $x=0$ 及 $t=0$ 这两段边界.

参 考 文 献

- [1] 王树禾, 拟线性抛物型方程的间断边值问题, 中国科学技术大学学报, 16(1986), No. 3, p334–339.
- [2] M. H. 普劳特, H. F. 温伯格著, 叶其孝等译, 微分方程最大值原理, 科学出版社, 1985 年, p1–58.
- [3] B. H. 阿拉文, C. H. 努美罗夫著, 王仁东译, 滤流理论, 高等教育出版社, 1958 年, p24–100.
- [4] 叶其孝, 具有间断初值与边值的一维渗流方程的哥西问题和第一边值问题, 北京大学学报(自然科学), 10(1964), No. 4, p1–9.

Study Nonlinear Model for Movement of Gas in Coal Seams

Wang Shuhe

(Department of Mathematics)

Abstract This paper studies a nonlinear mathematical model for movement of gas in coal seams;

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} \left(p \frac{\partial p}{\partial x} \right) = \frac{\alpha}{2k} p^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial p}{\partial t} & 0 < x < l, 0 < t \leq T \\ p(0, t) = \psi(t) & 0 \leq t \leq T \\ p(x, 0) = \psi(x) & 0 \leq x \leq l \\ \frac{\partial p(l, t)}{\partial x} = 0 & 0 \leq t \leq T \end{cases}$$

The problem is solved of whether or not it is degeneracy quasilinear equation of parabolic type and the difficulties of the priori estimate in the part of bound $x=l$ are surmounted. It is proved that there is only one solution $u(x, t) \in C^{2,1}(\bar{D}) \cap C(\bar{D})$.

Key words quasilinear equation of parabolic type, degeneracy, priori estimate, R  the method.

Positivity and Convexity Conditions for Bernstein-Bezier Polynomials Over Rectangles*

Ding Youdong Feng Yuyu

(Department of Mathematics)

Abstract The degree elevation formula for the Bernstein-Bezier polynomial over rectangles is presented, and the limit approximating property of the coefficients (Farin Theorem) is proved. Based on the formula, this paper obtains the conditions (necessary and sufficient) for the positivity and (strong) convexity of the Bernstein-Bezier polynomial over rectangles.

Key words degree elevation, the Bernstein-Bezier polynomial, positivity, convexity

AMS Classification(1991) 65Y25, 68U07

1 Introduction

For a set of given real numbers $f = \{f_{ij} : i=0, \dots, m, j=0, \dots, n\}$, the degree $m \times n$ Bernstein-Bezier (B-B) polynomial associated with f over $D=[0,1] \times [0,1]$ is defined by

$$B_m(f; p) = \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n f_{ij} B_i^m(u) B_j^n(v) \quad (1.1)$$

where $p=(u, v) \in D$, $B_i^m(u)$, $B_j^n(v)$ ($i=0, \dots, m, j=0, \dots, n$) are Bernstein basic functions.

Denote

$$f_{ij} = \left(\frac{i}{m}, \frac{j}{n}, f_{ij} \right), \quad i=0, \dots, m, j=0, \dots, n \quad (1.2)$$

and link f_{ij} and $f_{i+1,j}$ ($i=0, \dots, m-1, j=0, \dots, n$), f_{ij} and $f_{i,j+1}$ ($i=0, \dots, m, j=0, \dots, n-1$) with lines, we obtain a net over D denoted by $\vec{f}$ which is called the control net of $B_m(f; p)$.

Similarly, we call the surface spanned by $\{(u, v, B_m(f; p)) : (u, v) \in D\}$ over D the degree $m \times n$ Bernstein-Bezier (B-B) surface and denote it $\vec{B}_m(f; p)$. Fig. 1 shows the control net and the surface, where $\{f_{ij} : i=0, 1, 2, j=0, 1, 2\}$ are given as follows;

$$\begin{bmatrix} f_{00} & f_{01} & f_{02} \\ f_{10} & f_{11} & f_{12} \\ f_{20} & f_{21} & f_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -10. & 10. & -10. \\ 10. & 20. & 10. \\ -10. & 10. & -10. \end{bmatrix} \quad (1.3)$$

In CAGD (Computer Aided Geometric Design), B-B polynomial curves and surfaces have now become one of the major tools in outer shape design.

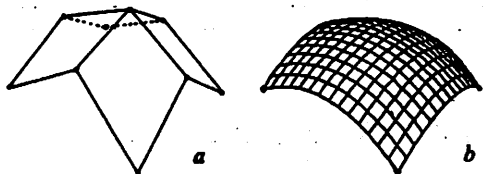


Fig. 1 (a) the control net, (b) the B-B surface

For the convexity of (1.1), some work has been done (see[3],[4],[5]). In this paper, we first obtain the degree elevation formula of (1.1), then, we prove the coefficients of the degree elevating polynomial approximating the surface itself (usually called Farin Theorem). In section 2, a necessary and sufficient condition for the positivity of (1.1) is obtained. Based on the formula, a condition which guarantees the (strong) convexity of (1.1) is given in section 3.

2 The Positivity for the B-B Polynomial

2.1 The Degree Elevation Formula

Lamma 1 A $m \times n$ degree B-B polynomial can always be expressed formally to a higher degree $(m+1) \times (n+1)$ B-B polynomial, i. e. ,

$$B_{mn}(f; p) = B_{m+1, n+1}(f^*; p) \quad (2.1)$$

where the coefficients are given by

$$f_{ij}^* = \frac{1}{(m+1)(n+1)} \{ ijf_{i-1, j-1} + i(n+1-j)f_{i-1, j} + (m+1-i)jf_{i, j-1} + (m+1-i)(n+1-j)f_{i, j} \} \quad (2.2)$$

here $i=0, \dots, m+1, j=0, \dots, n+1$.

Proof It needs only a simple calculation. (omitted)

Theorem 1 For an arbitrarily given nonnegative integer r , the degree $m \times n$ B-B polynomial defined as (1.1) can always be expressed formally to a degree $(m+r) \times (n+r)$ B-B polynomial, i. e. ,

$$B_{mn}(f; p) = B_{m+r, n+r}(f^{(r)}; p) \quad (2.3)$$

where the coefficients are given by

$$f_{ij}^{(r)} = \sum_{l=0}^m \sum_{k=0}^n f_{lk} \frac{\binom{i}{l} \binom{m+r-i}{l+r-i} \binom{j}{k} \binom{n+r-j}{k+r-j}}{\binom{m+r}{r} \binom{n+r}{r}}, \quad i=0, \dots, m+r, j=0, \dots, n+r \quad (2.4)$$

here we stipulate the combination

$$\binom{s}{t} = \begin{cases} \frac{s!}{t!(s-t)!} & 0 \leq t \leq s \\ 0 & \text{others} \end{cases} \quad (2.5)$$

Proof From lemma 1 and (2.5), using the mathematical induction, we can prove the theorem easily. (omitted)

In particular, let $f_{ij} \equiv 1$, for $i=0, \dots, m, j=0, \dots, n$, then, from (2.2), (2.4), we have $f_{ij}^{(r)} \equiv 1$, which means

$$\sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n \frac{\binom{i}{l} \binom{m+r-i}{l+r-i} \binom{j}{k} \binom{n+r-j}{k+r-j}}{\binom{m+r}{r} \binom{n+r}{r}} \equiv 1 \quad (2.6)$$

for $i=0, \dots, m+r, j=0, \dots, n+r, r=0, 1, 2, \dots$, (2.6) illustrates, of the coefficients $\{f_{ij}^{(r)}\} : i=0, \dots, m+r, j=0, \dots, n+r$, each being the convex linear combination of the original coefficients $\{f_{ij} : i=0, \dots, m, j=0, \dots, n\}$, hence $B_m(f; p)$ is also the convex linear combination of $\{f_{ij}\}$ or $\{f_{ij}^{(r)}\}$ for all $p = (u, v) \in D$ and any given integer $r > 0$. Fig. 2 shows the processes of degree elevating, and, from Fig. 2, we find the degree elevating control net is approximate to the surface. Is that a general law? We will study it in section 2.2.

In fact, the degree elevation can be taken to the two variates respectively and we get the following theorem with a similar proof of the preceding theorem.

Theorem 2 For given nonnegative integers r, s , a degree $m \times n$ B-B polynomial $B_m(f; p)$ defined as (1.1) identically equal a degree $(m+r) \times (n+s)$ B-B polynomial $B_{m+n+s}(f^{(r,s)}; p)$ where the coefficients are given by

$$f_{ij}^{(r,s)} = \sum_{l=0}^m \sum_{k=0}^n f_{lk} \frac{\binom{i}{l} \binom{m+r-i}{l+r-i} \binom{j}{k} \binom{n+s-j}{k+s-j}}{\binom{m+r}{r} \binom{n+s}{s}} \quad (2.7)$$

$i = 0, \dots, m+r, j = 0, \dots, n+s$

2.2 Limit Approximation Theorem (Farin Theorem)

For a Bezier curve on $[0, 1]$ or a Bezier surface over triangle, its degree elevating control polygon or net converge to itself as the elevating degree $r \rightarrow \infty$ (Farin Theorem, see [1], [6]). Is that true too for a B-B polynomial surface over rectangle? Here we give an affirmative answer.

Theorem 3 If

$$\lim_{r, s \rightarrow \infty} \left(\frac{i}{m+r}, \frac{j}{n+s} \right) = (u_0, v_0) = p_0 \in D \quad (2.8)$$

then

$$\lim_{r, s \rightarrow \infty} f_{ij}^{(r,s)} = B_m(f; p_0) \quad (2.9)$$

Proof First we point out the following inequality holding:

$$\left(\frac{i-l}{m+r} \right)^l \left(\frac{l+r-i}{m+r} \right)^{m-l} \leq \frac{i! (m+r-i)! r!}{(i-l)! (l+r-i)! (m+r)!} \leq \left(\frac{i}{r} \right)^l \left(\frac{m+r-i}{r} \right)^{m-l} \quad (2.10)$$

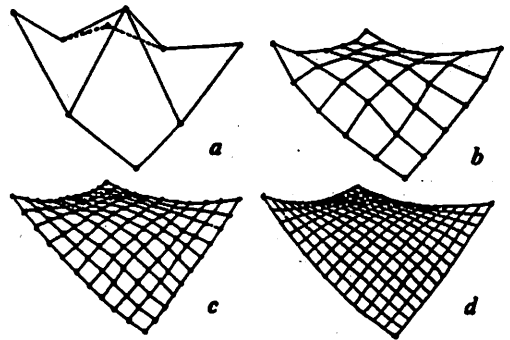


Fig. 2 (a) The original control net, (b), (c) The elevating control net, and (d) The associated B-B surface

by hypothesis (2.8), we have

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{i-l}{m+r} = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{i}{r} = u_0, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{l+r-i}{m+r} = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{m+r-i}{r} = 1 - u_0 \quad (2.11)$$

which means that the left side and the right side in (2.10) both converge to $u_0^l(1-u_0)^{m-l}$ as $r \rightarrow +\infty$, hence,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{i!(m+r-i)!r!}{(i-l)!(l+r-i)!(m+r)!} = u_0^l(1-u_0)^{m-l} \quad (2.12)$$

similarly we have

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \frac{j!(n+s-j)!s!}{(j-k)!(k+s-j)!(n+s)!} = v_0^k(1-v_0)^{n-k} \quad (2.13)$$

but from (2.7)

$$f_{ij}^{(r,s)} = \sum_{l=0}^m \sum_{k=0}^n f_{lk} \binom{m}{l} \frac{i!(m+r-i)!r!}{(i-l)!(l+r-i)!(m+r)!} \binom{n}{k} \frac{j!(n+s-j)!s!}{(j-k)!(k+s-j)!(n+s)!}$$

so

$$\lim_{r,s \rightarrow \infty} f_{ij}^{(r,s)} = \sum_{l=0}^m \sum_{k=0}^n f_{lk} \binom{m}{l} u_0^l(1-u_0)^{m-l} \binom{n}{k} v_0^k(1-v_0)^{n-k} = B_{mn}(f; p_0)$$

this theorem is proved.

Let

$$f_{ij}^{(r,s)} : = \left(\frac{i}{m+r}, \frac{j}{n+s}, f_{ij}^{(r,s)} \right) \quad i=0, \dots, m+r, j=0, \dots, n+s. \quad (2.14)$$

The degree elevating control net with $\{f_{ij}^{(r,s)} : i=0, \dots, m+r, j=0, \dots, n+s\}$ as its control points is denoted as $\tilde{f}^{(r,s)}$. Theorem 3 indicates that Farin theorem for (1.1) holds.

Theorem 4 (Farin Theorem)

$$\lim_{r,s \rightarrow \infty} \tilde{f}^{(r,s)} = \overrightarrow{B_{mn}}(f; p) \quad (2.15)$$

2.3 The Positivity

Theorem 5 For a degree $m \times n$ B-B polynomial defined as (1.1), if there exist nonnegative integers r, s , such that the coefficients $\{f_{ij}^{(r,s)} : i=0, \dots, m+r, j=0, \dots, n+s\}$ defined as (2.7) all are nonnegative, then $B_{mn}(f; p) \geq 0$ for all $p \in D$.

Proof It is obvious from theorem 2.

Remark The converse theorem of theorem 5 does not always hold, see Example 1.

But for the positivity, we have

Theorem 6 The necessary and sufficient condition for $B_{mn}(f; p)$ to be positive over D is that there exist nonnegative integers r, s , such that the degree elevation coefficients $f_{ij}^{(r,s)} (i=0, \dots, m+r, j=0, \dots, n+s)$ are all positive.

Proof The sufficiency is evident from theorem 2 and the necessity from theorem 3.

Example 1.

$$B_{22}(f; p) = (2u-1)^2 + (2v-1)^2$$

it can be tested easily that $B_{22}(f; p) > 0$ over D except $B_{22}\left(f; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = 0$. Through calculation, we

obtain $f_{11} = -2, f_{11}^{(1)} = -\frac{2}{3}, f_{12}^{(2)} = -\frac{2}{3}, f_{22}^{(3)} = -\frac{2}{5}, f_{33}^{(4)} = -\frac{2}{5}, \dots, f_{r+1, r+1}^{(2r+1)} = f_{r+1, r+1}^{(2r+1)} = -\frac{2}{2r+1},$
 $r=0, 1, 2, \dots$, which conforms to the remark of theorem 5.

Example 2.

$$B_{22}(f; p) = (2u - 1)^2 + (2v - 1)^2 + \frac{1}{3}$$

the associated control points are shown below

$$\{f_{ij}\} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 7 & 1 & 7 \\ 1 & -5 & 1 \\ 7 & 1 & 7 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

through calculation, we obtain the degree elevating coefficients $\{f_{ij}^{(s)}\}$ shown as following

$$\{f_{ij}^{(s)}\} = \frac{1}{21} \begin{pmatrix} 49 & 37 & 29 & 25 & 25 & 29 & 37 & 49 \\ 37 & 25 & 17 & 13 & 13 & 17 & 25 & 37 \\ 29 & 17 & 9 & 5 & 5 & 9 & 17 & 29 \\ 25 & 13 & 5 & 1 & 1 & 5 & 13 & 25 \\ 25 & 13 & 5 & 1 & 1 & 5 & 13 & 25 \\ 29 & 17 & 9 & 5 & 5 & 9 & 17 & 29 \\ 37 & 25 & 17 & 13 & 13 & 17 & 25 & 37 \\ 49 & 37 & 29 & 25 & 25 & 29 & 37 & 49 \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

from theorem 6, $B_{22}(f; p) > 0$ over D , see Fig. 3.

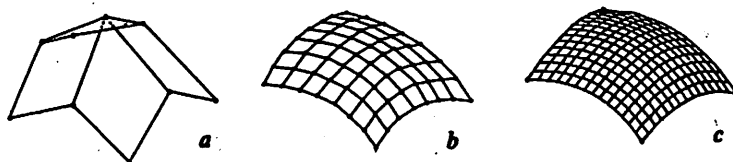


Fig. 3. (a) The control net of $\{f_{ij}\}$ given by (2.16), (b) The elevating net, and (c) The positive polynomial

3 The Convexity for the B-B Polynomial

Lemma 2^[2] The necessary and sufficient condition for $B_{mn}(f; p)$ to be convex (strong convex) over D is that its Hessian matrix

$$H(p) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2}{\partial u^2} & \frac{\partial^2}{\partial u \partial v} \\ \frac{\partial^2}{\partial u \partial v} & \frac{\partial^2}{\partial v^2} \end{pmatrix} B_{mn}(f; p) \quad (3.1)$$

is semi-positive (positive) definite for all $p \in D$ (noted $H(p) \geq (>) 0$).

Here we introduce some notations and terminologies. Let E_1, E_2, I be the shift operators characterized by

$$E_1 f_{ij} = f_{i+1, j}, \quad E_2 f_{ij} = f_{i, j+1}, \quad I f_{ij} = f_{ij}$$

and

$$Q_1 := uE_1 + (1-u)I, \quad Q_2 := vE_2 + (1-v)I, \quad \Delta_1 := E_1 - I, \quad \Delta_2 := E_2 - I \quad (3.2)$$

then $B_m(f; p)$ can be rewritten as

$$B_m(f; p) = Q_1^T Q_1 f_{00} \quad (3.3)$$

hence the Hessian matrix (3.1)

$$H(p) = \begin{bmatrix} m(m-1)Q_1^{T-2}Q_2^2\Delta_1^2f_{00} & mnQ_1^{T-1}Q_2^{T-1}\Delta_1\Delta_2f_{00} \\ mnQ_1^{T-1}Q_2^{T-1}\Delta_1\Delta_2f_{00} & n(n-1)Q_1^TQ_2^{T-2}\Delta_2^2f_{00} \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

Stipulate

$$\Delta_1^s \Delta_2^s f_{ij}^{(r,s)} = 0 \quad \text{for } i \notin [0, m+r-p] \text{ or } j \notin [0, n+s-q], \quad p, q = 0, 1, 2$$

from the degree elevation formula, (3.4) can be rewritten as

$$H(p) = \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n K_{ij} B_i^T(u) B_j^T(v) \quad (3.5)$$

where

$$K_{ij} = \begin{bmatrix} a_{ij} & c_{ij} \\ c_{ij} & b_{ij} \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

is a real symmetric quadratic matrix and

$$a_{ij} = i(i-1)\Delta_1^2 f_{i-2j} + 2i(m-i)\Delta_1^2 f_{i-1j} + (m-1-i)(m-i)\Delta_1^2 f_{ij} \quad (3.7)$$

$$b_{ij} = j(j-1)\Delta_2^2 f_{i-2j} + 2j(n-j)\Delta_2^2 f_{i-1j} + (n-1-j)(n-j)\Delta_2^2 f_{ij} \quad (3.8)$$

$$c_{ij} = ij\Delta_1\Delta_2 f_{i-1j-1} + i(n-j)\Delta_1\Delta_2 f_{i-1j} + (m-i)j\Delta_1\Delta_2 f_{ij-1} + (m-i)(n-j)\Delta_1\Delta_2 f_{ij} \quad (3.9)$$

here $i=0, \dots, m, j=0, \dots, n$.

Denote

$$K_{ij}^{(r,s)} = \begin{bmatrix} a_{ij}^{(r,s)} & c_{ij}^{(r,s)} \\ c_{ij}^{(r,s)} & b_{ij}^{(r,s)} \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

for $i=0, \dots, m+r, j=0, \dots, n+s, r, s=0, 1, 2, \dots$, where $a_{ij}^{(r,s)}, b_{ij}^{(r,s)}, c_{ij}^{(r,s)}$ defined as (2.7), then, from the degree elevation formula (Theorem 2), Hessian matrix (3.5) can be rewritten as:

$$H(p) = \sum_{i=0}^{m+r} \sum_{j=0}^{n+s} K_{ij}^{(r,s)} B_i^{T+r}(u) B_j^{T+s}(v) \quad (3.11)$$

for all nonnegative integers r, s .

According to (3.11) and lemma 2, we have

Theorem 7 If there exist nonnegative integers r, s , such that

$$K_{ij}^{(r,s)} \geq 0 \quad (3.12)$$

for all $i=0, \dots, m+r, j=0, \dots, n+s$, then $B_m(f; p)$ is convex over D .

Theorem 8 The necessary and sufficient condition for $B_m(f; p)$ to be strong convex over D is that there exist nonnegative integers r, s , such that

$$K_{ij}^{(r,s)} > 0, \quad i=0, \dots, m+r, j=0, \dots, n+s \quad (3.13)$$

Proof The sufficiency is obvious from theorem 2, we need only to prove the necessity.

Suppose $B_m(f; p)$ is a strong convex over D , according to lemma 2, $H(p) > 0$ for all $p \in D$, i.

e., for any given real number $\alpha, \beta, \alpha^2 + \beta^2 \neq 0$,

$$(\alpha, \beta) H(p) \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} > 0, \quad \text{for all } p \in D \quad (3.14)$$

hence

$$\sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^s (\alpha, \beta) K_{ij} \left(\frac{\alpha}{\beta} \right) B_i^r(u) B_j^s(v) > 0 \quad (3.15)$$

for all $(u, v) \in D$.

Denote

$$S := \{(\alpha, \beta) \in \mathbb{R}^2 : \alpha^2 + \beta^2 = 1\}$$

then S is a compact set. According to Finitely Covered Theorem and theorem 6, there exist integers $r, s \geq 0$, such that for any $(\alpha, \beta) \in S$ and $i=0, \dots, m+r, j=0, \dots, n+s$,

$$(\alpha, \beta) K_{ij}^{(r,s)} \left(\frac{\alpha}{\beta} \right) > 0$$

i. e. ,

$$K_{ij}^{(r,s)} > 0$$

for all $i=0, \dots, m+r, j=0, \dots, n+s$, which completes the proof of the theorem.

References

- [1] Farin G, Curves and Surfaces for Computer Aided Geometric Design, A Practical Guide, Academic Press Inc., 1988, p47.
- [2] Hary G H, Littlewood J E and Polya G, Inequalities, Cambridge Univ. Press, London/New York, 1934, p117.
- [3] Hua X J (华宣积) and Kuang Z Q (邝志全), *Proc. of Sym. of CG, J. of Zhejiang Univ.*, 1982, p182-189, (in Chinese)
- [4] Su B Q (苏步青), Hua X J (华宣积) and Xin Y L (忻元龙), *Practical Differential Geometry*, Academic Press, 1986, p194. (in Chinese)
- [5] Wang R S (王日爽), *Proc. of Sym. of CG, J. of Zhejiang Univ.*, 1982, p190-194. (in Chinese)
- [6] Zhou J W (周建伟), *Math. Numer. Sinica*, 2 (1986), 185-190. (in Chinese)

矩形域上 Bernstein-Bezier 多项式的正性和凸性条件

丁友东 冯玉瑜

(数学系)

摘要 本文给出了矩形域上 Bernstein-Bezier 多项式的一般升阶公式,并证明了它的升阶系数的极限逼近性质.在此基础上,得到了多项式为正和(强)凸的充分必要条件.

关键词 升阶公式, Bernstein-Bezier 多项式, 正性, 凸性

中图法分类号 O174.41, TP391.72

一类非线性输入-输出映射的稳定性 及 Volterra 级数映射的近似*

杨孝先 殷保群 吕碧湖

(数学系)

(自动化系)

摘要 采用由 Banks 与 Chanane 在 1988 年引入的张量算子方法,研究了广义状态仿射系统的稳定性,还讨论了这类系统的 Volterra 级数映射的近似问题.

关键词 非线性系统,稳定性,Volterra 级数

中图法分类号 TP13

AMS Classification(1991) 93D25

1 引言

Banks 与 Chanane^[1,2]分别对双线性与线性解析系统的稳定性进行了讨论,给出了它们能稳定的充分条件.本文对更广泛的一类非线性输入-输出映射的稳定性问题进行了研究,并得到了相应的结果.另外,还讨论了它的 Volterra 级数映射的近似问题.

2 预备知识

本文的记号按[2]作如下的规定:

将一个非负整数的 n 维多指标记为 $i \triangleq (i_1, \dots, i_n)$, 它的长度(或阶)给定为 $|i| = i_1 + i_2 + \dots + i_n$. 两个 n 维多指标 i 与 j 的和定义为 $i+j \triangleq (i_1+j_1, \dots, i_n+j_n)$. 若 $i_k \leq j_k, k=1, 2, \dots, n$, 就称 $i \leq j$. 当 $i \leq j$ 时, 就定义 $j-i \triangleq (j_1-i_1, \dots, j_n-i_n)$. 另外, 定义 $i! \triangleq (i_1! \dots i_n!)$, 以及对于 $x = (x_1, \dots, x_n) \in R^n$, 有 $x^i = x_1^{i_1} \dots x_n^{i_n}$. 再用 $1(r)$ 表示 n 维多指标在第 r 个位置处为 1, 而在其它位置为零.

当且仅当 $i_1 \geq 0, \dots, i_n \geq 0$ 时, 才写成 $i \geq 0$.

这样一来, 对于解析函数 $h: R^n \rightarrow R$, 其 Taylor 公式变为

$$h(x) = \sum_{i \geq 0} \frac{x^i}{i!} h^{(i)}(0)$$

其中

$$h^{(i)}(x) = \frac{\partial^{|i|} h(x)}{\partial x_1^{i_1} \dots \partial x_n^{i_n}}$$

用 l^2 表示平方可求和序列的规范 Banach 空间; 而用 l^∞ 表示使序列 $\left(\frac{a_n}{n!}\right)_{n \geq 0}$ 属于 l^∞ 的序列

$(\alpha_n)_{n \geq 0}$ 的 Banach 空间^[3]. Banach 空间 l^2 上的范数定义为

$$\|(\alpha_n)_{n \geq 0}\| \triangleq \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha_n^2}{(n!)^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \text{ 对 } (\alpha_n)_{n \geq 0} \in l^2$$

今考虑代数张量积 $\mathcal{L}_n = \bigotimes_{i=1}^n l^2$ 与 $\mathcal{L}_n$ 上的任意交叉范数 $\|\cdot\|$ ^[4]. 对于一个简单的张量,

$$\Phi = (\varphi_{i_1, \dots, i_n}) = (\alpha_{i_1}^1, \dots, \alpha_{i_n}^n) = \alpha^1 \otimes \dots \otimes \alpha^n$$

其中

$$\alpha^k = (\alpha_{i_k}^k)_{i_k \geq 0} \in l^2, k=1, 2, \dots, n$$

则有

$$\|\Phi\| \triangleq \prod_{i=1}^n \|\alpha^i\|.$$

在形式为 $\Phi = (x_i^j)_{i, j \geq 0}$ 的张量 $\mathcal{L}_n^T$ 的空间中, 对于 $\Phi = (\varphi_i)_{i \geq 0}$, 则有

$$\begin{aligned} \|\Phi\| &= \prod_{i=1}^n \|(x_i^j)_{j \geq 0}\| = \prod_{i=1}^n \left(\sum_{j \geq 0} \frac{1}{(j!)^2} x_i^{2j} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \left(\sum_{i \geq 0} \frac{1}{(i!)^2} \varphi_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (1)$$

令 A 是张量算子, 定义为

$$(A\Phi)_i \triangleq \sum_{p \geq 0} a_p^i \varphi_p$$

其中 p 与 q 都是多维指标.

定义 若存在 $\rho > 0$, 使得对任何 $p \geq 0$, 有

$$a_p^p + \sum_{i \neq p} |a_i^p| < -\rho$$

则称张量算子 A 满足对角优势特性.

3 广义状态仿射系统的输入-输出映射

考虑广义状态仿射系统

$$\begin{cases} \dot{x} = f(x) + \sum_{i=1}^m w_i(u_1, \dots, u_m) g_i(x), x(0) = x_0 \\ y = h(x) \end{cases} \quad (2)$$

其中 $x \in R^n$, $w_i(u(t)) \triangleq w_i(u_1(t), \dots, u_m(t))$, $i=1, 2, \dots, m$, 是输入 $u_1(t), \dots, u_m(t)$ 的单项式, 且 $f, g_i: R^n \rightarrow R^n$, $i=1, 2, \dots, m$, 以及 $h: R^n \rightarrow R^r$ 都是解析函数, 而 $f(0)=0, g_i(0)=0, i=1, 2, \dots, m$.

假设(2)对一切的时间 t 的解存在, 不失一般性, 使 $\max\{|x_{01}|, \dots, |x_{0n}|\} \leq 1$, 这里有 $x_0 = (x_{01}, \dots, x_{0n})$.

若令 $w_0(u_1, \dots, u_m) = 1, t \geq 0, g_0 = f$. 于是(2)就变成

$$\begin{cases} \dot{x} = \sum_{i=0}^m w_i(u_1(t), \dots, u_m(t)) g_i(x), x(0) = x_0 \\ y = h(x) \end{cases} \quad (3)$$

再令 $\varphi_p = x^p$ 且关于 n 维指标 p 沿着(3)的轨道求导, 用 $g_i(x)$ ($i=0, 1, 2, \dots, m$) 的 Taylor 公式代入, 有

$$\dot{\varphi}_p = \sum_{i=1}^n p_i x^{p-1(i)} \dot{x}_i = \sum_{i=1}^n p_i x^{p-1(i)} \sum_{i=0}^m w_i(u(t)) \sum_{|j| \geq 0} g_{ij}^i x^j = \sum_{|j| \geq 0} \sum_{i=1}^n p_i \sum_{i=0}^m w_i(u(t)) g_{ij}^i x^{p+j-1(i)} =$$

$$\sum_{i=0}^n w_i(u(t)) \sum_{|q| \geq 0} \left(\sum_{i=1}^n p_i g_i^{-p+1(k)} \right) \varphi_q$$

写成矩阵形式,有

$$\begin{cases} \dot{\Phi} = \sum_{i=0}^n w_i(u(t)) N_i \Phi & \Phi(0) = \Phi^0 \\ y = C\Phi \end{cases} \quad (4)$$

其中 $\Phi = (\varphi_p)_p$

$$(N_i \Phi)_p = \sum_{|q| \geq 0} a_p^q(p) \varphi_q \quad (5)$$

$$a_p^q(p) = \sum_{i=1}^n p_i g_i^{-p+1(k)} \quad (6)$$

$$(C\Phi)_k = \sum_{|q| \geq 0} h_k^q \varphi_q$$

对于给定的 k , 作变量代换

$$\Psi(t) = \left[\exp \left(-N_k \int_0^t w_k(u(\tau)) d\tau \right) \right] \Phi \quad (7)$$

且有 $\Psi(0) = \Phi^0$.

对 $\Psi(t)$ 关于 t 求导, 并考虑到 (4), 得到

$$\dot{\Phi} = \left\{ \exp \left(-N_k \int_0^t w_k(u(\tau)) d\tau \right) \right\} Q_k(t) \left\{ \exp \left(N_k \int_0^t w_k(u(\tau)) d\tau \right) \right\} \quad (8)$$

其中

$$Q_k(t) = \sum_{i \neq k} w_i(u(t)) N_i$$

令

$$W_k(\tau) = \int_0^\tau w_k(u(\sigma)) d\sigma$$

于是, 则有

$$\Psi(t) = \Phi^0 + \int_0^t \exp(-N_k W_k(\tau)) Q_k(\tau) \exp(N_k W_k(\tau)) \Psi(\tau) d\tau \quad (9)$$

而广义状态仿射系统的输入—输出映射为

$$\begin{aligned} y(t) = & C \exp(N_k W_k(t)) \Phi^0 \sum_{i_1 \neq k} \sum_{i_2 \neq k} \cdots \sum_{i_r \neq k} \int_0^t \int_0^{\tau_1} \cdots \int_0^{\tau_{r-1}} C \exp\{N_k (W_k(t) \\ & - W_k(\tau_1))\} N_{i_1} \exp\{N_k (W_k(\tau_1) - W_k(\tau_{1-1}))\} N_{i_{r-1}} \cdots N_{i_2} \exp\{N_k (W_k(\tau_2) \\ & - W_k(\tau_1))\} N_{i_1} \exp(N_k W_k(\tau_1)) \Phi^0 W_{i_1}(\tau_1) \cdots W_{i_r}(\tau_r) d\tau, \cdots d\tau_r. \end{aligned}$$

4 广义状态仿射系统的稳定性

这里给出一类非线性输入-输出映射在 Banach 空间 L^∞ —稳定的充分条件

定义^[1] 设 $U \subset L^\infty[0, \infty; R^s]$ (Banach 空间), 若对任意的 $u \in U \subset L^\infty[0, \infty; R^s]$, 都有 $y \in L^\infty[0, \infty; R^r]$, 则称非线性系统 (2) 是 $(U, L^\infty[0, \infty; R^r])$ 稳定的, 其中 $u = u(t)$ 与 $y = y(t)$ 分别表示系统 (2) 的 s 维输入与 r 维输出.

定理 1 假设存在张量算子 $N_i, i=0, 1, 2, \dots, m$, 满足对角优势特性. 若 U 是输入 $u \in L^\infty[0, \infty; R^s]$ 的集合, 且满足下列条件:

$$(i) \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t [-\rho_k w_k(u(\tau)) + \|Q_k(\tau)\|] d\tau < \infty, \text{ 其中 } \rho_k > 0, \text{ 使 } \|\exp(N_k t)\| \leq \exp(-\rho_k t),$$

$$Q_i(t) = \sum_{i \neq k} w_i(u(t)) N_i;$$

(ii) $w_i(u(t)) \geq 0$, 则系统(2)是 $(U, L^\infty[0, \infty; R^r])$ 稳定的.

证明 根据 § 2 中的叙述可知, 若 N_i 满足对角优势特性, 则存在正常数 ρ_i , 致使 $\|\exp(N_i t)\| \leq \exp(-\rho_i t)$. 联合(7)与(4), 有

$$\Phi(t) = \exp[N_i W_i(t)] \Phi^0 + \int_0^t \exp\{N_i[W_i(t) - W_i(\tau)]\} Q_i(\tau) \Phi(\tau) d\tau \quad (10)$$

或者

$$\|\Phi(t)\| \leq \|\Phi^0\| \exp[-\rho_i W_i(t)] + \int_0^t \exp\{N_i[W_i(t) - W_i(\tau)]\} \|Q_i(\tau)\| \|\Phi(\tau)\| d\tau \quad (11)$$

因为 $w_i(u(t)) \geq 0$, 故对于 $t \geq \tau \geq 0$, 有

$$W_i(t) \geq W_i(\tau) \geq 0$$

因此

$$\exp[\rho_i W_i(t)] \|\Phi(t)\| \leq \|\Phi^0\| + \int_0^t \|Q_i(\tau)\| \exp[\rho_i W_i(\tau)] \|\Phi(\tau)\| d\tau \quad (12)$$

应用 Gronwall 不等式, 得到

$$\exp[\rho_i W_i(t)] \|\Phi(t)\| \leq \|\Phi^0\| \exp\left(\int_0^t \|Q_i(\tau)\| d\tau\right) \quad (13)$$

即有

$$\|y(t)\| \leq \|C\| \|\Phi^0\| \exp\left\{\int_0^t [-\rho_i w_i(u(\tau)) + \|Q_i(\tau)\|] d\tau\right\} \quad (14)$$

定理 1 证毕.

推论 1 假设存在 $N_i, i=0, 1, 2, \dots, m$, 满足对角优势特性, 且 U 是 $u \in L^\infty[0, \infty; R^r]$ 的集合, 若下列条件成立:

(i) $\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t [-\rho_i w_i(u(\tau)) + \sum_{i \neq k} |w_i(u(\tau))| \|N_i\|] d\tau < \infty$, 其中 $\rho_i > 0$, 致使 $\|\exp(N_i t)\| \leq \exp(-\rho_i t)$;

(ii) $w_i(u(t)) \geq 0$, 则系统(2)是 $(U, L^\infty[0, \infty; R^r])$ 稳定的.

此外, 若 $\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t [-\rho_i w_i(u(\tau)) + \sum_{i \neq k} |w_i(u(\tau))| \|N_i\|] d\tau = -\infty$, 则 $\lim_{t \rightarrow \infty} y(t) = 0$

推论 2 若将定理 1 与推论 1 中所满足的条件(ii)用 $u_i(t) \geq 0$ 代替, 其它假设不变, 则结论仍然成立.

5 讨论

系统(2)或(3)是较广泛的一类非线性输入-输出映射.

(a) 若在(2)中, 取 $w_i(u(t)) = u_i(t), i=1, 2, \dots, m$, 就是线性解析系统. 这时, 我们的定理 1 与[2]中定理 2 一致;

(b) 在系统(3)中, 若取 $g_i(x) = A_i x$, 且 A_i 是适当阶的矩阵, $i=0, 1, 2, \dots, m$, 就得到连续时间的状态仿射系统

$$\begin{cases} \dot{x} = \sum_{i=0}^m w_i(u_1, \dots, u_r) A_i x, x(0) = x_0 \\ y = h(x) \end{cases} \quad (15)$$

这时, (6) 中的张量算子 N_i 定义为

$$(N_i \Phi)_p = \sum_{|q| \geq 0} a_i^q(p) \Phi_q, \quad (16)$$

其中

$$a_i^q(p) = \sum_{k=1}^n p_k A_{ik}$$

定理 2 设存在满足 (16) 的张量算子 $N_i, i=0, 1, \dots, m$, 且有对角优势特性. 若 U 是输入 $u \in L^\infty[0, \infty; R^r]$ 的集合, 且满足下列条件:

- (i) $\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t [-\rho_k w_k(u(\tau)) + \|Q_k(\tau)\|] d\tau < \infty$, 其中 $\rho_k > 0$, 使 $\|\exp(N_i t)\| \leq \exp(-\rho_k t)$; $Q_k(t) = \sum_{i \neq k} w_i(u(t)) N_i$;
- (ii) $w_k(u(t)) \geq 0$, 则系统 (15) 是 $(U, L^\infty[0, \infty; R^r])$ 稳定的.
- (c) 在系统 (3) 中, 若不仅取 $g_i(x) = A_i x, A_i$ 是适当阶的矩阵, 还取 $w_i(u(t)) = u_i(t), i=0, 1, \dots, m$, 就得到双线性系统

$$\begin{cases} \dot{x} = \sum_{i=0}^m u_i(t) A_i x, x(0) = x_0 \\ y = h(x) \end{cases} \quad (17)$$

定理 3 设存在由 (16) 定义的张量算子 $N_i, i=1, 2, \dots, m$, 且满足对角优势特性, 令 U 是输入 $u(t) \in L^\infty[0, \infty; R^r]$ 的集合, 若下列条件成立:

- (i) $\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t [-\rho_k u_k(\tau) + \sum_{i \neq k} |u_i(\tau)| \|N_i\|] d\tau < +\infty$, 其中 $\rho_k > 0$, 致使 $\|\exp(N_i t)\| \leq \exp(-\rho_k t)$;
- (ii) $u_k(t) \geq 0$, 则系统 (17) 是 $(U, L^\infty[0, \infty; R^r])$ 稳定的.

此外, 若 $\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t [-\rho_k u_k(\tau) + \sum_{i \neq k} |u_i(\tau)| \|N_i\|] d\tau = -\infty$, 则 $\lim_{t \rightarrow \infty} y(t) = 0$

(d) 根据 [5], 由于 (2) 是解析的非线性系统, 故它所构成的时不变映射 N , 可用 Volterra 级数映射来表示.

再根据 [6], 由于映射 N 在输入集合 U 上是具有衰减记忆 (fading memory) 的. 故有

定理 4 设 $\varepsilon > 0$, 则存在有限的 Volterra 级数映射 $\hat{N}$, 致使对一切的 $u(t) \in U$, 有

$$\|Nu(t) - \hat{N}u(t)\| \leq \varepsilon$$

成立, 即可用 Volterra 级数映射 $\hat{N}$ 来近似由 (2) 构成的映射 N .

参 考 文 献

- [1] Banks S P and Chanane B, *IMA J. Math. Control Inf.*, 5(1988), 147.
- [2] Banks S P and Chanane B, *Int. J. Systems Sci.*, 22(1991), 393.
- [3] Banks S P, *Mathematical Theories of Nonlinear Systems*, Englewood Cliffs. NJ, Prentice Hall, (1988), p105.
- [4] Takata H, *IEEE Trans. Autom. Control*, 24(1979), 736.
- [5] Sandberg I W, *Circuits, Systems, and Signal Processing*, 2(1983), 77.

[6] Boyd S and Chua L O, *IEEE Trans. on Circuits and Systems*, 32(1985), 1150.

Stability and Approximation of Volterra Series Map for a Class of Non-linear Input-Output Maps

Yang Xiaoxian

Yin Baoqun

(Department of Mathematics)

Lü

Bihu

(Department of Automation)

Abstract The stability of a generalized state-affine system is studied by means of the tensor-operator approach introduced by Banks and Chanane in 1988. This is a more generalized system than the linear analytic system they discussed in 1991.

Besides, the approximation problem of Volterra series maps of this system is also touched upon.

Key words non-linear system, stability, tensor operator, Volterra series

多普勒致冷与偏振梯度致冷的关系

卞宝祥 郭光灿

(物理系)

摘 要 采用多能级原子模型,讨论了一维正交偏振光场中自由原子的多普勒致冷,推出了作用于原子上的阻尼力的表达式,并求出了多普勒致冷的下限温度.还讨论了多普勒致冷与偏振梯度致冷的关系.

关键词 多普勒致冷,偏振梯度致冷,激光致冷

中图法分类号 O431

PACS (1992) 42.50.Vk

1 引言

自 1975 年提出激光致冷的概念以来^[1-2],人们从不同角度提出了各种激光致冷机制.当激光频率低于并接近原子的共振频率时,由于多普勒效应,激光对原子的作用使原子的动能减小.这种激光致冷通常称为多普勒致冷.对于一个二能级原子模型,当 $\Omega \ll \Gamma$, $\delta = -\Gamma/2$ 时,多普勒致冷的下限温度为^[3-5]

$$K_B T = \hbar \Gamma / 2 \quad (1)$$

这里 Ω 为拉比频率, δ 为失谐频率, K_B 为玻尔兹曼常数, Γ 为原子激发态的线宽.最近,激光致冷实验得到低于多普勒致冷的下限温度^[6-7].由此人们采用多能级原子模型,提出了新的激光致冷理论—偏振梯度致冷^[8-11].致冷依赖于光学泵浦、光移和偏振梯度.本文采用上述文献中的方法,讨论了多普勒致冷以及跃变到偏振梯度致冷的过程.

2 $\pi^x \pi^y$ 机制内的多普勒致冷

在 OZ 轴上两相反方向传播的平面波,具有相同的频率 ω_L ,相用的振幅 ϵ_0 ,并具有相互垂直的线偏振.这种情况称为 $\pi^x \pi^y$ 机制.合成光场的偏振特性随 OZ 轴变化.考虑最简单的具有塞曼亚能级的原子,原子的跃迁为 $J_s = 1/2 \leftrightarrow J_e = 3/2$. J_s, J_e 分别为原子基态和激发态角动量量子数.原子基态有两个亚能级,激发态有四个亚能级.各塞曼亚能级之间跃迁的 Clebsch-Gordon 系数如图 1 所示,这些系数的平方为原子跃迁几率.激光对原子的作用使基态亚能级之间产生光学泵浦,同时产生随 OZ 轴变化的能移.当原子的速度满足 $k v \sim \Gamma$ 时(k 为波矢, v

1992 年 7 月 15 日收到.

* 国家自然科学基金资助项目

为原子速度), 可忽略能移影响.

设两相反方向传播的平面波具有相互垂直的线偏振

$$\hat{e} = \hat{e}_x \quad (2a)$$

$$\hat{e}' = \hat{e}_y \quad (2b)$$

OZ 轴上 Z 处的总光场

$$E(z, t) = E^+(z) \exp(-i\omega_L t) + H. C \quad (3)$$

正频部分

$$E^+(z) = e_0 \hat{e} e^{ikz} + e_0 \hat{e}' e^{-ikz} \quad (4)$$

在 OZ 轴上运动的自由原子与光场的相互作用哈密顿量为

$$V = -[D^+ \cdot E^+(z) \exp(-i\omega_L t) + D^- \cdot E^-(z) \exp(i\omega_L t)] \quad (5)$$

D^+ 、 D^- 分别为原子偶极矩算符的上升和下降部分. 由图 1 表示的原子跃迁的 Clebsch-Gordon 系数, 原子与光场相互作用哈密顿量的表达式可写成

$$\begin{aligned} V = & \frac{\hbar\Omega}{\sqrt{2}} \sin kz \left[|e_{3/2}\rangle \langle g_{1/2}| + \frac{1}{\sqrt{3}} |e_{1/2}\rangle \langle g_{-1/2}| \right] \exp(-i\omega_L t) \\ & + \frac{\hbar\Omega}{\sqrt{2}} \cos kz \left[|e_{-3/2}\rangle \langle g_{-1/2}| + \frac{1}{\sqrt{3}} |e_{-1/2}\rangle \langle g_{1/2}| \right] \exp(-i\omega_L t) \\ & + H. C \end{aligned} \quad (6)$$

为了简化 V 的表达式, 我们把 OZ 轴的原点移至 $\lambda/8$ 处, 同时定义激发态有一位相因子 $e^{\pm i\pi/4}$. Ω 表示原子跃迁的 Clebsch-Gordon 系数为 1、偶极矩为 d 时的拉比频率

$$\Omega = -\frac{2de_0}{\hbar} \quad (7)$$

由 V 的空间梯度得到作用于自由原子上的作用力

$$\begin{aligned} F = & \left\langle -\frac{dV}{dz} \right\rangle \\ = & -\frac{\hbar k \Omega}{\sqrt{2}} \cos kz \left[\bar{\rho}(g_{1/2}, e_{3/2}) + \frac{1}{\sqrt{3}} \bar{\rho}(g_{-1/2}, e_{1/2}) + c. c \right] \\ & + \frac{\hbar k \Omega}{\sqrt{2}} \sin kz \left[\bar{\rho}(g_{-1/2}, e_{-3/2}) + \frac{1}{\sqrt{3}} \bar{\rho}(g_{1/2}, e_{-1/2}) + c. c \right] \end{aligned} \quad (8)$$

其中

$$\bar{\rho}(g_i, e_j) = \langle g_i | \rho | e_j \rangle \exp(-i\omega_L t) \quad (9a)$$

$$\rho(e_i, e_j) = \langle e_i | \rho | e_j \rangle \quad (9b)$$

$$\rho(g_i, g_j) = \langle g_i | \rho | g_j \rangle \quad (9c)$$

ρ 为原子密度矩阵算符.

在偶极近似和旋转波近似下, 运动原子的布洛赫方程为 (设原子的运动速度为 v)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + v \frac{\partial}{\partial z} \right) \bar{\rho}(g_{1/2}, e_{3/2}) = & -\left(i\delta + \frac{\Gamma}{2} \right) \bar{\rho}(g_{1/2}, e_{3/2}) - \frac{i\Omega}{\sqrt{6}} (\cos kz) \rho(e_{-1/2}, e_{3/2}) \\ & + \frac{i\Omega}{\sqrt{2}} \sin kz [\rho(g_{1/2}, g_{1/2}) - \rho(e_{3/2}, e_{3/2})] \end{aligned} \quad (10)$$

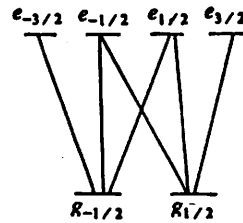


图 1 原子能级之间的跃迁

Fig. 1 Transitions between atom states

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + v \frac{\partial}{\partial z}\right) \bar{\rho}(g_{-1/2}, e_{-1/2}) = & -\left(i\delta + \frac{\Gamma}{2}\right) \bar{\rho}(g_{-1/2}, e_{-1/2}) - \frac{i\Omega}{\sqrt{6}} (\sin kz) \rho(e_{1/2}, e_{-1/2}) \\ & + \frac{i\Omega}{\sqrt{2}} \cos kz [\rho(g_{-1/2}, g_{-1/2}) - \rho(e_{-1/2}, e_{-1/2})] \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + v \frac{\partial}{\partial z}\right) \bar{\rho}(g_{1/2}, e_{-1/2}) = & -\left(i\delta + \frac{\Gamma}{2}\right) \bar{\rho}(g_{1/2}, e_{-1/2}) - \frac{i\Omega}{\sqrt{2}} (\sin kz) \rho(e_{1/2}, e_{-1/2}) \\ & + \frac{i\Omega}{\sqrt{6}} \cos kz [\rho(g_{1/2}, g_{1/2}) - \rho(e_{-1/2}, e_{-1/2})] \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + v \frac{\partial}{\partial z}\right) \bar{\rho}(g_{-1/2}, e_{1/2}) = & -\left(i\delta + \frac{\Gamma}{2}\right) \bar{\rho}(g_{-1/2}, e_{1/2}) - \frac{i\Omega}{\sqrt{2}} (\cos kz) \rho(e_{-1/2}, e_{1/2}) \\ & + \frac{i\Omega}{\sqrt{6}} \sin kz [\rho(g_{-1/2}, g_{-1/2}) - \rho(e_{1/2}, e_{1/2})] \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \rho(e_{1/2}, e_{1/2}) + \rho(e_{1/2}, e_{-1/2}) + \rho(e_{-1/2}, e_{-1/2}) + \rho(e_{-1/2}, e_{1/2}) + \rho(g_{1/2}, g_{1/2}) \\ + \rho(g_{-1/2}, g_{-1/2}) = 1 \end{aligned} \quad (14)$$

通过求解布洛赫方程,便可求出原子受到的作用力. 我们考虑弱光场($\Omega \ll \Gamma$)的情况,则原子激发态的布居和相干项与基态布居相比很小,因此可以参忽略有关的 $\rho(e_i, e_j)$ 项. 在多普勒致冷过程中,吸收一个光子,原子的速度减少一次. 由于相互作用时长,致冷过程可看作连续. 稳定的过程. 利用付里叶展开的方法,只取 $e^{\pm i k z}$ 项,则 $\bar{\rho}(g_i, e_j)$ 的稳态解为

$$\bar{\rho}(g_{1/2}, e_{1/2}) = \frac{\Omega}{4\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\frac{\Gamma}{2} + i(\delta + kv)} e^{ikz} - \frac{1}{\frac{\Gamma}{2} + i(\delta - kv)} e^{-ikz} \right] \quad (15)$$

$$\bar{\rho}(g_{-1/2}, e_{-1/2}) = \frac{\Omega}{4\sqrt{2}} \left[\frac{1}{(\delta + kv) - i\frac{\Gamma}{2}} e^{ikz} + \frac{1}{(\delta - kv) - i\frac{\Gamma}{2}} e^{-ikz} \right] \quad (16)$$

$$\bar{\rho}(g_{1/2}, e_{-1/2}) = \frac{\Omega}{4\sqrt{6}} \left[\frac{1}{(\delta + kv) - i\frac{\Gamma}{2}} e^{ikz} + \frac{1}{(\delta - kv) - i\frac{\Gamma}{2}} e^{-ikz} \right] \quad (17)$$

$$\bar{\rho}(g_{-1/2}, e_{1/2}) = \frac{\Omega}{4\sqrt{6}} \left[\frac{1}{\frac{\Gamma}{2} + i(\delta + kv)} e^{ikz} - \frac{1}{\frac{\Gamma}{2} + i(\delta - kv)} e^{-ikz} \right] \quad (18)$$

把(15)–(18)式代入(8)式,并在一个波长上求均

$$F = \frac{1}{6} \hbar k \Gamma \Omega^2 \left[\frac{1}{\frac{\Gamma^2}{4} + (\delta - kv)^2} - \frac{1}{\frac{\Gamma^2}{4} + (\delta + kv)^2} \right] \quad (19)$$

该式与利用二能级原子模型、平行偏振的光场中得到的结论相似^[12]. 下面估计致冷温度下限.

当 $|kv| \ll \Gamma$, $|kv| \ll |\delta|$ 时,有

$$F = \frac{2}{3} \hbar k^2 \Omega^2 \Gamma \frac{\delta v}{\left[\frac{\Gamma^2}{4} + \delta^2\right]^2} \quad (20)$$

当 $\delta < 0$ 时,原子受到一个阻尼力的作用,由公式 $F = -av$, 阻尼系数 a 为

$$\alpha = \frac{2}{3} h k^2 \Omega^2 \Gamma \frac{-\delta}{\left[\frac{\Gamma^2}{4} + \delta^2 \right]^2} \quad (21)$$

为了求出平衡温度,必须估算动量发散系数 D . 当致冷与发散加热达到平衡时,有^[12]

$$K_B T = \frac{D}{\alpha} \quad (22)$$

D 可以通过计算力的相关函数求得^[3, 12]. 对于多能级原子,这种计算非常复杂. 对于 $J_s = 0 \leftrightarrow J_s = 1$ 的跃迁^[14], 动量发散系数 D , 为

$$D_0 = \frac{7}{10} h^2 k^2 \Gamma S_0 \quad (23)$$

其中

$$S_0 = \frac{\Omega^2/2}{\frac{\Gamma^2}{4} + \delta^2} \quad (24)$$

假设 $J_s = 1/2 \leftrightarrow J_s = 3/2$ 的跃迁,其动量发散系数与上式近似相等,则有

$$K_B T = \frac{21}{40} \frac{\frac{\Gamma^2}{4} + \delta^2}{|\delta|} \quad (25)$$

显然,当 $\delta = -\Gamma/2$ 时,温度最低

$$K_B T = \frac{21}{40} h \Gamma \quad (26)$$

(26)式表明,采用多能级原子模型,在一维正交偏振光场中得到的多普勒致冷下限温度与采用二能级原子模型得到的结论相同. 这充分证明了真实原子的多普勒致冷的下限温度为 $h\Gamma$ 的量级. 同时也表明多普勒致冷与光场偏振的变化无关.

3 $\pi^+ \pi^-$ 机制内的偏振梯度致冷

考虑原子具有塞曼亚能级,则原子基态亚能级之间存在光学泵浦. 通求吸收——自发辐射的循环,原子从一个基态亚能级 g_m 被泵浦到另一个基态亚能级 g_n 上. 该循环的平均速率用 Γ 表示. Γ 也可以认为是基态线宽. Γ 可表示成 $\Gamma = 1/\tau$, τ 为两基态亚能级之间的光学泵浦时间. 在弱光场的情况下, Γ 与光强成正比. 由于光学泵浦,各个基态亚能级的布居达到稳态分布. 这种分布与激光偏振有关.

激光对原子的作用使原子基态亚能级有一个能移,称为光移^[15]. 在弱光场中,原子基态亚能级的光移幅值与光强成正比. 由于总光场的偏振特性随 OZ 轴变化,各基态亚能级的能移随 OZ 轴变化. 当原子的速度满足: τ 时间内走过 λ (波长)量级的距离时,原子保持在一个基态亚能级爬上势垒(光移达到最大值),原子的动能转化为势能. 当原子达到势垒的最大值时,具有泵浦到势谷(另一基态亚能)的最大几率,原子的势能被荧光光子携带走. 由于偏振特性周期性的变化,上述过程不断重复,从而达到致冷的目的.

作用于原子上的平均力^[10-11]

$$F = \frac{-\alpha v}{1 + v^2/v_s^2} \quad (27)$$

其中

$$v_c = \frac{1}{2k\tau_r}; \frac{1}{\tau_r} = \frac{2}{9}\tau S_0 \quad (28)$$

当 $v=v_c$ 时,作用力取得最大值. 因此,偏振梯度致冷的速度范围为 $v \sim v_c$. 当 $v \ll v_c$ 时,

$$F = -\alpha v \quad (29)$$

阻尼系数 α 为

$$\alpha = -\frac{2}{3}hk^2\delta S_0\tau_r \quad (30)$$

该致冷机制的平稀温度

$$K_B T = \frac{h\Omega^2}{8|\delta|} \quad (\Gamma \ll |\delta|) \quad (31)$$

该式与实验相符^[6-9].

4 多普勒致冷与偏振梯度致冷的关系

在多普勒致冷中,原子的速度范围为 $kv \sim \Gamma$,而在偏振梯度致冷中,原子的速度范围为 $v \sim v_c$. 当原子的速度满足 $kv_c < kv < \Gamma$ 时,需要同时考虑两种致冷效应. 这时原子基态布居由下式表示^[11]

$$\rho(g_i, g_i) = -\frac{1}{\tau_r} [\rho(g_i, g_i) - \rho^0(g_i, g_i)] \quad (32)$$

$$\rho^0(g_{1/2}, g_{1/2}) = \sin^2 kz \quad (33)$$

$$\rho^0(g_{-1/2}, g_{-1/2}) = \cos^2 kz \quad (34)$$

$\rho_0(g_i, g_i)$ 为 $v=0$ 时原子的基态布居. 由(32)式与(10)~(14)式联立,并把得到的结果代入(8)式,在一个波长上求平均后便可得到力的表达式

$$F = \frac{1}{3}hk\Gamma[S_2 - S_1] + \frac{1}{3} \frac{hk^2\tau_r v}{1 + 4k^2v^2\tau_r^2} [S_1(\delta + kv) + S_2(\delta - kv)] \quad (35)$$

其中

$$S_1 = \frac{\Omega^2/2}{\Gamma^2 + (\delta + kv)^2}; S_2 = \frac{\Omega^2/2}{\Gamma^2 + (\delta - kv)^2} \quad (36)$$

显然,当 $kv \sim \Gamma$ 时,原子速度比较大,(35)式的第二项与第一项相比可以忽略,得到的结果与(19)式相同. 说明原子只受到多普勒致冷力的作用. 随着多普勒致冷,原子的速度逐渐减小,当原子的速度满足 $v \sim v_c$ 时, $S_1 \sim S_2 \sim S_0$, 由(35)式得到的结果与(27)式相同. 说明多普勒致冷失效,偏振梯度致冷起主导作用.

5 结论

我们采用多能级原子模型,讨论了一维正交偏振光场中自由原子的多普勒致冷,得到的结论与采用二能级原子模型的结果相同. 这充分证明了自由原子的多普勒致冷的下限温度为 $h\Gamma$ 的量级;同时也证明了多普勒致冷与光场的偏振变化无关,我们还讨论了多普勒致冷与偏振梯度致冷的关系. 证明了一维正交偏振光场中自由原子的激光致冷,实际上是从多普勒致冷跃变到偏振梯度致冷的过程.

参 考 文 献

- [1] Hansch T, Schawlow A, *Opt. Commun.*, **13**(1975), 68.
- [2] Wineland D, Dehmelt H, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **20**(1975), 637.
- [3] Cook R, *Phys. Rev.*, **A22**(1980), 1078.
- [4] Gordon J, Ashkin A, *Phys. Rev.*, **A21**(1980), 1606.
- [5] Stenholm S, *Rev. Mod. Phys.*, **58**(1986), 699.
- [6] Lett P *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1989), 169.
- [7] Shevy Y *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1989), 1118.
- [8] Dalibard D *et al.*, in *Atomic Physics 11* (Haroche S *et al.*, eds.), World Scientific, Singapore (1989), p199.
- [9] Chu S *et al.*, in *Atomic Physics 11* (Haroche S *et al.*, eds.), World Scientific, Singapore (1989), p636.
- [10] Delibard J, Cohen-Tannoudji C, *J. Opt. Soc. Am.*, **B6**(1989), 2023.
- [11] Lett P D *et al.*, *J. Opt. Soc. Am.*, **B6**(1989), 2084.
- [12] Ungar P J *et al.*, *J. Opt. Soc. Am.*, **B6**(1989), 2058.
- [13] Dalibard J, Cohen-Tannoudji C, *J. Phys.*, **B17**(1984), 4577.
- [14] Dalibard J, Cohen-Tannoudji C, *J. Phys.*, **B18**(1985), 1667.
- [15] Cohen-Tannoudji C, *Ann. Phys. (Paris)*, **7**(1962), 423, 469.

Relationship Between Doppler Cooling and Polarization Gradient Cooling

Bian Baoxiang Guo Guangcan

(Department of Physics)

Abstract Doppler cooling of free atoms in one dimensional orthogonal linear polarization laser field is discussed in the model of multiplied atomic states. The friction force is derived, and the lowest temperature of Doppler cooling is obtained. The relationship between Doppler cooling and polarization gradient cooling is discussed.

Key words Doppler cooling, polarization gradient cooling, laser cooling

跳跃电导的一种逾渗模型*

辛厚文 廖结楼

(近代化学系, 结构分析开放实验室)

摘 要 本文用逾渗理论方法, 研究了非晶材料中电子跳跃电导率 σ 与分数维 d_f 之间的关系, 并指出在此电子输运过程中, 费米能级附近的电子定域态分布有可能呈分形特征。

关键词 跳跃电导, 逾渗, 分数维

中图法分类号 O482.4

PACS(1992) 64.60Ak

1 引言

在导电高聚物^[1]及某些非晶材料^[2]实验中, 发现直流电导率 σ 与温度之间具有如下关系:

$$\sigma(T) \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^m\right] \quad (1)$$

其中, T_0 是常数, $m = \frac{1}{d+1}$, d 为欧氏空间维数. 从(1)式可见, $\sigma \sim T$ 关系与欧氏空间维数 d 密切相关. 一般来说, $\sigma \sim T$ 关系的类型对应着不同的导电机理. Mott^[3]提出跳跃电导机制, 并对(1)式进行了解释. Pollak^[4]和 Amebaoka^[5]利用逾渗理论也得到了类似的结果. 本文对跳跃电导过程, 通过渗流模型得到与(1)式相类似的结果, 并把 σ 与分形维数^[6] d_f 联系起来.

2 $\sigma \sim d_f$ 关系推导

所谓跳跃电导是指费米面附近的电子借助声子从一个局域态跳到另一个局域态的输运过程, 这种跳跃过程的几率可表达为^[3]

$$p \propto \exp\left[-2\alpha R - \frac{\Delta E}{kT}\right] \quad (2)$$

其中, R 为跳跃距离, α^{-1} 为局域电子态的局域长度, ΔE 为两个局域电子态的能量差, k 为玻尔兹曼常数.

利用如下方法, 构造逾渗模型: 在逾渗网络上的每个格点代表电子局域态所处的空间位置和所具有的能量, 当电子从一个局域态跳到另一局域态时, 就定义其相应的格点之间是连通的. 形成全连通的集团时, 意味着逾渗网络处于临界转变点.

电子从第 i 个格点跳跃到第 j 个格点的平均速率可表达为

$$\Gamma_{ij} = \langle n_i (1 - n_j) r_{ij} \rangle \quad (3)$$

其中, n_i 和 n_j 分别是 i 和 j 格点上电子的占据数, r_{ij} 是电子从 i 格点跳跃到 j 格点上的速率, 可取为^[3]

$$r_{ij} = \begin{cases} r_0 e^{-2\alpha R_{ij} - (E_j - E_i)/kT} & E_j > E_i \\ r_0 e^{-2\alpha R_{ij}} & E_j < E_i \end{cases} \quad (4)$$

在无外场作用下, 由细致平衡原理可得

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_{ji} \quad (5)$$

不考虑电子—电子相关时, 有

$$\langle n_i, n_j \rangle = \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle \quad (6)$$

并取

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{1 + \exp(E_i/kT)} \quad (7)$$

其中, E_i 是第 i 格点电子局域态的能量与费米能级之差。对于 $\langle n_j \rangle$ 也可取相同形式。由 (3)、(4)、(6) 和 (7) 式可得到 Γ_{ij} 的近似表达式:

$$\Gamma_{ij} \cong r_0 \exp[-2\alpha R_{ij} - (|E_i| + |E_j| + |E_i - E_j|)/2kT]$$

一般来说, 电阻网络的电导率可表达为

$$\sigma = \tilde{G}/\tilde{R} \quad (9)$$

其中, $\tilde{G}$ 为网络电导, $\tilde{R}$ 为其空间尺度特征量。对于第 i 格点到第 j 格点的跳跃电导 G_{ij} , 可表达为

$$G_{ij} = \frac{e^2}{kT} \Gamma_{ij} \quad (10)$$

若用 G_c 表示逾渗转变时的电导, 那么在此逾渗网络上可能有如下的几种情况发生:

① $G_{ij} \gg G_c$ 且只形成局部连通的集团, 由于没有形成全连通的集团, 从而对整个逾渗网络的电导没有贡献;

② 虽可形成全连通的集团, 但是 $G_{ij} < G_c$, 因此对整个网络电导贡献不大;

③ $G_{ij} \geq G_c$ 且形成全连通集团, 显然这种情况对逾渗网络电导的贡献是主要的。

根据上述分析, 跳跃电导的逾渗网络必须满足的条件是:

$$G_{ij} \geq G_c \quad (11)$$

由 (8)、(10) 和 (11) 式可得到

$$2\alpha R_{ij} + (|E_i| + |E_j| + |E_i - E_j|)/2kT < \ln\left(\frac{r_0}{\Gamma_c}\right) \quad (12)$$

$$\text{其中 } \Gamma_c = \frac{kTG_c}{e^2} \quad (13)$$

引入

$$R_{\max} = \frac{1}{2\alpha} \ln\left(\frac{r_0}{\Gamma_c}\right) \quad (14)$$

$$E_{\max} = kT \ln\left(\frac{r_0}{\Gamma_c}\right) \quad (15)$$

可把 (12) 式写为如下形式

$$\frac{R_{ij}}{R_{\max}} + \frac{|E_i| + |E_j| + |E_i - E_j|}{2E_{\max}} \leq 1 \quad (16)$$

由此可得到 $R_{\max}$ 和 $E_{\max}$ 分别有长度和能量的量纲, 并且

$$R_{ij} = |r_i - r_j| < R_{\max} \quad (17)$$

$$|E_i - E_j| < E_{\max} \quad (18)$$

一般说来, 当逾渗网络处于临界转变状态时, 由于它形成了全连通的无穷大集团, 从而具有标度不变性, 这种临界状态的逾渗网络呈现分形结构^[6,7]. 由于在临界转变状态时, 逾渗网络上每个格点的平均连通数是一个常数, 并由分维数 d_f 的定义, 可得

$$nR_{\max}^d = C \quad (19)$$

其中, C 为常数, n 是能量在 $|E_i| \leq |E_{\max}|$ 时, 逾渗网络每单位体积中格点数目, 可表达为

$$n = 2\rho_0 E_{\max} \quad (20)$$

其中, ρ_0 是电子态密度. 由 (14)、(15)、(19) 和 (20) 式可得

$$\ln\left(\frac{r_0}{l_c}\right) = \left(\frac{2^{d_f-1} \cdot \alpha^{d_f} \cdot C}{\rho_0 k T}\right)^{1/d_f+1} \quad (21)$$

在逾渗网络临界转变时,

$$\sigma = \frac{G_c}{R} \propto G_c \quad (22)$$

由 (13)、(21) 和 (22) 式可得

$$\sigma \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/d_f+1}\right] \quad (23)$$

其中

$$T_0 = \frac{C \cdot 2^{d_f-1} \cdot \alpha^{d_f}}{\rho_0 k} \quad (24)$$

3 讨论

我们把 (23) 式写成与 (1) 式类似的形式, 二者区别在于:

(i) 在 (23) 式中, $m = \frac{1}{d_f+1}$, 是用分维数取代欧氏空间维数 d , d_f 是表示电子局域态所形成的逾渗网络, 当其处于临界转变时形成分形结构的分维数, 其意义显然与 d 有明显的区别。

(ii) 在 (23) 式中, T_0 不仅与电子密度 ρ_0 有关系而且与 d_f 有关, 与 (1) 式 T_0 也有差别。

我们所得到的结果 (23) 式表明: 在具有电子局域态体系时, 它们跳跃电导率与电子局域态的空间分布规律密切相关。如果这种分布具有分形结构时, 那么它与分维数 d_f 具有类似与 (1) 式的形式。最近的研究工作^[8]有证据显示在电子跳跃体系有分形行为特征, 但更深入的工作还有待进一步深入下去。

参 考 文 献

- [1] 钱人元, 高分子通报, 1991, No. 2, p65.
- [2] Mott N F, Davis E A, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, 2nd Clarendon Press, Oxford, 1979. p34.

- [3] Mott N F, *Phil. Mag.*, 19(1969), 835.
- [4] Pollad M, *J. Non-Cryst Solids*, 11(1972), 1.
- [5] Ambegaokar V, Halperin B I, Langer J S, *Phys. Rev.*, B4(1971), 2612.
- [6] Mandelbrot B B, *The Fractal Geometry of Nature* (Freeman, San Francisco, 1982)
- [7] Orbach R, *Science*, 231 (1986), 814.
- [8] Frydman A, Cohen O and Ovadyahu Z, *Solid State Communications*, 83(1992), No. 3, 249.

A Percolation Model About Hopping Conducting

Xin Houwen Liao Jielou

(Dept. of Modern Chemistry, the Structural Research Lab.)

Abstract In this paper, the percolation theory is applied to the study of the relationship between the hopping conductivity σ in non-crystal materials and the fractal dimension d_f . The result is consistent with the experiments. In addition, it is pointed out that the distribution of the localized states of electrons near Fermi levels may have a fractal feature in the electronic hopping process.

Key words hopping conducting, percolation, fractal dimension

PACS(1992) 64.60 Ak

CuO-La₂O₃/γ-Al₂O₃ 上 CO 和 NO 吸附的红外光谱研究*

田扬超 伏义路 林培琰

(国家同步辐射实验室)

(近代化学系)

摘 要 应用 XRD 分析了催化剂的体相结构,用红外光谱研究了 CO 和 NO 在 CuO-La₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂上的吸附,并对表面铜的价态进行了表征. 氧化态样品的体相存在 CuO、CuAl₂O₄,可能还有 CuLa₂O₄ 物相,表面铜以+2 价的形式存在. 还原态样品的体相存在 Cu⁰、CuLa₂O₄,可能还有 CuAlO₂,表面存在 Cu⁰、Cu⁺和少量的 Cu²⁺. CO 容易在 Cu⁰、Cu₂O 及 CuAlO₂ 上形成分子态吸附;同时还存在 HCO₃⁻、CO₃²⁻ 物种. NO 容易吸附在 CuO、CuAl₂O₄ 和 CuLa₂O₄ 上,在 Cu⁰ 上可能解离吸附,还产生 NO₂⁻ 吸附物种. 氧化态样品上,150℃ 以上,CO 使 Cu²⁺ 还原为 Cu⁺. 还原态样品上,NO 和 CO 交替吸附和共吸附实验证明低温出现了 NO/Cu²⁺ 和 CO/Cu⁺ 的选择吸附现象.

关键词 CO 吸附,NO 吸附,CuO-La₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂

中图法分类号 O643.3

1 前言

CuO 作为活性组份已应用于氧化、加氢、CO 和碳氢化合物的燃烧以及 NO_x 还原等多种催化反应中. 稀土作为助剂加入催化剂中,可以改善催化剂的某些性质. 在 CuO/γ-Al₂O₃ 催化剂中加 La₂O₃ 后,可以提高催化剂的热稳定性.

我们曾经详细地研究了 CuO/γ-Al₂O₃ 催化剂的结构及吸附性能,发现当氧化态样品被抽空时表面上 Cu⁺ 和 Cu²⁺ 并存. 气相中 NO 和 CO 共存时,存在 CO/Cu⁺ 和 NO/Cu²⁺ 的选择吸附现象^[1,2]. 而在还原态样品上 NO 和 CO 吸附和反应时,产生了 N₂O 和 NCO 等中间物种,同时还讨论了 NO 和 CO 反应的基元步骤^[3].

本文对 CuO/γ-Al₂O₃ 催化剂添加 La₂O₃ 后,催化剂结构变化以及样品中添加 La₂O₃ 对 CO 和 NO 吸附和反应的影响进行了研究.

2 实验部分

催化剂制备 将 γ-Al₂O₃ 浸入原子比为 La³⁺:Cu²⁺=1 的一定量的硝酸盐混合溶液中静置

0.5h, 过夜烘干. 在空气中 350℃分解 2h, 800℃焙烧 5h. 催化剂中 CuO 含量为 5%.

红外光谱(IR)测定 将催化剂制成自支撑的薄片, 装入红外池. 该池可以在-150℃至室温原位测谱, 详见文献[9]. 450℃用氧气、氢气原位氧化 1.5h 或还原 2h, 分别得到氧化态或还原态样品. 详细步骤及吸附气体见文献[1,8].

X-射线衍射(XRD)测定 使用 D/Max-rA 型转靶 X 射线衍射仪, 光源为 CuKα(λ=1.518Å)线.

3 实验结果与讨论

3.1 XRD 分析

由于 CuO 的分散性, 使用 CuO 含量为 5% 的 CuO-La₂O₃/γ-Al₂O₃ 的样品测定晶相结构未能检测到铜的任何物相, 为此特制备了 CuO 含量为 15% Cu:La=1:1 的样品进行 XRD 测定. 图 1 是实验结果, a, b 分别为氧化态和还原态样品的 XRD 谱.

由图 1 可以看出氧化态样品的体相结构为 CuO(*d*(Å)值为 2.535, 2.326)、CuAl₂O₄(*d*(Å)值为 2.83, 2.42, 1.42). 其中 *d*(Å)值为 3.754, 2.6905, 2.192, 1.903, 1.7068, 1.511 的衍射峰线和 CuLa₂O₄ 的标准卡片值比较接近, 故样品中可能还有 CuLa₂O₄. 可见加入 La₂O₃ 后, 不仅能够生成 Cu-Al-O 聚集相(CuAl₂O₄), 而且还能产生 Cu-La-O 的聚集相(CuLa₂O₄). 还原态的体相为 Cu⁰(*d*(Å)值为 2.089, 1.8106). *d* 值为 3.754, 2.6905, 2.192, 1.903, 1.7068, 1.511 的衍射峰强度和氧化态谱图比较几乎没有变化, 即样品中 CuLa₂O₄ 基本没有减少. 加入 La₂O₃, 催化剂的聚集相比较难还原. CuAlO₂ 和 CuLa₂O₄ 三强线的 *d* 值接近, 结合下面红外光谱的实验结果来看, 样品中可能还存在 CuAlO₂.

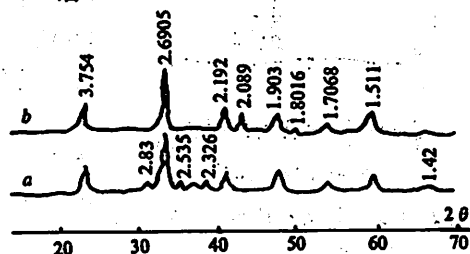


图 1 CuO-La₂O₃/γ-Al₂O₃ 的 XRD 结果

Fig. 1 XRD pattern of CuO-La₂O₃/γ-Al₂O₃ (CuO wt. 15%)

3.2 氧化态样品的 IR 测定

3.2.1 CO 吸附 图 2 示出了 30 torr CO 吸附的红外差谱. 图中(a)RT, (b)100℃, (c)150℃, (d)200℃, (e)250℃, (f)300℃, (g)350℃. -150℃至室温, 除 CO 在 Al₂O₃ 上的物理吸附外, 没有观察到 CO 的其他吸附态(图 2 中未示出). 虽然样品中有大量的 Cu²⁺, 但在此未能检测到 CO 的分子态吸附. 在 CuO/γ-Al₂O₃ 催化剂上同样条件下, 能够检测到 CO 在 Cu²⁺ 上弱的分子态吸附^[1,2]. 可能是因样品中 CuO 较少, CO 在 CuAl₂O₄ 和 CuLa₂O₄ 上吸附比在 CuO 上更加困难, 所以很难检测到 CO 的分子态吸附.

室温时, 表面上没有检测到任何吸附物种. 100℃~150℃时, 表面上生成 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻^[2], 它们的红外波数分别位于 1640、1420、1230cm⁻¹(HCO₃⁻) 和 1560cm⁻¹(CO₃²⁻). 温度升高, 表面 CO₃²⁻ 增多. 在 300℃时, CO₃²⁻ 的 1300cm⁻¹ 吸收峰出现. 250℃则出现高温稳定的 HCO₃⁻ (1640、1460、1260cm⁻¹)^[2].

在 150℃时, 除存在 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 物种的吸收峰外, 还出现 2115cm⁻¹ 吸收峰, 这一吸收峰应是 CO 在 Cu⁺ 上的吸附^[1-3,8]. 说明此时 CO 已将表面部分 Cu²⁺ 还原为 Cu⁺. 这一温度与未加

La_2O_3 的 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 CO 使 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ 的温度接近, 并且随温度升高, 这一吸收峰增强. 但是在 300°C , CO 能将 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上的 Cu^+ (或 Cu^{2+}) 进一步还原成 Cu^0 , 而 $\text{CuO}-\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面始终没有出现 Cu^0 , 这说明加入 La_2O_3 后, 催化剂中的铜离子比较难还原.

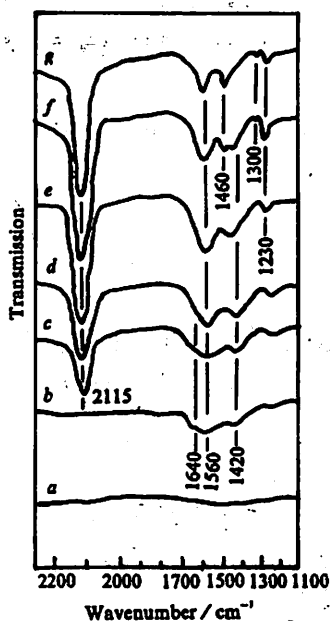


图 2 CO 在氧化态样品上吸附的红外差谱

Fig. 2 IR differential spectra of CO adsorption on oxidized sample.

3. 2. 2 NO 吸附 25 torr NO 吸附的红外差谱见图 3, 图中 (a) -150°C , (b) evacuated to 1×10^{-1} torr at -150°C , (c) -100°C , (d) RT , (e) 100°C , (f) 150°C , (g) 250°C , (h) 300°C , (i) 350°C . -150°C 时, 谱图上有 $1880, 1862\text{cm}^{-1}$ 两个吸收峰, 前文 [1, 2] 中已证实 $1880, 1862\text{cm}^{-1}$ 分别是 NO 在 Cu^{2+} (CuO)、 Cu^{2+} (CuAl_2O_4) 上分子态吸附的吸收峰. 在此氧化态样品中除 CuO 、 CuAl_2O_4 外, 可能还有 CuLa_2O_4 . CuLa_2O_4 和 CuAl_2O_4 均为尖晶石的结构, NO 在 Cu^{2+} (CuLa_2O_4) 上吸附的红外波数也可能位于 1862cm^{-1} .

室温以上, NO 吸附, 除分子态吸附外, 表面还生成 NO_2 物种. $1700 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ 之间的吸收峰为 NO_2 物种的吸收峰 [2, 7, 8].

另外, $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中加入 La_2O_3 后, CO 在 Cu^+ 和 NO 在 Cu^{2+} (CuO) 上分子态吸附的红外吸收峰 (在 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, CO 在 Cu^+ 及 NO 在 Cu^{2+} (CuO) 上吸附的红外吸收峰分别位于 $2120, 1888\text{cm}^{-1}$) 都向低频方向移动 ($2115, 1880\text{cm}^{-1}$), 说明 La_2O_3 对这两种铜离子存在电子效应.

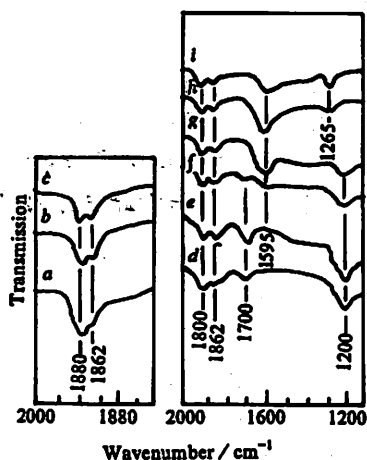


图 3 NO 在氧化态样品上吸附的红外差谱
Fig. 3 IR differential spectra of NO adsorption on oxidized sample

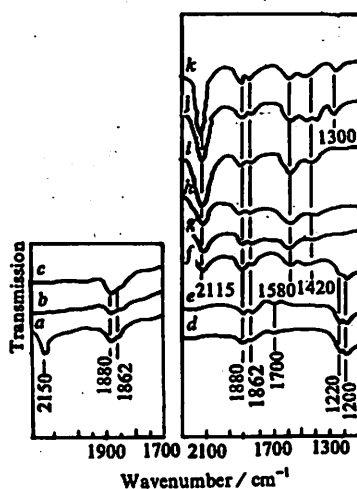


图 4 CO 和 NO 在氧化态样品上共吸附的红外差谱
Fig. 4 IR differential spectra of CO and NO coadsorption on oxidized sample

3.2.3 CO和NO共吸附 图4显示了CO和NO共吸附(15 torr CO+15 torr NO)的红外差谱. 图中, (a) -150℃, (b) evacuated to 1×10^{-1} torr at -150℃, (c) -100℃, (d) RT, (e) 100℃, (f) 150℃, (g) 200℃, (h) 250℃, (i) 300℃, (j) 350℃, (k) 400℃. 在-150℃时, 只有CO在γ-Al₂O₃上(2150cm⁻¹)和NO在Cu²⁺上(1880、1862cm⁻¹)的吸附. 在-150℃抽空或在吸附气体的气氛下升温至-100℃, 仍只存在NO在Cu²⁺上的吸附, 并且升温至400℃, 表面都存在NO在Cu²⁺上的分子态吸附. 由此可见催化剂中加入La₂O₃后, NO在Cu²⁺上吸附较强的性质不受影响.

室温至150℃, 表面还存在NO₂物种, 无HCO₂⁻和CO₃²⁻物种, 这一点和没有加La₂O₃的催化剂不同, CO和NO在CuO/γ-Al₂O₃催化剂上高温(室温以上)共吸附时, 表面没有NO₂物种.

在150℃时, 表面上出现了CO在Cu⁺上的分子态吸附(2115cm⁻¹)和CO₃²⁻物种. 由此可见CO和NO共吸附时, CO在同样的温度下, 也能将表面Cu²⁺部分还原为Cu⁺. 温度升高, Cu⁺增多, CO₃²⁻的量也随之增大. 150℃时, 表面出现HCO₂⁻物种, 300℃时, 低温稳定的HCO₂⁻消失. 350℃时, 生成高温稳定的HCO₂⁻物种. CO和NO共吸附同CO单独吸附相比较, CO₃²⁻和HCO₂⁻(低温稳定和高温稳定的HCO₂⁻)生成温度升高.

XRD、低温IR都证明氧化态样品中只有Cu²⁺存在, 未检测到低于2价的铜离子存在. 而在氧化态CuO/γ-Al₂O₃催化剂中, 体相为Cu²⁺, 表面则是Cu²⁺和Cu⁺并存, 这也说明催化剂表面Cu²⁺在La₂O₃的影响下, 不容易还原成Cu⁺.

3.3 还原态样品的IR测定

3.3.1 CO吸附 图5是30torr CO在还原态样品上吸附的红外差谱. 图中, (a) -150℃, (b) evacuated to 1×10^{-1} torr at -150℃, (c) -100℃, (d) RT, (e) 100℃, (f) 150℃, (g) 200℃, (h) 250℃, (i) 300℃, (j) 350℃, (k) 400℃. -150℃, 谱图显示出2150、2115(肩峰)、2107、2093cm⁻¹(肩峰)四个吸收峰. 2150cm⁻¹是CO在γ-Al₂O₃上的吸附^[1,2], 2093cm⁻¹是CO在Cu⁰上的吸附^[2,8]. 由文献结果^[1-6]可知, 2115cm⁻¹和2107cm⁻¹都应是CO在Cu⁺上的吸附, 在前文^[1,2]已确知2115cm⁻¹是CO在Cu⁺(Cu₂O)上的吸附, 从本文的实验结果来看, 2115cm⁻¹和2107cm⁻¹的强度及随温度变化规律不一致, 不可能是CO的孪生吸附峰, 故2107cm⁻¹很可能是CO在另一种Cu⁺上的分子态吸附. 结合XRD的结果, 催化剂中可能还存在CuAlO₂. 综合来看2107cm⁻¹可能是CO在Cu⁺(CuAlO₂)上的吸附. -150℃抽空或在吸附气氛中升温, 2115cm⁻¹和2107cm⁻¹两吸收峰明显显露.

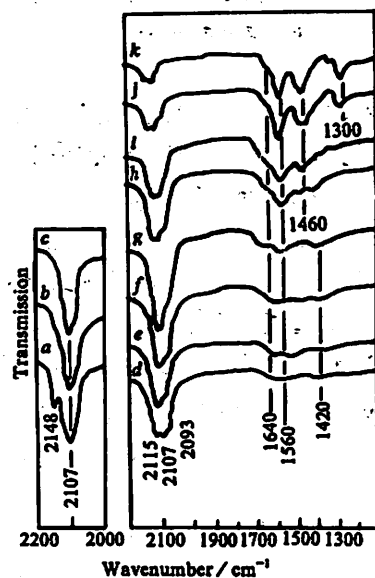


图5 CO在还原态样品上吸附的红外差谱
Fig. 5 IR differential spectra of CO adsorption on reduced sample

室温至200℃, 随温度升高, CO在Cu⁺和Cu⁰上的吸附增强, 而且, 表面上生成HCO₂⁻、

CO_3^{2-} 物种. 250°C 至 400°C , CO 在 Cu^0 和 Cu^+ 上的吸附随温度升高而减弱. 这时 2115cm^{-1} 吸收峰的强度比 2107cm^{-1} 吸收峰的强度弱一些. 同时表面出现高温稳定的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 继续随温度升高而增加.

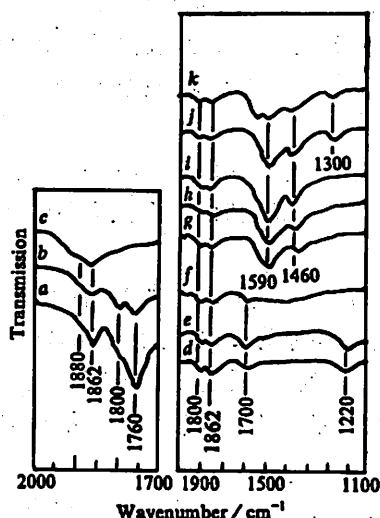


图 6 NO 在还原样品上吸附的红外差谱

Fig. 6 IR differential spectra of NO adsorption on reduced sample

3.3.2 NO 吸附 25 torr NO 在还原态样品上吸附的红外差谱见图 6. 图中, (a) -150°C , (b) evacuated to 1×10^{-1} torr at -150°C , (c) -100°C , (d) RT, (e) 100°C , (f) 150°C , (g) 200°C , (h) 250°C , (i) 300°C , (j) 350°C , (k) 400°C . 在 -150°C 时, 谱图出现 1880 (肩峰)、1862、1800、 1760cm^{-1} 四个吸收峰. 1880cm^{-1} 是 NO 在 Cu^{2+} (CuO) 上的吸附^[1,2]. 1800cm^{-1} 是 NO 在 Cu^+ (Cu_2O) 上的吸附^[1-6]. 在前文^[1,2]已确知 1862cm^{-1} 是 NO 在 CuAl_2O_4 上的吸附, 在还原态 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品中, 由于 CuAl_2O_4 很少, 几乎检测不到 NO 在 Cu^{2+} (CuAl_2O_4) 上的吸附 (1862cm^{-1} 吸收峰不能明显显示出来, 但 NO 在 $\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}$ 上的吸收峰 (1888cm^{-1}) 还能够较明显显示出来^[9]). 而在此处不同, 由谱图可以看出 1862cm^{-1} 吸收峰的强度比 1880cm^{-1} 吸收峰的强度更强. 在还原态 $\text{CuO-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中, XRD 虽然未有检测到 CuAl_2O_4 物相, 但检测到还原态和氧化态样品中 CuLa_2O_4 的峰强接近, 说明有相当量难于还原的 CuLa_2O_4 . 由于 NO 在 Cu^{2+} (CuLa_2O_4) 上吸收红外

波数也位于 1862cm^{-1} , 故这时会出现 1862cm^{-1} 吸收峰的强度比 1880cm^{-1} 吸收峰的强度强的结果. 这也证明了我们在前面关于 NO 在 Cu^{2+} (CuLa_2O_4) 上分子态吸附的吸收峰可能也位于 1862cm^{-1} 的判断. 1760cm^{-1} 可能是 NO 在 Cu^+ (CuAlO_2) 上吸附的吸收峰. -150°C 抽空, 1862cm^{-1} 和 1760cm^{-1} 两吸收峰变弱. -100°C 时, 1800cm^{-1} 和 1760cm^{-1} 两吸收峰消失. 已知高于 -100°C , NO 不能以分子态的形式吸附在 Cu^+ 上^[1,2], 由这一点可以看出 1760cm^{-1} 也应是 NO 在 Cu^+ 上的分子态吸附.

在此, 未检测到 NO 在 Cu^0 上的分子态吸附. 前文^[8]已研究了 NO 在还原态 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附, 根据实验结果推断 NO 可能解离吸附在 Cu^0 上. 样品中加入 La_2O_3 后, NO 在 Cu^0 上可能仍然是解离吸附. 室温至 400°C , 除 NO 在 Cu^{2+} 上的分子态吸附外, 表面产生了 NO_2 吸附物种.

3.3.3 CO 和 NO 共吸附 图 7 为 15 torr CO 和 15 torr NO 共吸附的红外差谱. 图中, (a) -150°C , (b) evacuated to 1×10^{-1} torr at -150°C , (c) -100°C , (d) RT, (e) 100°C , (f) 150°C , (g) 200°C , (h) 250°C , (i) 300°C , (j) 350°C , (k) 400°C . -150°C 时, 只有 CO 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Cu^+ 和 Cu^0 及 NO 在 Cu^{2+} 上吸附的吸收峰. 此时, 1800 、 1760cm^{-1} 两个吸收峰都没有显露. 前文^[1,2]已证实 CO 和 NO 共存于体系中, CO 选择吸附在 Cu^+ 上, NO 选择吸附在 Cu^{2+} 上, 不会出现 CO 在 Cu^{2+} 和 NO 在 Cu^+ 上的吸附. 那么, 此时不出现 1760cm^{-1} 吸收峰, 也更进一步证明 1760cm^{-1} 归属为 NO 在 Cu^+ 上的吸附是比较合理的. -150°C 抽空或在吸附气氛中升温至 -100°C , 只有 CO 在 Cu^+ 上和 NO 在 Cu^{2+} 上的吸附存在.

室温至 100℃, 除上述分子吸附外, 表面上生成 HCO₃⁻ 物种, 150℃时, 表面出现 N₂O (2230cm⁻¹[8]) 和 NCO (2200cm⁻¹[8]), 而且这两种物种随温度升高而增多. 催化剂中加入 La₂O₃ 后, N₂O 和 NCO 物种生成温度都升高. 200℃时, CO₃²⁻ 物种的吸附峰明显显露, 同时生成高温稳定的 HCO₃⁻. 随温度升高, CO₃²⁻ 和高温稳定的 HCO₃⁻ 都增加.

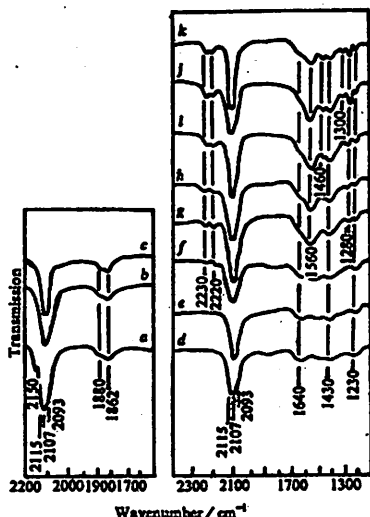


图7 CO和NO在还原态样品上共吸附的红外差谱

Fig. 7 IR differential spectra of CO and NO coadsorption on reduced sample

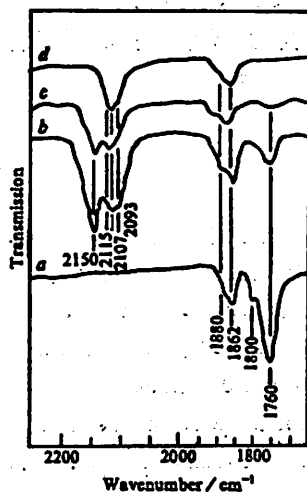


图8 NO和CO在还原态样品上交替吸附的红外差谱

Fig. 8 IR differential spectra of NO and CO alternate adsorption on reduced sample

在前文[1,2]中已证明先吸附NO后再吸附CO时,CO能够吸附在Cu⁺上,并取代NO在Cu⁺上的吸附.为了进一步证明1760cm⁻¹峰是NO在Cu⁺上吸附的吸收峰,进行了交替吸附实验. -150℃,先吸附15 torr NO后,再吸附15 torr CO的红外差谱示于图8.由图可以看出,NO吸附时,谱图显示出1880、1862、1800、1760cm⁻¹四个吸收峰(图中a);NO吸附后再吸附CO,立即记谱,1800cm⁻¹吸收峰消失,1760cm⁻¹吸收峰变弱(图中b);CO吸附后20 min记录红外光谱,1760cm⁻¹吸收峰基本消失(图中c). -150℃抽空,这一吸收峰完全消失(图中d).由实验结果可以看出,1760cm⁻¹应是NO在Cu⁺的吸附,而且只可能是NO在Cu⁺(CuAlO₂)上的吸附(因为NO在Cu⁺(Cu₂O)上吸附的吸收峰位于1800cm⁻¹).但是,就NO在这两种Cu⁺上吸附的强弱而言,NO在CuAlO₂上的吸附略强一些,所以CO吸附后,它并不是很快被CO顶替,而是逐步被CO取代.

CuO-La₂O₃/γ-Al₂O₃催化剂上仍然存在CO在Cu⁺和NO在Cu²⁺上的选择吸附现象,催化剂中加入La₂O₃并没有影响CO和NO的这一吸附性质.

4 结论

氧化态样品体相为Cu²⁺、CuAl₂O₄,可能还有CuLa₂O₄.还原态样品体相为Cu⁰、CuLa₂O₄,可能还有CuAlO₂.催化剂中加入La₂O₃后,样品中的Cu-Al-O及Cu-La-O的聚集相不容易还原.CO容易在Cu⁰、Cu₂O及CuAlO₂上形成分子态吸附,CO在Cu₂O、CuLa₂O₄上吸附红外波数各为

2115cm^{-1} 、 2107cm^{-1} . NO 容易吸附在 CuO 、 CuAl_2O_4 和 CuLa_2O_4 上, NO 在 CuO 上吸附的红外波数为 1880cm^{-1} , 在 CuAl_2O_4 和 CuLa_2O_4 上吸附的红外波数接近, 为 1862cm^{-1} , NO 可能解离吸附在 Cu^0 上. CO 吸附时, 除分子态吸附外, 还有 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 物种在表面生成. NO 吸附, 除了在 Cu^{2+} 上的分子态吸附外, 还产生 NO_2^- 吸附物种. 氧化态样品上, 150°C 以上 Cu^{2+} 被还原为 Cu^+ , CO 和 NO 共吸附低温时表面生成 NO_2^- , 高温有 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 物种生成. 还原态样品上, NO 和 CO 交替吸附和共吸附实验证明, 低温出现了 NO/Cu^{2+} 和 CO/Cu^+ 的选择吸附现象, 高温表面有 N_2O 和 NCO 生成.

参 考 文 献

- [1] 伏义路、田扬超、林培琰, *J. Catal.*, 152(1991), 85.
- [2] 田扬超、伏义路、林培琰, 分子催化, 5(1991), 325.
- [3] Busea G, *J. Mol. Catal.*, 43(1987), 225
- [4] Lodhov Y A and Davydov A A, *Kinet. Catal.*, 20(1980), 1018, 1239.
- [5] Harrison R G and Thornton E W, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 74(1978), No. 1, 2703.
- [6] Beckler R K and White M G, *J. Catal.*, 109(1988), 25.
- [7] Busca G and Lorenzelli V, *J. Catal.*, 72(1981), 303.
- [8] 田扬超、伏义路、林培琰, 分子催化, 6(1992), 403.
- [9] 伏义路、田扬超, 化学通报, 4(1989), 51.

An Infrared Spectroscopic Study on CO and NO Adsorption on $\text{CuO-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tian Yangchao

Fu Yilu Lin Peiyan

(National Synchrotron Radiation Lab.) (Department of Modern Chemistry)

Abstract. The composition of the bulk phase of $\text{CuO-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst is measured with XRD, the valance of surface copper ions and the characteristics of CO and NO adsorption are studied with infrared spectroscopy. For oxidized samples, the bulk phase is composed of CuO , CuAl_2O_4 and CuLa_2O_4 , Cu^{2+} ions are also detected on the surface. For reduced samples, the bulk phase is composed of Cu^0 and CuLa_2O_4 , and CuAlO_2 might also exist; Cu^0 , Cu^+ and small amount of Cu^{2+} are detected on the surface. CO is easily adsorbed on Cu^0 , Cu_2O and CuAlO_2 , and NO is easily formed on CuO , CuAl_2O_4 and CuLa_2O_4 . HCO_3^- and CO_3^{2-} are formed on the surface for CO adsorption. NO may be dissociatively adsorbed on Cu^0 sites. NO_2^- appears for NO adsorption. The Cu^{2+} can be reduced to Cu^+ by CO on oxidized samples above 150°C . It is also found that CO is selectively adsorbed on Cu^+ sites and NO is selectively adsorbed on Cu^{2+} sites when $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contains La_2O_3 .

Key words CO adsorption, NO adsorption, $\text{CuO-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

计算多个费曼图的不变振幅平方的 Mathematica 软件*

孙腊珍 季永华 马文淦

(近代物理系)

摘要 利用 Mathematica 符号处理系统,发展了一种用于直接计算多个费曼图不变振幅平方的软件.利用该软件,用户仅需要根据费曼规则,输入所有有贡献的图的振幅,即可求出粒子过程的不变振幅平方.

关键词 Mathematica 符号处理系统,费曼图,不变振幅平方

中图法分类号 TP317, O411.9

PACS(1992) 02.90+p

1 引言

在粒子物理研究中,常常需要从费曼图计算某个粒子反应过程的矩阵元,最后得到微分截面或全截面.这些工作的手工计算极为复杂冗长,这是因为不变振幅的计算往往会由于分子部分在计算过程中迅速增长,产生几千项,甚至更多的项,使不变振幅的计算十分复杂,以至计算量增大到手工无法进行的程度,特别是在计算高阶或多个费曼图的贡献时更是如此.

自五十年代发展起来的计算机符号处理系统,为实现这类计算的自动化提供了工具,其中新近发展的 Mathematica 系统^[1],具有很强的数学功能^[2].但要有效利用 Mathematica 系统处理高能物理中旋量及粒子相互作用过程的各种复杂运算,还需要发展相应的程序.

本文介绍的计算多个费曼图不变振幅平方的 MATHEMES (MATHEmatica Matrix Element Squared) 程序,是在我们发展的 Mathematica 系统下计算 γ 矩阵阵迹的高能程序包 GAMMA^[2] 的基础上进一步发展出来的.利用它可直接计算多个费曼图的不变振幅的平方. MATHEMES 软件具有如下特点:

(1) 输入的各费曼图的幅度表达形式,类似于量子场论按费曼规则写出幅度表示的形式,易于使用.

(2) 计算结果可用 Mathematica 和 Fortran 两种语言输出,利于进一步进行代数和数值计算.

(3)具有在程序运行中不断在内存和硬盘之间传递数据的功能,大大提高了处理复杂问题的能力.

2 软件介绍

本软件中采用 Bjorken-Drell 度规^[3],并以“项”(term)作为基本单位,程序中直接对“项”进行操作.各“项”和算符的标记,除采用文献[2]的标记外,还定义了以下的表示:

(I)旋量“项”

$U[p], U_b[p]$ 表示粒子和反粒子的旋量波函数 $u(p)$ 和 $\bar{u}(p)$,其中 p 表示动量.正反粒子的区别是由正负质量来表现的.

(I)光子极化矢量“项”

E_x, E_y, E_z, E_w 表示光子极化矢量. $G[\{E_x\}]$ 表示 $\epsilon_\mu \gamma^\mu$.

(II)手征投影算符“项”

$(\text{im}[4] \pm G[5])/2$ 表示 $(1 \pm \gamma_5)/2$, 同样, $(g_v * \text{im}[4] \pm g_a * G[5])/2$ 表示 $(g_v \pm g_a \gamma_5)/2$.

常数、 γ 矩阵及度规张量^[2]也可以作为幅度表示中的“项”.

(IV)指标说明语句 $\text{Index}[\{\mu, \nu \dots\}]$

指标说明语句 Index 将宗量 $\mu, \nu \dots$ 说明为罗伦茨指标.

(V)质量说明语句 $\text{Mass}[\{p, q \dots\}, \{m_1, m_2 \dots\}]$

质量说明语句 Mass 说明与四动量 $p, q \dots$ 对应的粒子质量分别为 $m_1, m_2 \dots$, 如果是反粒子,相应的质量前加负号.

(VI)振幅平方算符 $\text{Amp}[\{tu_1\}, \{tu_2\} \dots]$

振幅平方算符 Amp 中的宗量对应一个物理过程所有有贡献的费曼图. Amp 算符中宗量是按费曼图划分的,每个大括号内含一个宗量,一个费曼图幅度表示对应于一个宗量.用户需按费曼图规则书写各宗量的表示,以逗号分隔宗量中的各项,并用大括号分隔每个宗量.

3 使用说明

用户使用本软件计算不变振幅时,首先应在 Data.m 文件中,按顺序写入以下内容:

$\text{Index}[\{\mu, \nu \dots\}]$

$\text{Mass}[\{p_1, p_2, \dots\}, \{m_1, m_2 \dots\}]$

(各种运动学关系及守恒量)

$\text{Amp}[\{tu_1\}, \{tu_2\}, \dots]$

建立了 Data.m 后,在 DOS 状态下,键入命令

$\text{MATHEMES } a_1, a_2$

其中参数 a_1 表示计算过程中是否选择人工干预,例如 AUTO 表示不进行人工干预,其它符号表示选择人工干预,计算过程中将显示部分结果.参数 a_2 表示进入,退出 Mathematica 系统的次数.

当运算过程中遇到因内存紧张而使运算速度减慢,甚至不能进行时,该软件自动退出 Mathematica 系统,同时将已算好的结果存入 ZDATA 文件,然后再进入 Mathematica 系统,继续进行计算.

整个计算结果存放在 ZDATA 文件中,如 $a[2,2]$ 表示 Amp 中第二个费曼图的幅度与其自身共轭的乘积, $a[2,4]$ 表示 Amp 中第二个图的幅度与第四个图的幅度共轭的乘积。

4 实例

以康普顿散射为例, DATA.m 文件中的程序如下:

```
EX · PI = 0; EY · PI = 0; PF · PI = M^2 + KF · KI
KI · PI = M · K; KF · PI = M · KP; EX · PF = -EX · KF
EY · PF = EY · KI; KI · PF = M · KP; KF · PF = M · K
EX · KI = 0; KF · KI = (K - KP) · M; EY · KF = 0
KI · KI = 0; KF · KF = 0; PI · PI = M^2; PF · PF = M^2
Mass[{PI, PF}, {M, M}]
Amp[{Ub[PF], G[{EY}], G[{PI + KI}] + M, G[{EX}]/(2 * KI · PI), U[PI]},
{Ub[PF], G[{EX}], G[{PI - KF}] + M, G[{EY}]/(-2 * KF · PI), U[PI]}]
```

运行后则在 ZDATA 文件中得到如下结果:

```
a[1,1] = (2 * KP)/K + (4 * EY · KI^2)/(K * M)
a[2,1] = -2 + 4 * EX · EY^2 + (2 * EX · KF^2)/(KP * M)
        - (2 * EY · KI^2)/(K * M)
a[2,2] = (2 * K)/KP - (4 * EX · KF^2)/(KP * M)
```

参 考 文 献

- [1] Wolfram S, Mathematica A System for Doing Mathematics by Computer, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading MA, (1988).
- [2] 季永华, 马文淦, 计算物理, 10(1993), No. 1, 210.
- [3] Bjorken J D, Drell S D, Relativistic Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, (1964), Appendix A.

A Mathematica Program for Calculating Multiple Feynman Diagrams With Invariable Squared Amplitudes

Sun Lazhen Ji Yonghua Ma Wengan

(Department of Modern Physics)

Abstract A Mathematica program is introduced. Users of the program will only need to feed in the amplitudes of all the contributing diagrams according to the Feynman rule to obtain the invariable squared amplitudes of the particle reaction process.

Key words Mathematica Symbolic Manipulation System, Feynman diagram, invariable squared amplitudes

含水黑云母和角闪石中的氩扩散实验研究*

陈道公 贾命命 李彬贤 陆全明

(中国科学技术大学)

谢鸿森 侯 渭

(中国科学院地球化学研究所)

摘要 对含水黑云母(实验温度为 800℃、1000℃)、角闪石(实验温度 900℃)在压力 0.5~2.0GPa 时进行了氩扩散研究,发现含水情况下黑云母的氩扩散特性明显地不同于单纯黑云母体系,其扩散系数下降 1—2 个数量级,活化能有一定增大。压力对含水黑云母和角闪石的扩散和温度的作用相反。

关键词 氩扩散,高温高压,角闪石,含水黑云母

中图法分类号 P597.3

各种含钾矿物中氩的扩散行为始终是地质年代学的一项重要基础工作,1969 年 Mussett 对这一问题作了较详细的评述^[1]。这以后,Foland 对正长石^[2,3]、Gilotti 对金云母的氩扩散又进行了新的工作^[4,5],Harrison 对不同 Mg/Mg+Fe 组成的角闪石中氩扩散进行系统研究^[6],给出了角闪石氩的活化能以及一定冷却速率下的封闭温度。前人的工作只注意温度对氩扩散的影响,没有考虑压力问题,或者认为压力不影响扩散。我们对不同温压(700℃~1000℃, 0.5~2.0GPa)条件下黑云母中氩扩散行为进行了研究^[7],发现压力对氩扩散有显著作用,并给出了不同压力下的扩散系数和活化能值。本文报道我们另一项工作,即不同压力下含水黑云母体系和角闪石中的氩扩散实验结果,并与同样条件下不含水的纯黑云母体系和前人关于角闪石的氩扩散资料进行对比。

1 实验方法

有关高压设备、温压控制、实验流程等均可参见文献^[7]。

实验样品为北京房山县花岗闪长岩中分离提纯的商品黑云母和角闪石,这二个样品都是作为我国同位素年龄标样而采集和制备的。研究表明,矿物中 Ar 分布均匀,未发现过剩氩,亦未遭受后期热扰动。黑云母中 Ar 含量经多次多个实验室测定取值为 $1.823 \times 10^{-9} \text{mol/g}$ 。角闪

石的 Ar 含量目前尚未被认可,虽然各实验室测得的年龄值很接近,但氩浓度有一定差异.王松山用同位素稀释法和中子活化分析得到的放射成因 ^{40}Ar 的平均含量为 $0.2594 \pm 0.0006 \times 10^{-11} \text{mol/g}$ ^[8],核工业部北京铀矿地质研究院用同位素稀释法 14 次测定的结果为 $0.2268 \pm 0.0061 \times 10^{-11} \text{mol/g}$ (胡振铎私人通信),在以后的计算中,我们采用后一个值,因为算得的扩散系数更接近文献值.

供实验的二种样品用手工不断缓慢地碾碎至 200 目,避免过于粉碎,并尽可能筛去过细粉末,保持粒度均匀.

将大约 1g 样品置于油压机样品管中,加蒸馏水 2—3 滴,使黑云母体系含水的重量分数在 5—10%,角闪石粉末不加水,直接进行高温高压扩散实验.

加水黑云母的实验温度为 800℃、1000℃,压力为 0.5、1.0、1.5、2.0GPa,两个温度点的实验时间为 180min 和 60min;角闪石的实验温度为 900℃,压力为 0.2、0.5、1.0、2.0GPa,实验维持时间为 120min.

实验产物用常规同位素稀释法测定其放射成因 ^{40}Ar 量,测定在国家地震局地质所的 MM—1200 质谱计上进行.

2 实验结果

各实验点的测定结果列于表 1,Ar 数据用 K-Ar 年代学常用方式列出,其中 WH—1010

表 1 实验条件和测定结果
Table 1 Experiment conditions and results

No.	T (℃)	P (GPa)	t (sec)	$^{40}\text{Ar}_r$ ($\times 10^{-9} \text{mol/g}$)	$^{40}\text{Ar}_r/\Sigma^{40}\text{Ar}$ (%)	$^{40}\text{Ar}_r$ ($\times 10^{-9} \text{mol/g}$)	$^{40}\text{Ar}_r/\Sigma^{40}\text{Ar}$ (%)
ZBH—25				1.8270 1.8210	97.61 98.12		
WH—805	800	0.50	10800	1.7330	92.75	0.5327	47.69
WH—810	800	1.00	10800	1.6780	77.20	0.5387	18.60
WH—815	800	1.50	10800	1.6590	59.35	1.3565	43.79
WH—820	800	2.00	10800	1.7240	71.18	1.0940	14.18
WH—1005	1000	0.50	3600	1.4340	73.17	0.7580	13.35
WH—1010	1000	1.00	3600	1.6000	84.88	0.5552	24.73
WH—1010	1000	1.00	3600	1.5930	79.95		
WH—1015	1000	1.50	3600	1.0060	72.08	0.8513	17.82
WH—1020	1000	2.00	3600	1.0970	67.26	0.9939	18.28
J—902	900	0.20	7200	0.2118	47.80		
J—905	900	0.50	7200	0.2127	20.67		
J—910	900	1.00	7200	0.2189	11.18		
J—920	900	2.00	7200	0.2219	12.50		

注:ZBH 为未经温压处理的黑云母,WH 为加水黑云母,J 为角闪石.表中最末二列为纯黑云母体系经温压处理后的测定结果,引自文献[7].

点有二次平行测定,表明实验有相当的稳定性.为便于比较,表 1 同时列出了不含水黑云母体系在同样温压条件下获得的 Ar 扩散资料.可以看出,同样条件下含水体系明显地比不含水体系有效地保持放射性成因氩,其扩散丢失量大大小于不含水体系(表 2),同一温度下,压力升高时不含水体系 Ar 丢失量有一定的减少,尤其在低温段较为规则^[7],含水体系比较模糊,似乎在 1000℃ 时扩散量反而有所增加,对比 800℃ 和 1000℃ 二个温度点,同一压力下温度高的 Ar 丢失量大,这一点二种体系是一致的.从测定的样品中放射成因氩所占测定的氩总量比例看,含水体系维持在较高的份额上,温度和压力升高时其比例有微弱下降之势,不含水体系高温段的放射成因⁴⁰Ar 比例呈显著的下降.

未经温压处理的黑云母标样二次析氩测定结果和文献值一致^[8],表明样品处理未导致 Ar 丢失和实验测定的可靠性.

四个不同压力下角闪石的析 Ar 实验表明,它们的扩散丢失量是很低的.随压力升高其丢失量呈规则的减少,但同时样品中的放射成因 Ar 比例亦明显下降,低放射成因 Ar 比例说明,在这一过程中大量非放射成因的空气氩在实验过程中被压入角闪石晶格之间.

3 讨论

3.1 扩散模型和扩散系数

无论在何种情况下,氩从矿物中的丢失被认为是通过扩散方式进行的.实验表明,对于地质年代学中像 Ar、Sr、Pb 这样的低浓度子体同位素原子的扩散,是可以以一维的费克定律来描述,即

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

这里 D 为扩散系数, c 为单位体积中的原子浓度, t 为时间, x 为扩散距离.

在不同的初始条件和边界条件下,有不同的数学表达式,我们选择平板模型(D_p)、圆筒模型(D_c)和球模型(D_s)求解方程(1).三种模型的边界条件和有关规定已在文献^[7]中说明,所有模型中都包含一个基本假说,即经过无限长时间扩散后,样品中放射成因⁴⁰Ar 浓度将等于零.方程(1)的三种扩散模型求解后可得到扩散丢失量 f ,其表达式如下:

平板模型 D_p 为

$$f = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)\pi^2} e^{-D_p(2n+1)^2\pi^2 l^2 / 4t} \quad (2)$$

圆筒模型 D_c 为

$$f = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4}{a^2 \alpha_n^2} e^{-D_c \alpha_n^2 t} \quad (3)$$

球模型 D_s 为

$$f = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{6}{\pi^2} \frac{1}{n^2} e^{-D_s \pi^2 n^2 r^2 / 4t} \quad (4)$$

因此,根据实验测定结果和上述三式可分别算得每一温压点对应的扩散系数值(表 2).同一实验点由三种模型得三个数值,它们之间存在系统的差别,即 $D_p > D_c > D_s$,最大值和最小值不超过 8—10 倍,圆筒模型和球模型的差异平均在 2 左右.因此不同模型并不严重影响扩散系数值,它们的变化在一个数量级之内.考虑到实验用的矿物粉末总体接近等轴,以及多数作

者在以往的研究中都采用球模型,我们以后的讨论均采用球模型数据。另外,对角闪石而言,因为有二种初始量数据,以及其扩散丢失量很小,因而算得的二组扩散系数相差在一个数量级以上。但文献值约在 $10^{-13}\text{cm}^2/\text{sec}$ 左右,与第一套数据更接近。无论那一组数据,它们都表明,随着压力的升高扩散系数值有规律的下降,第一套数据的下降趋势更为迅速。

表2 不同模型下的扩散系数

Table 2 Diffusion coefficient in different models

No.	f	D_p ($10^{-10}\text{cm}^2/\text{sec}$)	D_c ($10^{-10}\text{cm}^2/\text{sec}$)	D_h ($10^{-10}\text{cm}^2/\text{sec}$)
WH-805	0.0515	0.1019	0.0153	0.0118
WH-810	0.0816	0.2645	0.0647	0.0307
WH-815	0.0920	0.3363	0.0849	0.0393
WH-820	0.0564	0.1252	0.0229	0.0144
M-805	0.7084	21.010	7.613	3.905
M-810	0.7051	20.770	7.519	3.851
M-815	0.2479	2.447	0.681	0.314
M-815	0.2671	2.841	0.799	0.369
M-820	0.4012	6.140	1.936	0.918
WH-1005	0.2150	5.528	1.515	0.695
WH-1010	0.1240	1.843	0.483	0.219
WH-1010	0.1280	1.957	0.515	0.233
WH-1015	0.4490	24.130	7.498	3.591
WH-1020	0.4000	19.070	5.754	2.728
M-1005	0.5851	41.310	13.959	6.906
M-1010	0.6961	60.480	21.777	11.127
M-1015	0.5340	34.200	11.198	5.469
M-1020	0.4560	24.850	7.755	3.720
J-902	0.0661	0.2610	0.0669	0.03006
J-905	0.0622	0.2311	0.0592	0.02657
J-910	0.0348	0.0723	0.0183	0.00818
J-920	0.0216	0.0279	0.0070	0.00315
J-902	0.1835	2.011	0.5432	0.2479
J-905	0.1800	1.935	0.5218	0.2381
J-910	0.1561	1.456	0.3881	0.1765
J-920	0.1446	1.249	0.3312	0.1504

注:扩散量 f 为扩散丢失的 ^{40}Ar 和样品初始 ^{40}Ar 之比。M字头的样品为不加水的实验黑云母,

资料引自文献[7]。J字头的前后二套数据分别根据铀矿地质研究院和文献[8]的初始氩量计算。

3.2 活化能估计

常压下扩散系数和温度的关系遵循 Arrhenius 公式,这已从理论和实验得到证明,即有

$$D = D_0 e^{-E/RT}$$
 (5)

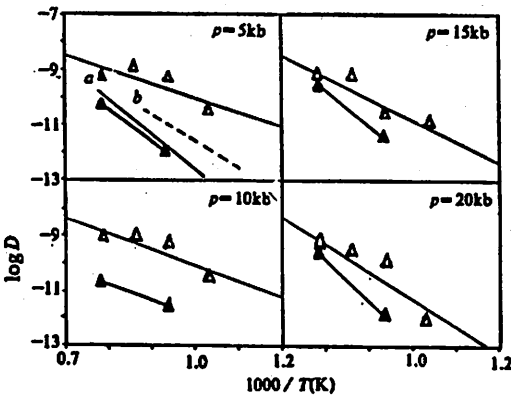


图 1 不同压力下温度和扩散系数关系
(▲含水体系,△不含水体系,
a 为 Gilletti 等的金云母扩散曲线,
b 为 Foland 的正长石扩散曲线)

Fig. 1 Relations between temperature and
diffussion coefficient at different pressures

这里 D_0 为一常数,称频率因子,理论上表示为当温度无穷大时的扩散系数, E 则为活化能.

把含水黑云母各实验点按 $\log D$ 和 $1/T$ 关系作图(图 1),并和纯黑云母体系比较表明,不管在哪种压力下,含水体系的扩散系数明显地要小于不含水体系,两者的差别最大可达 2 个量级.随着温度和压力的升高,两种体系的扩散系数差别减少(1.0GPa 实验点不明显).图 1 还给出了由 Gilletti 所得金云母和 Foland 所得正长石中氩扩散系数和温度关系,由于实验的条件不完全相同,无法进行直接的对比,只能认为大体相同.但是他们的结论,即压力对氩扩散不产生明显影响这一点由其他几个压力点的资料来看是不适宜的.我们的结果表明,无论是含水或不含水黑云母体系,

压力对氩扩散都存在一定影响,只是压力增大时两者差异变小.

表 3 不同压力下黑云母活化能估算

Table 3 Active energy calculation at different pressures for biotite

p (GPa)	water-contained biotite		biotite	
	E (Kcal/mol)	D_0 (cm ² /sec)	E (Kcal/mol)	D_0 (cm ² /sec)
0.5	54.16	0.105×10^{-8}	23.70	0.144×10^{-4}
1.0	26.44	0.757×10^{-8}	26.10	0.452×10^{-4}
1.5	61.30	12.02	35.82	0.113×10^{-2}
2.0	71.40	413.1	46.12	0.617×10^{-1}

仅靠图 1 中每个压力下两个温度实验点要给出含水体系温度和扩散系数关系方程是很困难的,尽管如此,作为一级近似和定性的讨论对比,我们还是根据两点构成线性方程求出体系在不同压力下的活化能和频率因子(表 3).它表明,随着压力升高,Ar 在含水黑云母中的扩散活化能增大,并且频率因子亦相应增大.与纯黑云母相比,其活化能更大, D_0 的变化更迅速,从低压变化到高压,其幅度达 10 个量级.已知许多矿物中阳离子、阴离子和惰性气体扩散的频率因子在不考虑压力情况下变化于 10^{-7} 到 $10^2 \text{cm}^2/\text{sec}$ 之间^[6],上述值还是可以对比和接受的.

3.3 封闭温度

Harrison 和 McDougall 在 1980 年提出了一个计算放射成因子体封闭温度的公式如下^[10]:

$$T_c = \frac{E/R}{\ln \left[\frac{A \cdot R \cdot T_c^2 D_0 / a}{E dT/dt} \right]} \quad (6)$$

这里 T_c 为封闭温度, a 为颗粒半径, dT/dt 为冷却速率, A 为常数, 对球状扩散取值 55, 其余同前定义. 这样根据表 3 所估算的各种压力下的 E 和 D_0 , 直接从上式迭代计算出不同冷却速率下黑云母的封闭温度 (图 2), 选择冷却速率从 1°C 到 $10^3^\circ\text{C}/\text{ma}$, 概括了各种岩浆和变质作用的温度变化速率, 图 2 清楚地表明, 压力越高, 封闭温度亦越高. 含水黑云母封闭温度要高于不含水的黑云母, 同样压力下相差可达 100°C . 不同冷却速率对两种体系封闭温度的差异没有影响, 曲线近于平行. 低压下获得的封闭温度在 $400^\circ\text{C} \sim 430^\circ\text{C}$ (缓慢冷却时) 之间. 当然, 由于 E 和 D_0 的计算是非常近似的, 算得的封闭温度也只有参考意义.

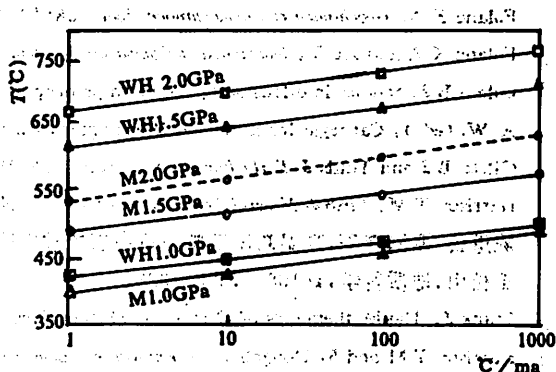


图 2 不同冷却速率下黑云母氩封闭温度

(WH 含水体系, M 干体系)

Fig. 2 Ar closure temperatures for biotite at different cooling rates

3.4 地质评估

自然界硅酸盐的干体系和湿体系普遍存在. 水对矿物岩石的化学组成、结构性能、稳定程度等起重要作用. 本文的实验表明, 水的存在使氩在黑云母中扩散的活化能增加, 扩散系数下降, 明显地起了保存矿物中放射成因 ^{40}Ar 的作用. 应该说有关矿物中氩扩散的实验资料须在单相、均质的条件下获得^[6], 水或其它相的出现会由于实验中可能的相变和反应使结果不稳定或不可靠, 但是纯相的结果不能直接应用于矿物岩石, 因为它和自然体系相差甚远, 如我们的实验资料所表明. 因此尽管是粗略的估计, 仍须以自然环境条件为出发点去考虑矿物中 Ar 的扩散参数, 特别是在低压高温情况下水广泛出现在矿物岩石中. 至于水为什么能对 Ar 扩散起抑制作用, 尚不能圆满地给予解释, 它似乎起了一种屏障作用. 另外水对 Ar 扩散的抑制是否具有普遍意义而适合所有其它含钾矿物, 尚有待进一步工作.

因此前人关于金云母、正长石、角闪石等在各种条件下获得的 Ar 扩散参数不能简单地套用到一切矿物岩石, 或者须谨慎对待由此而得出的结论.

4 结论

(1) 对含水黑云母体系在不同温压下的氩扩散实验表明, 含水黑云母体系明显的不同于不含水黑云母体系, 其扩散系数下降 1—2 个数量级, 活化能增大封闭温度升高.

(2) 压力对含水黑云母和角闪石中氩扩散起抑制作用, 使扩散系数降低. 这种降低在高温高压时变小.

由于各种原因, 未能对含水黑云母和角闪石进行细致的温压实验, 所得的氩扩散参数是初步的, 本文的目的在于进一步说明压力和水对矿物中的氩扩散具有重要意义.

参 考 文 献

- [1] Musset A E. *Geophysics J R Astron. Sci.*, 18(1969). 257—303.
- [2] Foland K A. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 38(1974). 151—168.
- [3] Foland K A and Xu Y, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(1990), 3147—3158.
- [4] Gilletti B J, Studies in diffusion I: Argon in phlogopite mica, in "Geochemical transport and kinetics", Hofmann A. W. (eds), Carnegie Institution of Washington, Washington D. C., 1974, p107—115.
- [5] Gilletti B J and Tullis J, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 35(1977), 180—183.
- [6] Harrison T M, *Contrib Mineral Petrol.*, 78 (1981), 324—331.
- [7] 陈道公, 谢鸿森等, 高温高压下黑云母中氩扩散实验研究, 中国科学, 24(1994), No. 2.
- [8] 王松山, 地质科学, 4(1983), 315—323.
- [9] Crank J, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford Press, 2nd ed., 1975, p414.
- [10] Harrison T M and McDougall I, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(1980), 1985—2003.

Ar Diffusion Experiment for Water-Containing Biotite and Amphibole

Chen Daogong Jia Mingming Li Binxian Lu Quanming

(University of Science and Technology of China)

Xie Hongsen Hou Wei

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica)

Abstract Radiogenic Ar diffusion is measured at 800°C and 1000°C for water-containing biotite and at 900°C for amphibole at 0.2~2.0 Gpa. It is found that Ar diffusion characteristics of water-containing biotite are obviously different from those of pure biotite system and that its diffusion coefficient decreases by about 2 magnitudes while the activation energy increases slightly. Pressure effect is opposite to that of temperature for Ar diffusion in biotite and amphibole.

Key words Ar diffusion, high temperature and pressure, amphibole, water-contained biotite

链结构对聚偏氟乙烯介电性质的影响

张兴元

古川猛夫

(中国科学技术大学)

(日本理化学研究所)

摘 要 对已商品化的粘弹、压电、介电联用谱仪进行改进,使其测试精度由1%提高到2%。利用改进了的仪器对聚偏氟乙烯(PVDF)及偏氟乙烯(95)/氟乙烯(5)共聚物进行了介电性质研究,发现由于5%氟乙烯存在,致使共聚物较之PVDF,其链结构规整性降低, α 型介电松弛消失,非晶松弛强度减弱, T_g 升高3℃,局域松弛活化能增大5.8kJ/mol及松弛时间延长。

关键词 聚偏氟乙烯,偏氟乙烯(95)/氟乙烯(5)共聚物,介电松弛

中图法分类号 O631.23

自1969年Kawai发现单轴拉伸和极化的聚偏氟乙烯(PVDF)膜具有较强的压电性质^[1]以来,PVDF的焦电、铁电性质相继被发现^[2-3]。根据试样处理条件,PVDF可形成 α 、 β 、 γ 、 δ 四种晶型,并可在一定条件下互相转化。从熔体冷却得到的为最稳定的 α 型结晶。有关PVDF的分子链结构、结晶形态和多晶转变、压电、焦电、铁电等特性已有文献综述^[4]。PVDF具有优良的加工性能、机械强度以及化学稳定性,用PVDF制成的可弯曲的压电、热电传感器等也已商品化。PVDF独特的分子链结构,使得在链上有规律地增加F原子就可产生相当于偏氟乙烯与三氟乙烯或四氟乙烯共聚得到的铁电共聚物的链结构,因此探索其链结构改变效应对深入研究偏氟乙烯系列铁电共聚物具有重要的参考意义。本文在提高了仪器精度的条件下,用介电松弛方法研究了由于摩尔分数为5%的氟乙烯存在引起的PVDF链结构的改变,对其介电物理性质发生的影响。

1 实验部分

1.1 测试仪器

为满足低温低频下测试需要,对原已商品化的粘弹、压电、介电联用谱仪^[5]的控温、样品池以及软件部分进行了改进,使介电测试精度从1%提高到2%。图1为整个测试系统的简略框图。

从石英振荡器得到的具有一定频率一定相位的正弦波电压,经过分频、混频后加到样品上。电压和电荷响应由同样的时钟控制,经电荷放大器后同时被调制成脉冲信号,并通过多路

混频器和 A/D 转换器储存于计算机中。依靠 Fourier 变换技术,并用同样的时钟控制波的合成和脉冲调制,得到复数性质的数值,通过打印机或绘图仪输出。

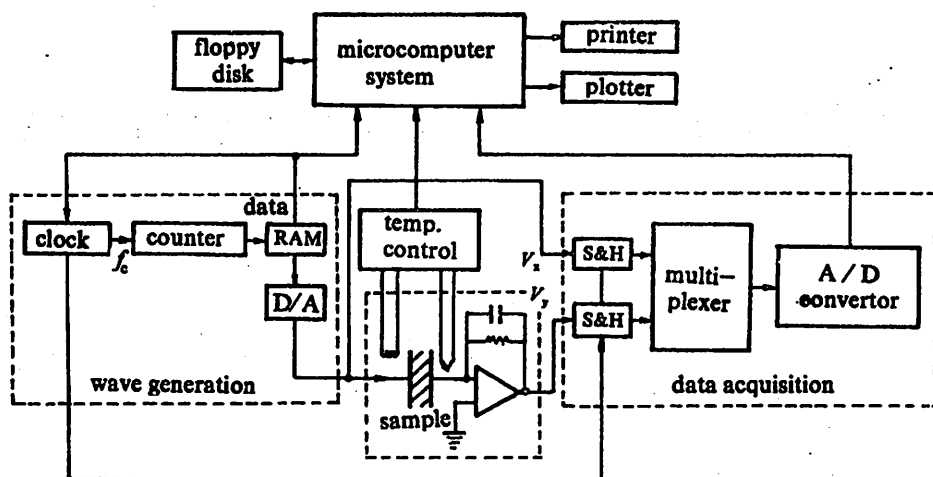


图 1 复数介电常数测试系统简略框图

Fig. 1 Block diagram of an instrument system for measuring complex dielectric constant

1.2 试样及分析方法

从熔体结晶得到的原始 PVDF 和偏氟乙烯(95)/氟乙烯(5)[VF₂(95)/VF(5)]透明膜试样由日本 Kureha 化学工业公司提供(括号中的数字为组分的摩尔百分含量)。试样的厚度为 55μm,结晶度约 50%^[4,6]。

试样经双面真空镀金作电极(电极面积 2.8cm²),在上述测试系统测得不同温度下的复数介电常数 $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$,测试频率为 $10^{-2} \sim 10^4$ Hz。

2 结果和讨论

PVDF 分子链上含有摩尔分数为 5% 的氟乙烯形成的共聚物,其结构式为 $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right)_n \left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ | \quad | \\ \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array} \right)_m$

因为是无规共聚物,所以从整个共聚物的分子链来看,实际上相当于 PVDF 分子链中部分地方的 F 原子被 H 原子所取代,结果使得共聚物分子链的规整性降低。

在 PVDF 和 VF₂(95)/VF(5)共聚物的 $-100 \sim 40^\circ\text{C}$ 、 $10^{-2} \sim 10^4$ Hz 范围内的频率松弛谱中(图 2、图 3 分别示出了 $-60^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ 范围,图中曲线(1) 0°C , (2) -10°C , (3) -20°C , (4) -30°C , (5) -40°C , (6) -50°C , (7) -60°C),可见到 PVDF 存在三种类型的松弛:低频处的峰为代表 α 晶型的结晶松弛(α 松弛),中间频率区的代表非晶区分子链段的微布朗运动(β 松弛)^[7],高频区的则为局域松弛(γ 松弛)。随温度降低,三个松弛峰都向低频区移动,且 β 松弛移动最快。比较图 2、图 3 可见共聚物的 α 松弛消失了,只存在 β 和 γ 松弛,并且和 PVDF 一样,随温度降低都几乎以同样的速率向低频方向移动。

为了将 α 、 β 、 γ 松弛峰从介电频率谱中分离并去除直流电导的影响,利用松弛时间分布的

经验公式^[8]

$$\epsilon^*(i\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau)^m} + \frac{\sigma}{(i\omega)^n} \quad (1)$$

用计算机产生模拟松弛谱,从而对实测的频率松弛谱进行分峰拟合. 式中 ϵ_∞ 为瞬时介电常数, $\Delta\epsilon$ 为松弛强度, τ 为松弛时间, ω 为角频率, m, n 分别为表示松弛时间分布和直流电导的参数.

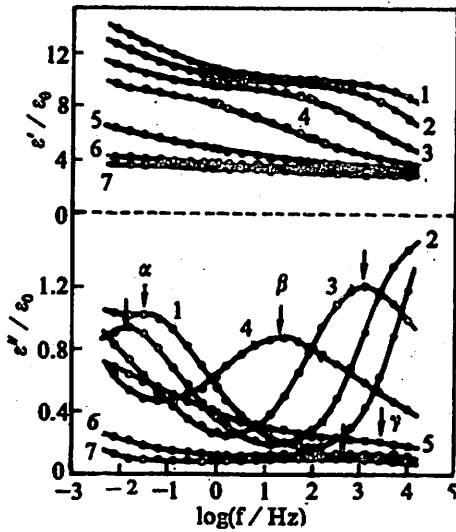


图 2 PVDF 在 $-60^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 范围的介电松弛频率谱

Fig. 2 Frequency dependence of ϵ' and ϵ'' for PVDF at a range of $-60^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$

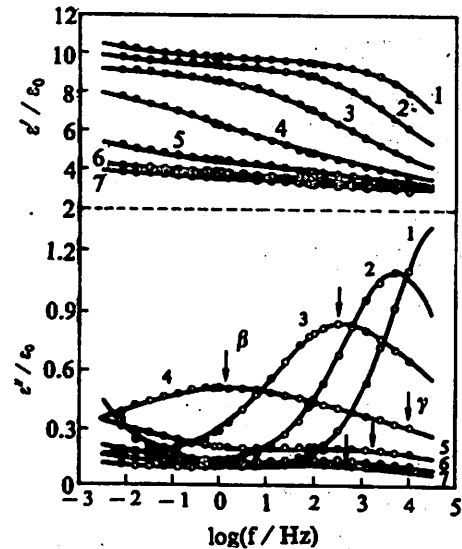


图 3 $\text{VF}_2(95)/\text{VF}(5)$ 在 $-60^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 范围的介电松弛频率谱

Fig. 3 Frequency dependence of ϵ' and ϵ'' for $\text{VF}_2(95)/\text{VF}(5)$ at a range of $-60^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$

改变 6 个参数 $[\epsilon_\infty, \Delta\epsilon, \tau, \sigma, m, n]$ 值, 使模拟曲线和观察到的 ϵ' 、 ϵ'' 值重合, 由此可得到 α 、 β 、 γ 的松弛时间 τ 和松弛强度 $\Delta\epsilon$.

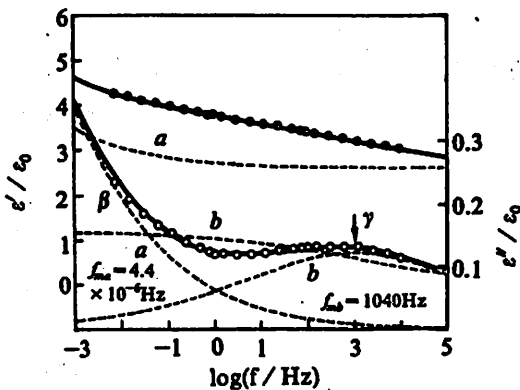


图 4 由 β 和 γ 两部分松弛组成的 PVDF 在 -50°C 时的介电松弛频率谱

Fig. 4 Frequency dispersion composing of (a) β - and (b) γ -relaxation part for PVDF at -50°C

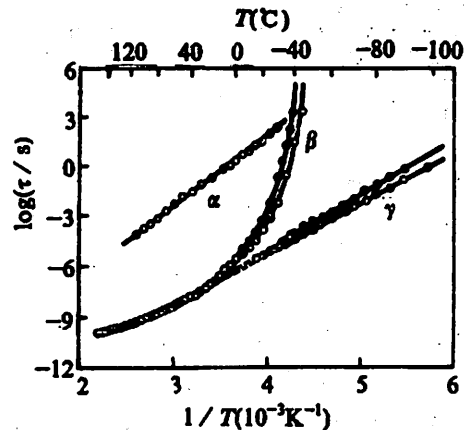


图 5 PVDF (○) 和 $\text{VF}_2(95)/\text{VF}(5)$ 共聚物 (●) 的松弛时间与温度的关系

Fig. 5 Correlation of the relaxation time of PVDF (○) and $\text{VF}_2(95)/\text{VF}(5)$ (●) with temperature

图 4 示出了 PVDF 在 -50°C 的介电频率谱的分峰过程. 图中虚线分别为低频(α)和高频(β)部的计算机模拟曲线, 分别对应 β 和 γ 松弛; 细实线为 α 、 β 部的叠合, 与实验值实部($\bullet$)和虚部($\circ$)非常吻合.

PVDF 的 α 和 β 松弛峰重叠很少, 各自独立地随温度降低向低频方向移动. 当温度降到 -50°C 以下时, β 松弛移向极低频, 这时 γ 松弛虽然比较弱, 但在 1000Hz 左右也明显地显现出来, 并随温度降低缓慢地向低频方向移动. $\text{VF}_2(95)/\text{VF}(5)$ 的 γ 松弛和 PVDF 的非常相似, 从图 2、图 3 中即可看出.

经分峰拟合得到的 PVDF 和 $\text{VF}_2(95)/\text{VF}(5)$ 的 τ 和 $1/T$ 的关系如图 5 所示.

从熔融冷却得到的 PVDF 一般为分子链反平行堆积形成的具有 TGTG' 构象的无极性的 I (α)型结晶^[9], 但少量氟乙烯引入形成的 VF_2/VF 共聚物的结晶形态却是具有 TT 构象的极性的 I 型(β)结晶^[6]. 由于 PVDF 的 α 松弛峰为 I 型结晶的晶区松弛, 当摩尔数为 5% 的氟乙烯引入 PVDF 形成共聚物后, 只形成 I 型结晶, 因此图 3、图 5 中 $\text{VF}_2(95)/\text{VF}(5)$ 没有 α 松弛.

用 WLF 方程^[10]

$$\log\tau(T) = \log\tau(T_0) - \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (2)$$

对 β 松弛拟合计算(普适常数 $C_1=8.86$, $C_2=101.6$), 发现 PVDF 和共聚物的 β 松弛都符合 WLF 规律, 代表非晶区域分子链段的介电松弛. 拟合计算结果显示共聚物的玻璃化转变温度 T_g 比均聚物 PVDF 的高 3°C .

由图 5 可见, 对于 γ 松弛均聚物和共聚物松弛时间的对数 $\log\tau$ 都与 $1/T$ 成线性关系, 说明两者的 γ 松弛为 Arrhenius 型的松弛. 由 Arrhenius 关系式

$$\tau = \frac{1}{K_0} \exp(\Delta H/kT) \quad (3)$$

根据图 5 所示数据计算得到的 γ 松弛活化能(ΔH)PVDF 为 58.6kJ/mol , $\text{VF}_2(95)/\text{VF}(5)$ 为 64.4kJ/mol . 共聚物的 ΔH 比均聚物高 5.8kJ/mol . 图中共聚物的 γ 松弛位于均聚物之上, 说明其松弛时间 τ 较长, 相应的松弛活化能也较高. 这是因为共聚物的分子链规整性降低, 导致偶极旋转变难, 从而增长了偶极松弛时间.

由分峰拟合得到的松弛强度与温度的关系如图 6 所示. 共聚物和均聚物明显的差别在于共聚物的 β 松弛强度比 PVDF 小. 说明由于共聚物中 F 原子的减少, 分子链规整度降低, 非晶区中可形成的电偶极矩量减少, 从而引起 β 松弛强度减弱. 在 PVDF 和共聚物 100Hz 的介电温度谱中, -20°C 左右共聚物的介电损耗峰较 PVDF 的小, 也证明了共聚物的非晶松弛强度较均聚物的弱.

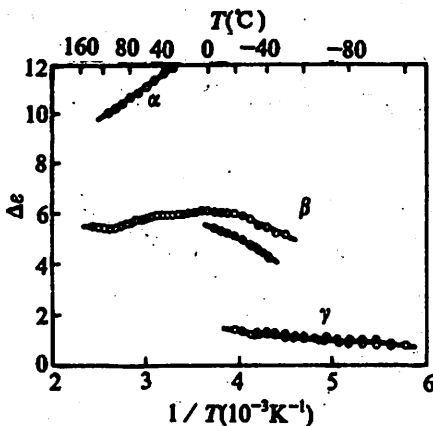


图 6 PVEF($\circ$)和 $\text{VF}_2(95)/\text{VF}(5)$ 共聚物($\bullet$)的松弛强度与温度的关系

Fig. 6 Correlation of the relaxation strength of PVDF ($\circ$) and $\text{VF}_2(95)/\text{VF}(5)$ ($\bullet$) with temperature

图6中共聚物和均聚物的 γ 松弛强度大致相等。这是因为在低温下,较长分子链段的微布朗运动已被冻结,参加局域松弛的分子链段很短,少量F原子的减少还不足以引起较大变化所致。

综上所述可知,均聚物PVDF的分子链中引入摩尔分数为5%的氟乙烯形成共聚物后,对均聚物的结晶性能,非晶松弛都产生较大影响。 α 型结晶松弛消失,非晶松弛强度减弱, T_g 升高3℃,局域松弛活化能增大5.8kJ/mol,松弛时间变长。

参 考 文 献

- [1] Kawai H, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 8(1969), 975.
- [2] Nakamura K and Wada Y, *J. Polym. Sci.*, A-2, 9(1971), 161.
- [3] Furukawa T, Date M and Fukada E, *J. Appl. Phys.*, 51(1980), 1135.
- [4] Lovinger A J, *Developments in Crystalline Polymers-1*, Ed. by Bassett D C, Applied Science Publishers LTD, London, 1982, p195.
- [5] Furukawa T, Date M, Ishida K and Ikeda Y, *Rev. Sci. Instrum.*, 57(1986), 285.
- [6] Doll W W and Lando J B, *J. Macromol. Sci., Phys.*, B4 (1970), 897.
- [7] Furukawa T, Ohuchi M, Chiba A and Date M, *Macromolecules*, 17(1984), 1384.
- [8] Furukawa T, Date M, Nakajima K and Seo I, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27(1988), 200.
- [9] Hasegawa R, Kobayashi M and Tadokoro H, *Polym. J.*, 3(1972), 591.
- [10] Williams M L, Landel R F and Ferry J D, *J. Am. Chem. Soc.*, 77(1955), 3701.

Effect of Chain Structure on the Dielectric Properties of Poly (vinylidene fluoride)

Zhang Xingyuan

(University of Science and Technology of China)

Takeo Furukawa

(The Institute of Physical and Chemical Research, Japan)

Abstract Through the improvements on a fully automated system for measuring complex dielectric, elastic and piezoelectric constants, measurement precision is raised from 1% to 2%. 5mol% vinyl fluoride leads to the decrease of chain regularity of poly(vinylidene fluoride)(PVDF). The behavior of dielectric relaxation indicates that α -relaxation of copolymer VF₂(95)/VF(5) disappears, the relaxation time prolongs, the relaxation strength of amorphous region decreases, T_g increases by 3℃ and the activation energy of local relaxation is strengthened (5.8kJ/mol) and relaxation prolonged, as compared with those of PVDF respectively.

Key words poly (vinylidene fluoride), VF₂(95)/VF(5)copolymer, dielectric relaxation

亚异丙基 *D*-核糖及其衍生物的 合成和聚合反应

吴承佩 李弘炜 潘才元

(中国科技大学材料科学与工程系)

瓜生敏之

(东京大学生产技术研究所)

摘要 在酸和氯化锌催化下 *D*-核糖的亚异丙基化反应中得到的反应混合物,经柱色谱及重结晶分离,除获得产物 1,4-脱水-2,3-氧-亚异丙基吡喃核糖外,首次分离出 1,5-2,3-双-氧-亚异丙基核糖。测定并比较了这两种产物的 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振谱。聚合试验结果表明这类双亚异丙基化核糖与单亚异丙基化脱水核糖不同,它不具有正离子开环聚合活性。

关键词 亚异丙基 *D*-核糖,双亚异丙基 *D*-核糖,正离子开环聚合

中图法分类号 O629.113

近年来,一些立构规整性合成多糖因发现其具有良好的抗爱滋病毒活性而受到普遍关注^[1,2]。这类多糖通常由合适的单糖衍生物经开环聚合制得。在深入研究 *D*-核糖的亚异丙基化反应过程中,我们发现,产物中除了生成 2,3-氧-亚异丙基核糖 I 和 1,4-脱水-2,3-氧-亚异丙基吡喃核糖 II (也可看成是 1,5-脱水产物)外,还有 1,5-2,3-双-氧-亚异丙基核糖 III 生成,这与文献[3]报道不同。Barker 和 Spoors^[4]曾报道在 *D*-核糖的苯亚甲基化反应中,可生成相应的双苯亚甲基核糖,而在 *D*-核糖的亚异丙基化反应中,结果与文献[3]是一致的。

本文实验表明,在 *D*-核糖的亚异丙基化反应中,有 3 种产物同时生成。首次将该双亚异丙基化产物从混合物中分离出来,并测定其 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱,还通过均聚和共聚合试验了亚异丙基化核糖的开环聚合活性。

1 实验部分

1.1 试剂制备

D-核糖(日本味素公司生产,80%水溶液)经除水处理后,用无水乙醇重结晶 2 次,再真空干燥得白色结晶体, m. p. 47~48°C, 旋光 $[\alpha]_D^{25} = -17.6 (\text{H}_2\text{O}, \text{C}, 1)$; 丙酮(A. R.)用 4A 分子筛

干燥1周以上蒸出;氯化锌(A. R.)使用前重新炒制;柱层析用60目 SiO_2 (德国 Merck 公司)直接装柱。

1.2 *D*-核糖的亚异丙基化反应

在1000ml锥形瓶中,加入12g(0.08mol) *D*-核糖,450ml(6.0mol)精制丙酮及3ml 95% H_2SO_4 ,室温下连续搅拌1h后,以NaOH水溶液(10g NaOH溶于20ml水中)中和,滤去沉淀物,减压浓缩至100ml左右,再用 CHCl_3 萃取3次, CHCl_3 层经水洗,用无水 Na_2SO_4 干燥后浓缩,得糖浆约6g。

1.3 分离与纯化

将上述反应得到的糖浆加入少量苯溶解,用柱色谱进行分离。柱规格/ $\phi 5 \times 50\text{cm}$,湿法装入60目的 SiO_2 ,以体积比为4:1的苯-乙醚为展开剂。以TLC检查收集液(显色剂为 $\text{CH}_3\text{O}-$

 $-\text{CHO} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{CH}_3\text{OH} = 5 : 10 : 85$),最初收集到的是Ⅰ和Ⅲ的混合物(R_f 值分别为0.68和0.72)。Ⅰ和Ⅲ收集结束后,改用5:1乙醚-甲醇为展开剂,收集得化合物Ⅰ。

Ⅰ和Ⅲ的混合液经浓缩后,在正己烷中多次重结晶,先获得白色细针状结晶物Ⅰ0.69g,产率5%, m. p. $59.5 \sim 61^\circ\text{C}$ (文献值[5] m. p. $60.2 \sim 61.6^\circ\text{C}$), $[\alpha]_D^{25} = -70.2 (\text{CHCl}_3, \text{C}, 1)$ 。剩余母液再经多次重结晶除去残留的Ⅰ后,低温下令其在正戊烷中长时间结晶,得针状结晶物Ⅲ0.64g,产率3.5%, m. p. $72 \sim 73^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} = -38.6 (\text{CHCl}_3, \text{C}, 1)$ 。元素分析: C 60.87, H 8.57, O 30.56 (计算值: C 61.66, H 8.47, O 29.87)。

1.4 测试

熔点用CATNO1A8103型熔点测定仪测定;比旋光度在JASCO DIP-360A型旋光仪上测定;分子量测定采用TOYO SODA HLD802UR凝胶渗透色谱仪(THF为溶剂,聚苯乙烯为基准); ^1H 和 ^{13}C NMR谱在JEOL GX-270FT超导磁场核磁共振仪上测定(CDCl_3 为溶剂, TMS为参比)。

1.5 聚合试验

开环聚合运用高真空技术。反应单体、溶剂 CH_2Cl_2 及催化剂 SbCl_5 、 BF_3OEt_2 均采用高真空下管内转移法精制和分封。封管在低温浴槽中进行聚合。用甲醇终止反应,经 NaHCO_3 中和, CHCl_3 洗提, CHCl_3 层用蒸馏水洗过,用无水 Na_2SO_4 干燥并适当浓缩后,再用 $\text{CHCl}_3-\text{CH}_3\text{OH}$ 体系沉淀3次以除去残余单体。最后,聚合物用少量苯溶解后进行冷冻干燥,得白色疏松状粉末。

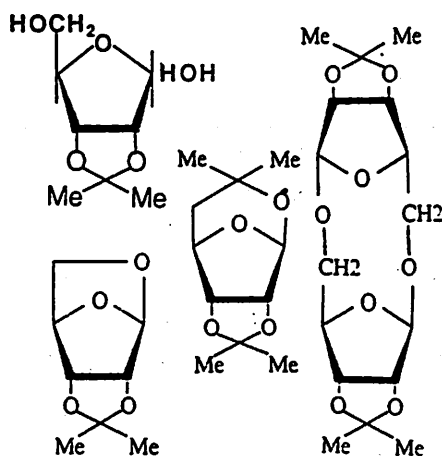


图1 四种核糖衍生物的结构示意图

Fig. 1 Structural representation of four of ribose derivatives

I — 2,3-O-isopropylidene-*D*-ribofuranose

II — 1,4-anhydro-2,3-O-isopropylidene-*D*-ribopyranose

III — 1,5-2,3-di-O-isopropylidene-*D*-ribofuranose

IV — di(2,3-O-isopropylidene-*D*-ribofuranose) 1,5'-1',5-dianhydride

2 结果与讨论

2.1 *D*-核糖亚异丙基化的产物

D-核糖的亚异丙基化反应,是一类由酸催化的成醚和酮醛缩合反应,其催化体系中除 H_2SO_4 或 H_3PO_4 等质子酸外,还有兼作脱水剂的 Lewis 酸 ZnCl_2 ,因此,产物通常是一系列亚异丙基化物及其脱水物的复杂混合物。

表 1 *D*-核糖和丙酮* 的反应

Table 1 The reactions of *D*-ribose with acetone

序号	核糖 (g)	H_2SO_4 (ml)	H_3PO_4 (ml)	ZnCl_2 (g)	时间 (h)	I 和 II 混合 物产率*(%)	混合物中 I 的 含量*(mol%)
1*	12	3			1.0	10.7	57
2*	12	6			18	11.3	51
3*	12	3		15	1.0	12.3	46
4*	18		6	20	18	8.7	32
5*	18		12	40	18	15.5	22
6*	18		6	40	48	13.0	27

注: (a) 丙酮用量均为 450ml; (b) 95%, 18. $8\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$; (c) 8.5%, 14. $6\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$; (d) 柱分离后的一次结晶产物; (e) 由结晶产物的 ^1H NMR 谱计算得到。

表 1 列出了部分实验结果。结果表明:

(1) 催化体系单用 H_2SO_4 时,反应迅速。相同条件下,用 H_2SO_4 催化 1h 可达平衡,而用 H_3PO_4 加 ZnCl_2 催化则需 15h 以上。

(2) 增大催化剂用量或在 H_2SO_4 催化体系中加入适量 ZnCl_2 ,都将导致 I、II 混合物在产物中比例增大。

(3) I、II 混合物粗结晶产物的 ^1H NMR 谱分析见图 2 和表 2。可看出用 H_3PO_4 催化的反应体系中,产物中 I 的含量要比用 H_2SO_4 催化的低 1 倍左右。图 2 中的 A、B、C 相应于表中的 1*、3* 和 5*。

(4) 延长反应时间产率增加不明显,而 I 的相对含量则随反应时间增加而明显降低。

由上述讨论可以推断,*D*-核糖与丙酮反应首先生成化合物 I,而由 I 经 1,5 位羟基脱水生成 II,或由 I 的羟基经亚异丙基化生成 III,这后 2 个反应是一对竞争反应,其反应速度和平衡产物的组成受加入酸与脱水剂的用量及反应时间的长短而影响。

为此,对于以制备化合物 I 为目标产物的反应来说,采用 H_2SO_4 作催化剂,适当控制其用量,用较短的反应时间可得到较好的结果。

2.2 产物的分离

用体积比为 4:1 的苯-乙醚为展开剂,可将化合物 I 从反应混合物中分离出来。在 TLC 中, I 和 II 的 R_f 值分别为 0.68 和 0.72。若改用 2:3 的苯-乙醚体系,则 R_f 值分别为 0.71 和 0.81,故很难用柱色谱将这两种极性相近的物质完全分离。用正己烷对混合物试样进行重结晶时,发现由于二者在正己烷中溶解度有明显的差别,使得 I 在起始结晶物中的含量远大于它在母液中的含量,因而,可通过多次重结晶分离得到纯的 I 结晶体。将除去 I 的母液,置于 -10°C 下 48h,可得 II 的晶体。化合物 I 和 II 的熔点和旋光值如前所述。

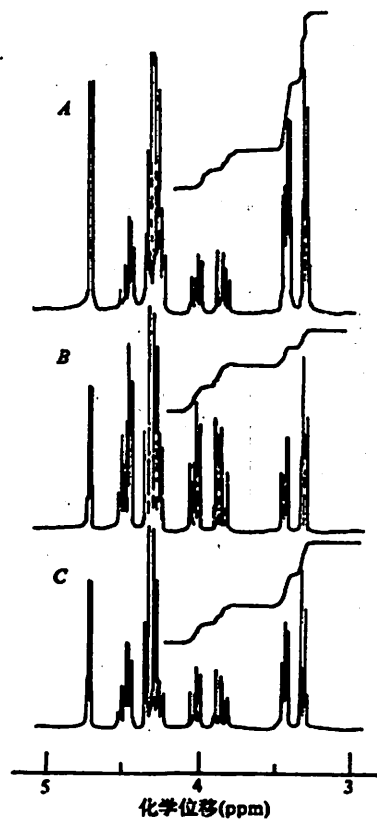


图2 粗结晶产物的
 ^1H NMR 谱

Fig. 2 ^1H NMR spectra of
mixed crystal

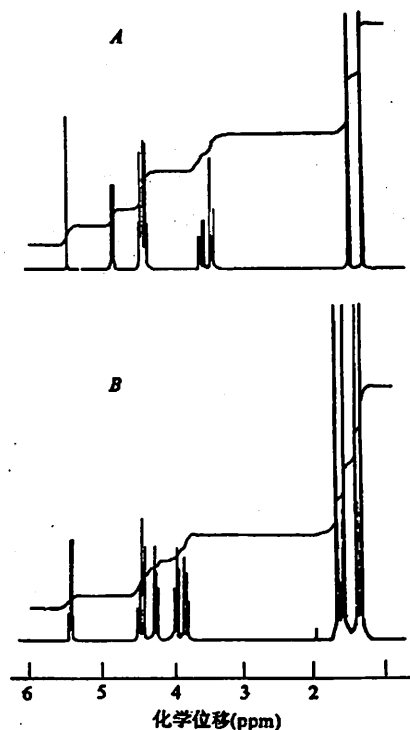


图3 化合物 I (A) 和 II (B) 的
 ^1H NMR 谱

Fig. 3 ^1H NMR spectra of
pure crystal of I and II

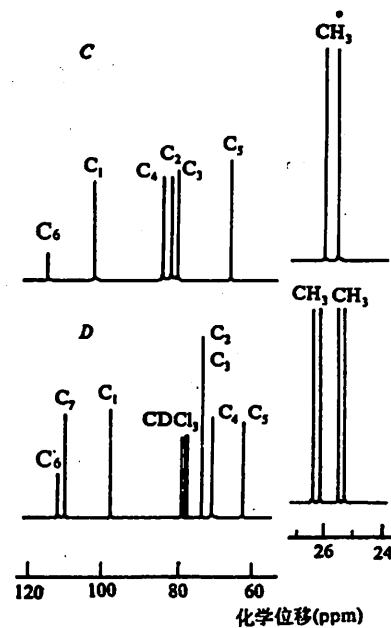


图4 核糖衍生物 I (C) 和
II (D) ^{13}C NMR 谱

Fig. 4 ^{13}C NMR spectra of pure
crystal of I and II

Barker 等在相似条件下未能得到化合物 III。他们的解释是亚异丙基不能在 1,5 位之间起到架桥作用,而在同一文献中却得到了与 III 类似的双苯亚甲基核糖。由于缺乏直接的结构方面的证据,故很难排除 Barker 等的 I 实际上也是 I 和 III 的混合物,因为在所报道的条件下是无法将二者分离开来的。

图 3 中, A 和 B 分别是化合物 I 和 III 的 ^1H NMR 谱。由积分曲线可以推定,峰的面积比恰好相当于各组峰对应的质子数之比。化合物 I、III 和相当 I 的脱水二聚体 IV 的各类质子的化学位移列于表 2 中, (IV 的数据摘自文献[6])。从图 3 和表 2 中可看出,化合物 IV 由于其结构

表 2 某些核糖衍生物 ^1H NMR 谱中的化学位移

Table 2 ^1H NMR chemical shifts of some of *D*-ribose derivatives

I	II	IV		
H-1	5.46	5.46		5.05
H-2	4.30	4.43		4.51
H-3	4.35	4.48		4.82
H-4	4.72	4.28		4.29
H _内 -5	3.46	4.02		3.77
H _外 -5	3.32	3.87		3.68
CH ₃ _内	1.47	1.57 ^a	1.62 ^b	1.48
CH ₃ _外	1.30	1.38 ^a	1.40 ^b	1.31

注: (a) 与 C₆ 相连的 CH₃; (b) 与 C₇ 相连的 CH₃

为 4 组单峰。与 I 相比, III 中所有 C 原子的化学位移都向低场移动。四级 C 原子 C₆ 的化学位移位于 110.4ppm, 在 109.3ppm 处出现的新峰应是大环中四级 C 原子 C₇ 的吸收峰。而 I 和 IV 中相应四级 C 原子的吸收峰则分别位于 112.0ppm 和 111.8ppm。

2.3 开环聚合活性

表 3 给出了双亚异丙基核糖 III 和某些脱水核糖单体进行正离子开环聚合的结果。

表 3 某些核糖衍生物的开环均聚和共聚合

Table 3 Ring-opening polymerization and copolymerization of some of *D*-ribose derivatives

序号	单体	催化剂 ^a	温度 (°C)	时间 (h)	聚合物		
					产率(%)	$[\alpha]_D^{25}$	$\bar{M}_n \times 10^4$
1	I	SbCl ₅	-40	16	69.2	-125.2	16.9
2	ABRP ^b	SbCl ₅	-40	24	82.2	-57.0	4.1
3	ABRP	BF ₃ OEt ₂	0	6	69.5	+35.5	10.3
4	III	SbCl ₅	-40	24	/		
5	III	BF ₃ OEt ₂	0	24	/		
6	I + III ^c	SbCl ₅	-40	24	50.0	-92.6	1.2
7	ABRP + III	SbCl ₅	-40	24	42.3	-52.4	1.6
8	ABRP + III	BF ₃ OEt ₂	0	6	41.9	+28.1	1.9

注: (a) SbCl₅ 为单体量的 1.0mol%, BF₃OEt₂ 为单体量的 5.0mol%; (b) ABRP 为 1,4-脱水-2,3-氧-苯亚甲基吡喃核糖;

对称, 4 个 CH₃ 中质子的化学位移和 I 中的 2 个 CH₃ 一样, 分为 2 组单峰; 化合物 III 因不具有这样的对称性, 4 个 CH₃ 呈现为 4 组单峰, 并略向低场移动。III 和 IV 由于通过 1 位和 5 位间形成大环, 故 H-5 的化学位移明显移向低场而 H-4 则向高场移动。

图 4 中的 C 和 D 分别为化合物 I (CH₂Cl₂ 为溶剂) 对和 III (CDCl₃ 为溶剂) 的 ^{13}C NMR 谱。与它们的 ^1H 谱相似, I 的 CH₃ 为 2 组单峰, 而化合物 III 的 CH₃ 则

(c) Ⅲ在共聚单体中投料摩尔比为1:3.

尽管象Ⅰ和ABRP这样的脱水糖在Lewis酸催化下有着良好的开环聚合活性(表3中1、2和3号),然而,同是双环化合物的Ⅲ,在相似的聚合条件下却未得到任何聚合产物. Ⅲ和其他可均聚单体共聚时,聚合产率由均聚时的70%下降为50%以下,这很容易使人想到占单体投料量25%左右的Ⅲ极可能未参与共聚. 聚合产物的 ^1H NMR谱确认了这一推断,共聚产物实际是Ⅰ或ABRP的均聚物,聚合物链中未发现含有相当于Ⅲ的结构单元. 化合物Ⅲ不具有正离子开环聚合活性,这表明1,5位间大环的形成大大降低了原来吡喃环的活性,而所形成的具有多个取代基的缩醛7元环也不会有开环聚合活性,这与文献[7]报道的取代1,3-二氧庚环的低活性是一致的.

加入Ⅲ后导致均聚物分子量有所下降,则可能是由于Ⅲ参与了开环聚合的终止过程.

参 考 文 献

- [1] Yoshida O, Uryu T *et al.*, *Biochem. Pharm.*, 37 (1988), 2887.
- [2] Hatanaka K, Hirobe T *et al.*, *Polym. J.*, 22 (1990), 435.
- [3] Levene P A, Stiller E T, *J. Biol. Chem.*, 102 (1933), 187.
- [4] Barker G R, Spoor J W, *J. Chem. Soc.*, (1956), 1192.
- [5] Hughes N A, Speakman P R H, *Carbohydr. Res.*, 1 (1965), 171.
- [6] Winkler T, Ernst B, *Helvetica Chimica ACTA*, 71(1988), 120.
- [7] Okada M, Hisada T, Sumitomo H, *Makromol. Chem.*, 179 (1978), 959.

Synthesis and Polymerization of 2,3-O-Isopropylidene-D-Ribose and Its Derivatives

Wu Chengpei Li Hongwei Pan Caiyuan

(Department of Material Science and Engineering, USTC)

Toshiyuki Uryu

(Institute of Industrial Science, The University of TOKYO)

Abstract Isopropylidene derivatives of D-ribose are prepared by condensation of D-ribose and acetone in the presence of acid and zinc chloride, after separation by a column chromatography and recrystallization. 1,5-2,3-di-O-isopropylidene-D-ribofuranose and 1,4-anhydro-2,3-O-isopropylidene-D-ribopyranose are obtained. It is the first time that 1,5-2,3-di-O-isopropylidene-D-ribofuranose has been separated from 1,4-anhydro-2,3-O-isopropylidene-D-ribopyranose by ^1H and ^{13}C NMR spectra. The cationic ring-opening polymerization of the ribose derivatives is studied, but polysaccharides of 1,5-2,3-di-O-isopropylidene-D-ribose is not obtained.

Key words synthesis of isopropylidene-D-ribose, di-isopropylidene-D-ribose, cationic ring-opening polymerization

Ar⁺离子注入对 Ge/GaAs(100)异质结能带 偏离影响的 XPS 研究

徐世红 刘先明 朱警生 麻茂生 张裕恒

(结构分析开放研究实验室)

徐彭寿

许振嘉

(合肥国家同步辐射实验室)

(中国科学院半导体研究所)

摘 要 用 X 光电子能谱(XPS)方法研究了界面特性和 Ge/GaAs(100)异质结的能带偏离关系. 实验表明, 当在清洁的 GaAs(100)表面生长 Ge 异质结时, 其价带偏离(ΔE_v)与界面特性无关, 而在 Ar 离子注入的 GaAs(100)表面上生长的 Ge 异质结, 其价带偏离与 Ar⁺离子的浓度分布有关.

关键词 异质结, 能带偏离, X 光电子能谱

中图法分类号 O471.5

PACS(1982) 73.40.Kp, 73.40.Lq

1 引言

当两种不同的半导体形成界面, 即构成异质结(HJ)时, 能带在界面处将发生不连续. 这种不连续可以用导带偏离(ΔE_c)和价带偏离(ΔE_v)来标志^[1]. 能带偏离是半导体异质结的关键参数之一, 它决定了异质结及半导体量子阱和超晶格的许多基本特性. 人们期望通过适当方式来调节能带偏离的大小, 以此来增加异质结器件设计的灵活性. 能带偏离的调节主要由界面特性决定. 因此, 了解界面特性与能带排列的关系一直受到普遍关注. 迄今为止, 人们对这一问题没有取得共识. 不少实验和理论说明能带偏离与界面特性(如: 叠层晶态、晶面方向、化学组成)无关^[2]. 又有不少实验和理论证明它们有关. 例如, 对于 Ge/GaAs 系统, ΔE_v 不仅与界面情况无关^[3], 而且, 即使在 Ge 和 GaAs 界面之间插入非常薄的 Al 夹层也不能改变其 ΔE_v , 即 Al 夹层不改变其界面偶极子^[4]; 而 Grant 等人^[5]发现 (110)Ge/GaAs 的 ΔE_v 是不对易的, 即它与界面有关; Niles 等^[6]发现厚度为 0.5~2 Å 的 Al 夹层可以使 CdS-Si 和 CdS-Ge 的价带偏离平均增加 0.15eV; Perfetti 等^[2]也观察到 Cs 夹层可以使 Si-GaP 的 ΔE_v 增加 0.4eV. 于是, 我们至少可以认为, 界面情况不仅与 ΔE_v 有一定关系, 并且可能调节 ΔE_v 的大小.

1992 年 11 月 5 日收到.

* 高等学校博士点专项基金资助项目

尽管测量能带偏离方法很多,但 XPS 方法被认为是最准确最可靠的^[3]. 在异质结界面区域里,有很少关于带电粒子及浓度分布对能带偏离影响的报道. 在本文中,我们用 XPS 分别研究了不同界面特性对 Ge/CaAs(100)异质结的 ΔE_v 的影响. 实验发现,在清洁 GaAs(100)面上生长 Ge 异质结时,其 ΔE_v 与界面特性无关,而 Ar⁺离子注入的界面不仅可以改变 ΔE_v ,而且 ΔE_v 随 Ar⁺离子浓度分布改变而改变.

2 实验方法

整个实验是在英国 VG 公司的 ESCALAB MK- I 型多功能光电子能谱仪上进行的. 其基本真空是 2×10^{-10} mbar. 抛光的 n 型 GaAs(100)单晶片在 AG21 Ar⁺枪溅射和 773K 下退火后,经 XPS 和 Auger 电子能谱(AES)检测,样品表面无 C 和 O 等任何污染. Ge 叠层原位蒸发到衬底上,蒸发速率为 $1.5 \text{ \AA}/\text{min}$,蒸镀时真空度小于 8×10^{-10} mbar,衬底温度保持在所需的温度上. Ge3d 和 Ga3d 芯能级谱是用 AlK α 线($h\nu=1486.6 \text{ eV}$)采集,其芯能级的位置取在半峰高的两个能量中间,能级之间的间隔误差小于 0.02 eV .

3 实验结果及讨论

异质结 Ge/GaAs(100)的能带排列如图 1 所示. 其中, E_{G_0} , E_{GaAs} 分别是 Ge 和 GaAs 的价带顶. E_{Ge3d}^0 , E_{Ga3d}^0 分别为 Ge3d 和 Ga3d 的芯能级的结合能, ΔE_d 是它们的能量差,于是,

$$\Delta E_v = (E_{Ge3d}^0 - E_{G_0}) - (E_{Ga3d}^0 - E_{GaAs}) - \Delta E_d \quad (1)$$

上式前两项分别取 Ge 和 GaAs 的 Ge3d 和 Ga3d 芯能级到价带顶的值^[7], 即 $E_{Ge3d}^0 - E_{G_0} = 29.55 \text{ eV}$, $E_{Ga3d}^0 - E_{GaAs} = 18.81 \text{ eV}$. 只要精确测量出 ΔE_d , ΔE_v 也就得出了.

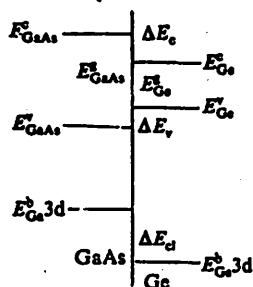


图 1 异质结 Ge/GaAs(100)的能带排列示意图

Fig. 1 The schematic energy band diagram for the Ge/GaAs(100) heterojunction

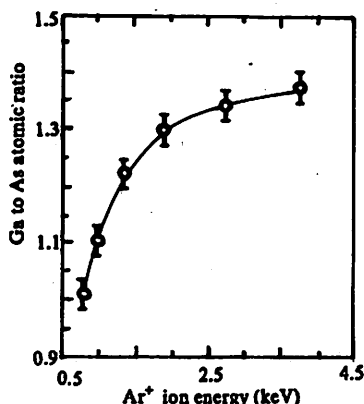


图 2 GaAs(100)表面的 Ga 和 As 的原子数比随 Ar⁺离子溅射能量的关系

Fig. 2 Ga-to-As atomic fraction ratio of the GaAs(100) surface versus Ar⁺ sputtering energy

为了研究表面化学组成对能带偏离的影响,我们用不同能量的 Ar⁺离子溅射 GaAs 表面. 图 2 给出了不同制备条件下的清洁的 GaAs(100)表面的 Ga 和 As 的原子数比, Ga 和 As 的原子数比由它们的 3d 芯能级峰面积计算得出. 由图可知, Ar⁺离子能量愈大, Ga 和 As 的原子比愈大. 我们选择 Ar⁺离子的能量分别为 2keV 和 1keV 溅射的表面, 在 773K 退火 6min 来消除

Ar^+ 离子造成的缺陷,随后在衬底上蒸镀厚为 10 Å 的 Ge 叠层,衬底温度分别保持在 300K 和 700K. 300K 下生长的异质结还在 700K 下退火 15min. 图 3 给出了它们的 Ge3d 和 Ga3d 芯能级的 XPS 谱图. 图中, (a) 1keV, $T_{\text{sub}} = 300\text{K}$; (b) 1keV, $T_{\text{sub}} = 700\text{K}$; (c) 2keV, $T_{\text{sub}} = 300\text{K}$; (d) 2keV, $T_{\text{sub}} = 700\text{K}$; (e) a 样品在 700K 退火 15min; (f) b 样品在 700K 退火 15min. 有图可得,尽管制备条件不一样,但它们的芯能级位置几乎一样,即 $E_{\text{Ge}3d} = 29.13\text{eV}$, $E_{\text{Ga}3d} = 18.92\text{eV}$. 于是, $\Delta E_d = 10.21\text{eV}$. 故由(1)式可得 $\Delta E_v = 0.53\text{eV}$,这与[7]的结果相吻合. 由此可以得出,此时界面特性对能带偏离无任何影响.

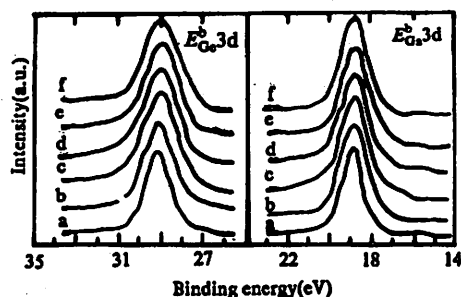


图 3 不同能量 Ar^+ 离子溅射和不同衬底温度 (T_{sub}) 生长 Ge/GaAs(100) 异质结的 Ge3d 和 Ga3d 芯能级 XPS 谱图

Fig. 3 The Ge3d and Ga3d core-level XPS spectra for the different Ar^+ beam energy sputtered, different substrate temperature grown Ge/GaAs(100) heterojunction

为了研究带电杂质对能带偏离的影响,我们把 Ge 直接蒸镀在 Ar^+ 离子溅射但不退火的 GaAs (100) 表面上, Ar^+ 离子能量还是 2keV 和 1keV. 衬底温度保持在 300K, 以防止 Ar^+ 离子在蒸镀时扩散到真空中. 蒸镀后的样品在 700K 下进行不同时间的退火, 这时 Ar^+ 离子将扩散到 Ge 层和真空中. 它们的 Ge3d 和 Ga3d 芯能级谱图如图 4 所示. 图中, (a) 1keV, $T_{\text{sub}} = 300\text{K}$; (b) a 样品退火 7min; (c) 2keV, $T_{\text{sub}} = 300\text{K}$; (d) c 样品退火 7min; (e) a 和 c 样品在 700K 退火 15min. 由图可得, 退火前异质结的 $\Delta E_d = 10.30\text{eV}$, 即 $\Delta E_v = 0.44\text{eV}$, 比无 Ar^+ 离子的减少 0.9eV. 不过不同能量的 Ar^+ 离子溅射引起的 ΔE_d 变化不大, 原因还不清楚. 随着退火时间增加, ΔE_d 逐渐减少, 在退火 7min 时 ΔE_d 减少到最低点 10.00eV, ΔE_v 相应地增加到 0.74eV. 图 5 画出了 ΔE_v 与退火时间的变化关系, 其中 Ar^+ 离子相对浓度分布是由 $\text{Ar}^+ 2p$ 芯能级峰面积计算得出. 图中还给出了 $\text{Ar} 2p$ 芯能级相对强度的变化关系. 这种变化关系近似地反映了 Ar^+ 离子的空间分布. 由此可得, 当 Ar^+ 离子在 GaAs 面内时, ΔE_v 最小, 随着退火时间增加, Ar^+ 离子逐渐扩散到 Ge 层, ΔE_v 相应地增加, 随后 Ar^+ 离子逐渐扩散到真空, ΔE_v 又减小到 0.53eV. 这表明 Ar^+ 离子的分布是 ΔE_v 改变的主要原因. 由于 XPS 测量的 $\text{Ar} 2p$ 相对强度是光电子逃逸深度内的 $\text{Ar} 2p$ 芯能级的整体贡献, 而 ΔE_v 的变化只与界面附近的 Ar^+ 的浓度有关, 故它们的极大值在退火时间上有一些偏离.

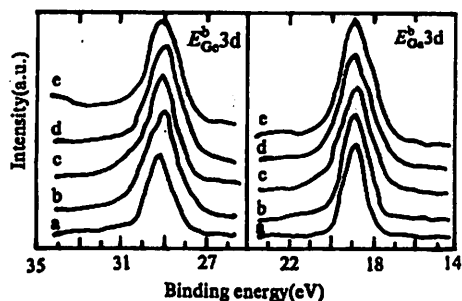


图 4 在 700K 下经不同时间退火的 Ar^+ 离子掺杂异质结的 Ge3d 和 Ga3d 芯能级 XPS 谱图

Fig. 4 The Ge3d and Ga3d core-level XPS spectra for the Ar^+ -injected heterojunction annealed at 700K for different time

根据异质结的能带排列和偏离理论模型^[8], 异质结的能带偏离和界面偶极子产生的界面势有关. 影响界面的偶极子的因素主要有^[9]: (i) 带电粒子在界面的扩散; (ii) 界面处有不同的价键形成; (iii) 界面处有悬挂键存在. 清洁的 GaAs(100) 表面上尽管无污染, 但由于 Ga 原子数

多于 As 原子数,这必然在其表面上有悬挂键和空的电子态存在^[9]. 它们与 Ge 结合时会生成不

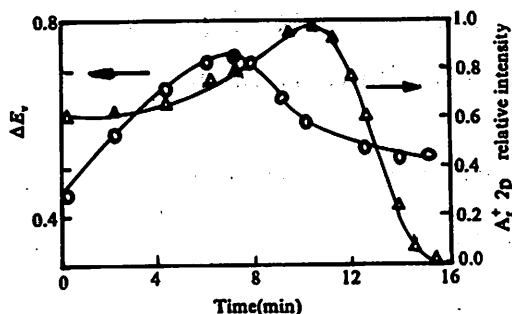


图5 ΔE_v 和 Ar⁺离子浓度分布与退火时间 ($T_{\text{anneal}}=700\text{K}$) 的关系

Fig. 5 The ΔE_v and Ar⁺ relative intensity versus the annealing time ($T_{\text{anneal}}=700\text{K}$)

同的价键,但是实验测出 ΔE_v 不仅与其表面特性而且还与 Ge 的晶态无关,这说明它们不能改变界面偶极子,即不能调节 ΔE_v . 而 Ar⁺离子掺杂的异质结,由于 Ar⁺离子带正电,当它分布在 GaAs 面内时,它使界面偶极势增加,因而使能带偏离减少. 而当它扩散到 Ge 层时,这时界面偶极势减少,即能带偏离增加. 当 Ar⁺离子完全扩散到真空时,界面偶极势和能带偏离又回到原来的值,因此我们认为此时 Ar⁺离子是影响界面偶极子的主要因素.

尽管 Ar⁺离子的调节能力不大 (0.09 ~ 0.20 eV),但对异质结的电子输运特性却有很大的

影响^[8]. 我们至少在原则上可以说,Ar⁺离子的浓度分布提供了一种可以控制和调节能带偏离大小的可能性.

4 结论

我们采用不同的条件制备的异质结,经 XPS 测量得出下面结论:

- (1) 清洁表面生长的异质结的 ΔE_v 与界面特性无关, $\Delta E_v=0.53\text{eV}$;
- (2) Ar⁺离子注入可以调节异质结的 ΔE_v ,为异质结灵活地设计和应用提供一种可能性.

参 考 文 献

- [1] Anderson R L, *Solid-State Electronics*, 5(1962), 341.
- [2] Flores F and Tejedor C, *J. Phys. C: Solid States Phys.*, 20(1987), 145.
- [3] 卢学坤、王迅, *物理学进展*, 11(1991), 456.
- [4] Katnani A D, *et al.*, *Phys. Rev.*, B32 (1985), 4071.
- [5] Grant R W, Waldrop J R, Kowalczyk S P and Krunt E A, *J. Vac. Sci. Technol.*, B3(1985), 1295.
- [6] Niles D W, Margaritondo G, Perfetti P, Quaresima C and Capszi M, *Appl. Phys. Lett.*, 47(1985), 1092.
- [7] Kraunt E A, Grant R W, Waldrop J R and Kowalczyk S P, *Phys. Rev. Lett.*, 44(1980), 1620.
- [8] 虞丽生编著, *半导体异质结物理学*, 科学出版社, 1990 年, pl-100.
- [9] Perfetti P, Quaresima C, Coluzza C, Fortunato C and Margaritondo G, *Phys. Rev. Lett.*, 20(1986), 2065.

An XPS Study on the Effect of Ar⁺ Implanting on Ge/GaAs(100) Heterojunction Band Offsets

Xu Shihong Liu Xianming Zhu Jingsheng Ma Maosheng Zhang Yuheng

(Structure Research Laboratory)

Xu Penshou

(Hefei National Synchrotron Radiation Laboratory)

Xu Zhenjia

(The Institute of Semiconductor, Academia Sinica)

Abstract The relationship between the interface properties and the band offsets of the Ge/GaAs (100) heterojunction is studied with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The experimental results show that the valence-band offsets (ΔE_v) are independent on the interface properties when the Ge overlayer deposits on the clean GaAs(100) surface, and the valence-band offsets (ΔE_v) are related to the distribution of Ar⁺ concentration when the Ge overlayer is evaporated on the Ar⁺-implanted GaAs(100) surface.

Key words heterojunction, band offset, XPS

具有四值离散态的复合神经元网络 及其电路实现*

吴耿锋 王宝翰⁺ 周佩玲 彭 虎 岳 刚⁺ 庄镇泉

(中国科学技术大学 电子技术基础部)

(⁺中国科学院生物物理所)

摘要 介绍了由两种不同类型或功能的神经细胞耦合而成的具有四值离散态的复合神经元网络(CNN),并给出了时间连续、状态连续的CNN(complex neural network)动力学方程及稳定性证明;在此基础上,给出了具有半并行结构的电路实验方案,并实施了四对复合神经元的电路。实验验证理论结果及电路的稳定性,表明CNN有良好的联想记忆和容错能力,为进一步用VLSI实现CNN提供了一种可行的方案。

关键词 复合神经元网络,模式联系,半并行结构,采样保持

中图法分类号 Q42, TN431.1

1 引言

用具有不同功能或不同类型的神经元构成的网络最近受到注意。本文提出的复合神经元网络(CNN)是假设由两种不同功能或类型的神经细胞耦合而成的网络。这一研究首次涉及了加工单元具有四值离散态的神经网络的动力学问题。

普通的状态连续和时间连续的Hopfield型网络并不能替代多态的神经元网络,因为神经元状态稳定在区间 $[0,1]$ 内的某一个值上是困难的。CNN(complex neural network)可视为一个较复杂的双层网络,它具有某些正在广泛应用的网络所不具有的性能。如CNN能实现“一对多”和“多对一”的模式联系^[1],而BP网络(误差信号反传网络)只能实现“多对一”的模式联系,BAM网络(双向联想记忆网络)则对上述任一种模式联系均不能实现。“一对多”的模式联系使CNN存储树状层次结构数据具有实际应用价值,例如在神经计算机内实现逻辑分岔推理等。CNN也能实现由一个静态模式到依时间变化的动态模式之间的联系或其逆^[2]。迄今还未见其它网络有类似性能的报道。最近,Fassnacht and Eippelins对结构化神经网络进行了研究^[3],文中所述结构尚未超出我们的结果,因为它只是CNN的特例。

1992年9月23日收到。

*国家自然科学基金重大项目资助。

本文以研究 CNN 的电路实现为主要目的。为此,我们先给出 CNN 的时间连续动力学形式及其并行迭代的离散动力学形式,作为电路实现的基础,最后给出电路实现的方案、实验结果及有关的讨论。

2 CNN 的数学模型

2.1 时间连续的 CNN 动力学形式

设每个复合神经元是由类型或功能不同的两个神经细胞 σ 和 μ 的集体 (σ, μ) 所构成,其中 $\sigma_i = \pm 1$ 表示类型为 σ 的第 i 个神经细胞的状态, $\mu_i = \pm 1$ 表示类型为 μ 的第 i 个神经细胞的状态;又设第 i 个复合神经元的两类神经细胞的输入电位分别为 u_i 和 v_i ,电阻和电容分别为 R_{i1} 、 R_{i2} 和 D_{i1} 、 D_{i2} 。输出电位为 $\sigma_i = f_i(u_i)$, $\mu_i = g_i(v_i)$, $0 \leq \sigma_i \leq 1$, $0 \leq \mu_i \leq 1$ 。 f_i 、 g_i 是单调递增函数,外加信号为 I_{i1} 和 I_{i2} 。于是用电路方式表征的 CNN 时间连续的动力学方程为

$$\begin{aligned} D_{i1} \frac{du_i}{dt} &= \sum_{j=1}^N [C_{11}^{(1)}(ij)\sigma_j(t) + C_{11}^{(2)}(ij)\mu_j(t) + C_{13}^{(3)}(ij)\mu_i(t)\mu_j(t)\sigma_j(t)] - \frac{u_i}{R_{i1}} + I_{i1} \\ D_{i2} \frac{dv_i}{dt} &= \sum_{j=1}^N [C_{21}^{(1)}(ij)\sigma_j(t) + C_{22}^{(2)}(ij)\mu_j(t) + C_{23}^{(3)}(ij)\sigma_i(t)\sigma_j(t)\mu_j(t)] - \frac{v_i}{R_{i2}} + I_{i2} \end{aligned} \quad (1)$$

其中

$$C(ij) = \begin{bmatrix} C_{11}^{(1)}(ij) & C_{11}^{(2)}(ij) & 0 \\ C_{21}^{(1)}(ij) & C_{22}^{(2)}(ij) & 0 \\ 0 & 0 & C_{33}^{(3)}(ij) \end{bmatrix}$$

为权重矩阵。引入能量函数

$$\begin{aligned} H(t) &= -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j [C_{11}^{(1)}(ij)\sigma_i(t)\sigma_j(t) + C_{11}^{(2)}(ij)\sigma_i(t)\mu_j(t) \\ &\quad + C_{21}^{(1)}(ij)\mu_i(t)\sigma_j(t) + C_{22}^{(2)}(ij)\mu_i(t)\mu_j(t) + C_{33}^{(3)}(ij)\sigma_i(t)\mu_i(t)\sigma_j(t)\mu_j(t)] \\ &\quad + \sum_i \left[\frac{1}{R_{i1}} \int_0^{\sigma_i(t)} f_i^{-1}(\sigma) d\sigma + \frac{1}{R_{i2}} \int_0^{\mu_i(t)} g_i^{-1}(\mu) d\mu \right] - \sum_i [I_{i1}\sigma_i(t) + I_{i2}\mu_i(t)] \end{aligned} \quad (2)$$

且设连接权重是对称的,即有 $C(ij) = C(ji)$ 。在 f_i 、 g_i 为单调递增条件下很容易证明 $\frac{dH(t)}{dt} = -\sum_i \left[D_{i1} (f_i^{-1})' \left(\frac{d\sigma_i}{dt} \right)^2 + D_{i2} (g_i^{-1})' \left(\frac{d\mu_i}{dt} \right)^2 \right] \leq 0$, 即 $H(t)$ 随时间减小,至 $\frac{dH(t)}{dt} = 0$ 时抵达不动点 $\{\sigma_i^*, \mu_i^*\}$, 故电路方程(1)稳定。

2.2 离散的 CNN 动力学形式

为了用电子器件实现方程(1)的并行动力学过程,我们来研究(1)式的离散形式即并行迭代映射的收敛性。离散的 CNN 动力学形式如下:

$$\begin{aligned} \sigma_i(t+1) &= f_i \left(R_{i1} \left\{ \sum_{j=1}^N [C_{11}^{(1)}(ij)\sigma_j(t) + C_{11}^{(2)}(ij)\mu_j(t) + C_{13}^{(3)}(ij)\mu_i(t+1)\mu_j(t)\sigma_j(t)] - I_{i1} \right\} \right) \\ &= F_{i1} \\ \mu_i(t+1) &= g_i \left(R_{i2} \left\{ \sum_{j=1}^N [C_{21}^{(1)}(ij)\sigma_j(t) + C_{22}^{(2)}(ij)\mu_j(t) + C_{23}^{(3)}(ij)\sigma_i(t)\sigma_j(t)\mu_j(t)] - I_{i2} \right\} \right) \\ &= F_{i2} \end{aligned} \quad (3)$$

这时能量函数(2)的改变量为 $\Delta H = H(t+1) - H(t)$, 可以证明:如果矩阵 $C + K = \| C(ij) + K$

(ij) 是正定的, 则 $\Delta H < 0$, 即 CNN 的并行迭代映射仍然稳定, 其中

$$K(ij) = \begin{bmatrix} \delta_{ij} \frac{1}{R_{i1}\beta_{i2}} & 0 & 0 \\ 0 & \delta_{ij} \frac{1}{R_{i1}\beta_{i2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

如果 $\lambda_{\min}$ 是 $C = \|C(ij)\|$ 的最负本征值, 则只要 $|\lambda_{\min}| < \frac{1}{R_{ia}\beta_{ia}}, a=1, 2$, 对所有 i 成立, 则 $C+K$ 为正定, 特别地, 当 C 为正定时, $C+K$ 必定为正定。

3 CNN 并行迭代映射的电路实现

3.1 半并行的混合结构的电路原理

基于式(3)的 CNN 并行迭代映射的电路实现如图 1 所示。式(3)中的 f_i 和 g_i 取符号函数 sgn 。图 1 是一个具有半并行的、模拟和数字混合结构的四对复合神经元电路实验板原理图^[4]。

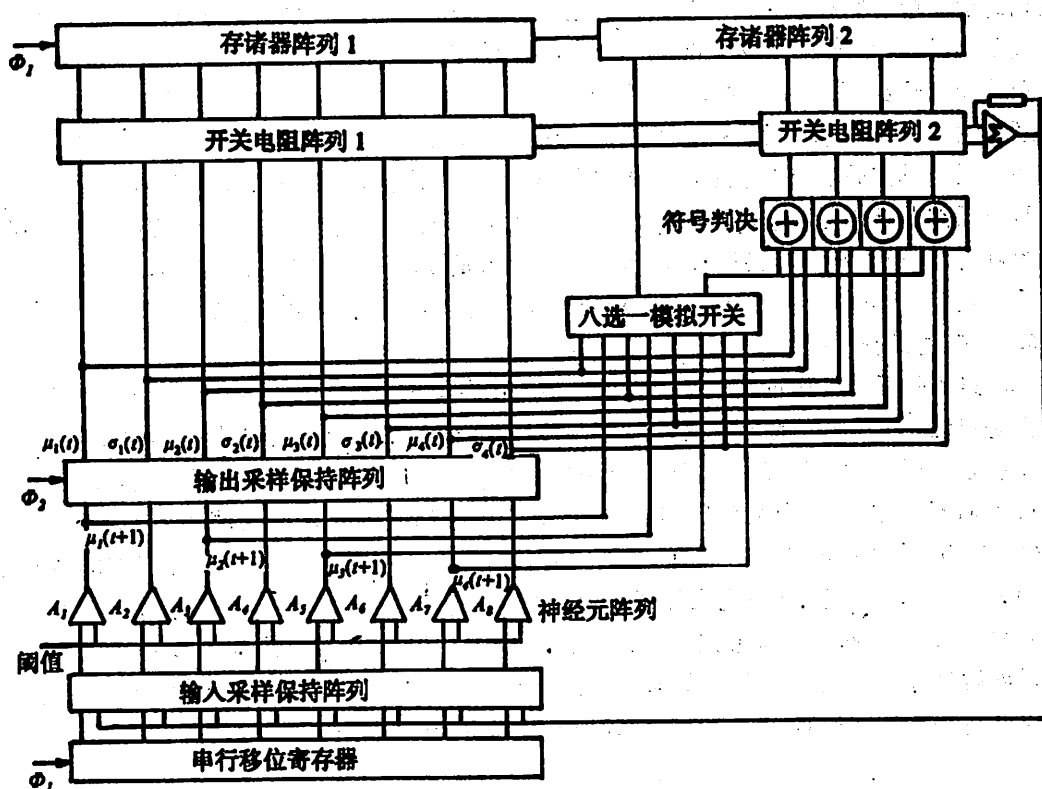


图 1 四对复合神经元的电路实现

Fig. 1 Block diagram of 4 pairs of CNN

如果用 n 表示神经元的个数, N 表示复合神经元的对数, 则有 $n=2N$ 。图 1 中, $A_1 \sim A_8$ 表示八个神经元, 每相邻的两个神经元组成一对复合神经元, 于是有 A_1, A_2 对应细胞集体 (μ_1, σ_1) , A_3, A_4

对应 (μ_2, σ_2) 等等。该电路自上而下共由四部分组成。一是存储器(RAM)阵列,用来存储权值控制码。所谓权值控制码是指一组控制开关电阻阵列的二进制代码,用以获得相应的权值电阻。对给定的一组被记忆的模式,经一定的规则(如 Hebb 规则)学习后获得相应的权重阵列,对该权重阵列分类后就能转换成相应的权值控制码。存储器阵列 1 中存有 $n \times n$ 阵列的权值控制码,存储器阵列 2 中存有 $n \times N$ 阵列的权值控制码。二是开关电阻阵列,它们是由一组数控模拟开关和相应的权电阻组成的。在由 RAM 输出的二进制控制码的控制下,开关电阻阵列相当于一个数模转换器,各神经元的输出在这里实现与权值相乘,最后由求和器 Σ 实现求和。三是八选一数控模拟开关和符号判决电路,其作用是实现对 $\mu_i(t+1)\mu_j(t)\sigma_j(t)$ 或 $\sigma_i(t)\sigma_j(t)\mu_j(t)$ 运算后的符号判断。最后是神经元阵列,它是由八个具有相同阈值的运算放大器 $A_1 \sim A_8$ 和两组采样保持阵列组成,一组对神经元的输入采样保持,一组对神经元的输出采样保持。由于神经元的输入和输出分别被采样保持,所以电路很容易获得 t 和 $t+1$ 不同时刻的神经元输出以便于迭代运算。

电路实验板在两个时钟 ϕ_1 和 ϕ_2 的控制下,实现分时和同步操作。 ϕ_1 和 ϕ_2 是 n 分频关系。在该实验系统中,每 8 个 ϕ_1 时钟后输出一个 ϕ_2 。 ϕ_1 顺序控制每个神经元的运算, ϕ_2 在 8 个神经元的运算依次完成后将所有输出由输出采样保持阵列采样保持。电路是以下面这种半并行方式工作的,设在第 K 个 ϕ_1 周期时($K=1, \dots, 8$),第 K 个神经元同时接收其它所有神经元在 t 时刻的积和输出,并由 A_K 做 S 型函数运算(利用放大器的非线性饱和特性),其输出将同其它神经元运算后的输出一起,在 ϕ_2 时刻被采样保持,因此 A_K 的运算是工作在并行状态下;但就 8 个神经元的总体而言,它们在 ϕ_1 的控制下,依次顺序计算,这是一种串行工作方式,因而整个电路是工作在半并行状态。这种工作方式的优点在于连接上能以最少的硬接线达到虚拟全连接的目的,这一点对全连接比较复杂的 CNN 尤为重要。因为 CNN 的权连接,除了单个神经元之间的连接,还有单个神经元与复合神经元以及复合神经元之间的连接。

3.2 电路工作过程

电路实验板的工作过程如下:假如电路工作在第 K 个 ϕ_1 周期,则第 K 个神经元(若 $K=3$,则为神经元 A_3 ,对应的神经元输出为 μ_3)对应的输入采样保持器被串行移位寄存器的有效脉冲所驱动(移位寄存器每次选通一个采样保持器)。与此同时,由存储器阵列输出的共 $n+N=12$ 个权值控制码并行馈至开关电阻阵列 1 和 2,控制有关的开关,选择相应的权值。以计算 $\mu_3(t+1)$ 为例,对照式(3),此时有 $i=3$,由开关电阻阵列 1 给出的乘积项为 $C_1^{(1)}(2j)\sigma_j(t), C_1^{(2)}(2j)\mu_j(t), j=1, \dots, N$ 。开关电阻阵列 2 给出的乘积项为 $C_2^{(3)}(2j)\sigma_2(t)\sigma_j(t)\mu_j(t), j=1, \dots, N$,这里 $\sigma_2(t)\sigma_j(t)\mu_j(t)$ 预先在符号判决电路里确定了符号。各乘积项在求和器 Σ 中实现求和,其结果最终被对应该神经元的输入采样保持器所保持。经过 8 个 ϕ_1 以后,所有的神经元的输入都如上所述地计算过一遍,然后由 ϕ_2 启动输出采样保持阵列并行采样保持所有神经元的输出。

4 实验及讨论

4.1 实验

为了便于在 CNN 并行迭代映射电路实验板上进行演示实验,电路设计上增加了被检模式设定功能,即可用开关指定 $+1$ 或 -1 状态,并用发光二极管指示,神经元的输出状态也用发光二极管指示,以便把被检模式和输出状态进行直观比较。实验板还可以选择工作模式。当选

用手控方式时,电路每完成一次并行迭代便显示结果,并等待手动信号以便进行新一轮迭代;当选用连续方式时,电路的迭代将循环进行,若迭代是收敛的,则输出最终达到稳定,否则输出不稳定.电路板可进行若干演示实验.

4.1.1 CNN 的联想记忆功能演示

对给定的被记忆的模式(不超过两个模式)用 Hebb 规则学习后,可获得种类不超过 3 种的权值,将其归类并转换成相应的权值控制码存于 RAM 阵列(实际实验时写入 EPROM 中),然后用被检模式设定功能,设定曾被记忆的模式或含有噪声(错码)的模式.启动实验板工作时,电路的第一个脉冲将采入被检模式,然后经 Φ_2 采样保持作为 8 个神经元 t 时刻的输出,以后开始 8 个 Φ_1 周期,计算各神经元 $t+1$ 时刻的输出,从而完成一次迭代运算,迭代的结果可通过发光二极管直接同被检模式比较.实验结果表明,实验板能准确记忆已学过的两个模式,当被检模式含有 1—2 个错码时也能通过实验板恢复出来,具体结果可参阅表 1.

表 1 四对 CNN 电路板部分实验结果

Table 1. Part results of experiments on the implementation of 4 pairs of CNN

记忆模式:																	
a.				σ_1^1	σ_2^1	σ_3^1	σ_4^1	μ_1^1	μ_2^1	μ_3^1	μ_4^1						
				1	1	1	1	1	-1	-1	1						
b.				σ_1^2	σ_2^2	σ_3^2	σ_4^2	μ_1^2	μ_2^2	μ_3^2	μ_4^2						
				1	1	1	1	1	1	-1	1						
输入模式								错码数	映射模式								映射
σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4		σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	
1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	$\sigma \langle \begin{smallmatrix} \mu^1 \\ \mu^2 \end{smallmatrix}$
1	1	1	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1	-1	1	
1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	2	1	1	1	1	1	-1	-1	1	$\sigma \langle \begin{smallmatrix} \mu^1 \\ \mu^2 \end{smallmatrix}$
1	1	1	1	-1	1	1	1		1	1	1	1	1	1	-1	1	
1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	$\begin{smallmatrix} \mu^1 \\ \mu^2 \end{smallmatrix} \rangle \sigma$
1	-1	1	1	1	1	1	-1		1	1	1	1	1	1	-1	1	
1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	2	1	1	1	1	1	-1	-1	1	$\begin{smallmatrix} \mu^1 \\ \mu^2 \end{smallmatrix} \rangle \sigma$
1	-1	-1	1	1	1	1	-1		1	1	1	1	1	1	-1	1	

4.1.2 CNN 的“一对多”和“多对一”模式联系演示

软件模拟已显示 CNN 能完成由给定的模式 σ^1 生成两个不同的象 μ^1 和 μ^2 的模式联系,即“一对多”的模式联系

$$\sigma^1 \rightarrow \begin{cases} \mu^1 \\ \mu^2 \end{cases} \quad \mu^1 \neq \mu^2$$

反之,也能完成“多对一”的模式联系.实验板能形象地演示 CNN 的这种特性.如表 1 记录的实验结果,被记忆的模式为 a 和 b ,用 Hebb 规则学习后获得相应的权值控制码存入 EPROM.实验时,对实验板输入固定无噪声的 σ 及含噪声的 μ (取对应 μ^1 或 μ^2 各有 1 个或 2 个错码),经电路动力学演算,网络的初始状态 σ 将映入到 μ^1 或 μ^2 ,即实现“一对多”的模式联系: $\sigma < \mu^1$;

反之,对实验板输入固定无噪声的 μ^1 或 μ^2 以及含噪声的 σ (错码取 1 个或 2 个),可以得到 μ^1 或 μ^2 到 σ 的映入,即“多对一”模式联系: $\mu^1 > \sigma$ 或 $\mu^2 > \sigma$.

4.2 讨论

本文介绍的 CNN 实验板旨在用硬件装置验证 CNN 动力学过程的正确性及探讨用 VLSI 实现 CNN 动力学过程的可能性。CNN 的许多优良特性,如异联想记忆、高容错性、“一对多”和“多对一”的映入特性等已由大量软件仿真得到肯定^[1],而实验板因其规模有限,不可能通过四对复合神经元给出 CNN 各种特性的全貌,但是上述演示实验表明了 CNN 并行迭代映射用硬件实现的可能性。这种半并行的混合结构可作为实现 VLSI 的一种方案。至于 CNN 动力学过程硬件化的实用性主要取决于硬件的运算速度和神经元的规模。本文介绍的实验板,在单个神经元进行并行运算时,其运算时间为一个 ϕ_1 ,约为 $10\mu\text{s}$,该时间主要包括移位寄存器的移位、输入被采样保持及组成神经元的运算放大器的比较时间,如果选择高速器件速度可以更快。各神经元的输出与权值的积和运算时间与上述时间是并行进行的。完成所有神经元一次迭代的时间取决于神经元的个数 n ,即有 $T = \phi_1 n$ 。若 $n = 1000$, $\phi_1 = 10\mu\text{s}$,则 $T = 10\text{ms}$ 。这样的速度已具有实用价值并可用于某些实时场合。

参 考 文 献

- [1] 王宝翰、岳刚、袁政,复合神经网络的新性能, C'N²-90 中国神经网络首届学术大会论文集,1990 年, p291.
- [2] 王宝翰、岳刚,复合神经网络怎样存储记忆依时的模式序列或极限环? C'N²-90 中国神经网络首届学术大会论文集,1990 年, p590
- [3] Fasnacht C and Eippelins A, Network—Neurocomputing, (1991), No. 2, 63.
- [4] Moopenn A, Thakoor A P *et al.*, High speed Computing, Spie Vol. 1058 (1989), 147—157.

Complex Neural Network With Four Discrete Values and Its Hardware Implementation

Wu Gengfeng Wang Baohan⁺ Zhou Peiling Pen Hu

Yue Gang⁺ Zhuang Zhenquan

(Department of Electrical Technique)

(⁺Institute of Biophysics, Academia Sinica, Beijing)

Abstract A complex neural network (CNN), which consists of two types of nerve cell with four discrete values, functionally differing from each other, is introduced. The dynamic equation of continuum CNN and the proof of its stability are given in the paper. Based on the discrete dynamic equation of CNN, a hardware implementation with semi-parallel and hybrid structure for 4 pairs of CNN is realized. It offers a possibility to realize the CNN with VLSI techniques. The experiments conducted on the implementation show that the CNN has good associative memory and high tolerance.

Key words complex neural network, pattern association, semi-parallel structure, sample and hold

关节水平的“共驱动”研究*

卢蓉 周炳和 倪小敏 刘萍 杨洪宁 钱晓进

(电子技术部)

摘要 本文以主动肌和拮抗肌的协同作用机理为依据,从表面肌电(EMG)信号的频率参数和肌肉平均传导速度两个方面,对近年来提出的正常人体神经肌肉系统控制的新理论——“共驱动”概念,在关节水平上进行了探讨和研究,实验结果表明:膝关节的主动肌和拮抗肌在持续恒力收缩下,其表面EMG信号功率谱的归一化中值频率随着时间的增加而同时下降;两路EMG信号的归一化中值频率之间的互相关系数随着收缩力的减小而减小,肘关节的肱二头肌不论是作为主动肌还是拮抗肌,在持续恒力收缩下,由表面EMG信号估计得到的肌肉的平均传导速度均随着收缩时间的增加而下降;肱二头肌作为拮抗肌时,平均传导速度明显高于其作为主动肌时的平均传导速度。

关键词 共驱动, 表面肌电(EMG), 归一化中值频率, 肌肉的平均传导速度

中图法分类号 R318.04

PACS(1992) 87.71.Rh

1 引言

1982年,De Luca等人提出了“共驱动”(common drive)概念^[1]。他们在研究肌肉持续恒力收缩时,发现同一肌肉中不同运动单位的动作电位平均发放率(FR)随着肌肉收缩时间的增加而同时下降。这说明中枢神经系统是把整个运动神经元池作为一个统一的整体来看待,而不是单个地逐一控制各运动单位的发放率变化。他们把中枢神经系统的这种控制原理称为“共驱动”概念。

关于“共驱动”概念,目前国际上只有美国Boston大学神经肌肉系统实验室从单块肌肉的动作电位发放率的变化这一现象出发来进行研究。我们认为,“共驱动”概念也可能存在于关节水平的主动肌和拮抗肌对中。以主动肌和拮抗肌的协同控制机理为依据,从关节水平对“共驱动”概念进行探讨,更符合人体随意运动的生理特征。在我们已完成的肘关节主动肌和拮抗肌对的表面EMG信号频率分析的基础上,本文进行了以下两部分工作:

(1) 对膝关节的主动肌和拮抗肌对的表面EMG信号的频率参数进行分析研究,以完成人

体两大主要关节的主动肌和拮抗肌对的表面 EMG 信号的频率分析,从频率参数的角度为关节水平的“共驱动”概念提供可靠的实验依据。

(2) 影响 EMG 信号频率参数的主要因素之一是肌肉的传导速度,关于拮抗肌在持续恒力收缩下的肌肉平均传导速度的变化,目前在国际上尚无报道。我们对肱二头肌分别作为主动肌和拮抗肌时其表面 EMG 信号进行了检测,估计其肌肉的平均传导速度,从肌肉平均传导速度的角度为关节水平的“共驱动”概念提供实验依据。

2 实验系统及方法

实验系统框图见参考文献 2。

2.1 膝关节表面 EMG 信号的检测

我们用自己设计的膝关节实验架检测膝关节主动肌和拮抗肌表面 EMG 信号。选用美国 3M 公司的 Red Dot 牌运动型表面电极。力传感器的精度为万分之五,最大量程为 150N。

实验时,让被试者端坐于实验架上,被测试腿的踝关节上端套入与力传感器相连的丝杆前端的固定环内,膝关节弯曲并保持 90° 。在股四头肌和腓绳肌中段沿肌纤维的平行方向各安放两个电极。测试时,被试应该用膝关节而不是踝关节的力,沿丝杆方向纵向而不要横向压或拉力传感器。膝关节伸展时,股四头肌为主动肌,腓绳肌为拮抗肌。屈曲时,股四头肌为拮抗肌,腓绳肌为主动肌。用 PC 机记录实验数据。我们所记录的数据为膝关节进行 100%、80%、60%、40% 和 20% MVC(最大随意收缩力)屈曲和伸展时的两路 EMG 信号,采样时间分别为 10、15、20、25 和 30 秒。两次采样之间被试者应完全放松休息五分以上,以消除上一次收缩引起的肌肉疲劳。被试为十二名年轻健康男性,均为在读研究生,无膝关节方面的病史。

2.2 肌肉平均传导速度的检测

表面电极分为“湿”电极和“干”电极两种,在实验过程中由于“湿”电极的导电膏的流动,很难确定两电极间的准确距离,因此,在检测肌肉的平均传导速度时,我们选用“干”电极。Lynn^[3]指出,裸露的金属电极往往有很高的输入阻抗,且由于皮肤汗液的影响,其输入阻抗很不稳定。Bergey 等^[4]在研究了心电的裸露金属电极后认为,不锈钢电极受皮肤出汗的影响最小。我们选用四根直径为 1mm,长度为 10mm 的不锈钢丝做检测电极,两根一组作为双极性输入,两根电极间相距 10mm,两组电极间相距 5mm 沿一直线平行地排列在一绝缘底板上。当电极间距离为 5mm 时所测得的两路 EMG 信号的相关性最好,时间延迟最稳定^[5]。裸露的金属电极其输入阻抗很大(一般大于 50k Ω),因此我们在电极板上接有一片 LF347 作为射极跟随器,以减小检测电极的输入阻抗。图 1 为实验电极的示意图。

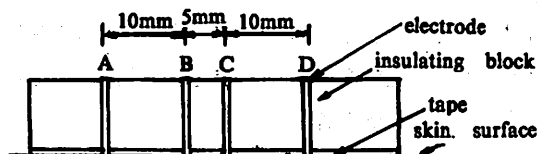


图 1 传导速度检测电极示意图

Fig. 1 Scheme of the electrode used to measure the average conduction velocity of a muscle

在全部实验工作完成后,我们看到了最近发表于 IEEE Transaction on Biomedical Engineering 上的一篇文章^[6],其论述的一种新型 EMG 信号检测电极的原理和性能与我们使用的电极是完全一样的,其检测信号的质量也与我们所得到的记录信号相当。

检测肌肉平均传导速度是以肘关节为研究对象,检测肱二头肌分别作为主动肌和拮

抗肌时其平均传导速度。

动作电位发放点一般位于肌肉中点^[5]。我们将自制的不锈钢丝检测电极固定于被试的肱二头肌中点的上侧或下侧,电极与肌纤维走向垂直。被试手握与力传感器相连的丝杆,前臂与丝杆垂直,后臂与丝杆平行,肘关节保持 90°。被试应用肘关节而不要用腕关节的力,沿丝杆方向纵向而不要横向用力,拉或压力传感器。采得以 100%、80%、60%、40% 和 20% MVC 屈曲和伸展的 EMG 信号。屈曲时肱二头肌为主动肌,伸展时肱二头肌为拮抗肌。通过两路 EMG 信号估计其时间延迟量,用两组电极之间的距离除以该时间延迟,得到肱二头肌的平均传导速度。图 2 为我们记录到的一段典型信号及其互相关系数。

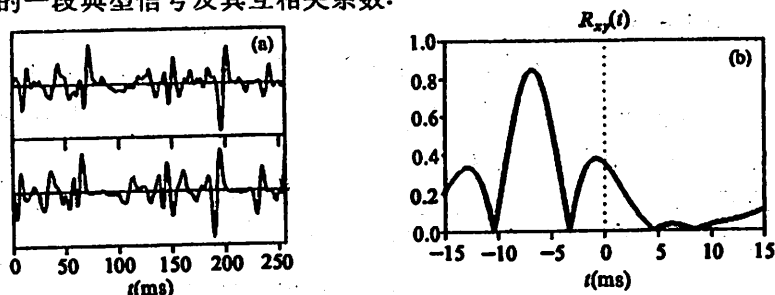


图 2 一段典型的 EMG 信号(a)及互相关系数(b)

Fig. 2 Typical EMG signals (a) and the cross-correlation coefficient (b)

被试为八名年轻健康男性,均为在读研究生,无肘关节方面的病史。

3 实验数据处理及结果

3.1 膝关节表面 EMG 信号

对膝关节表面 EMG 原始信号进行频域分析,我们采用平均周期图法计算功率谱,FFT 窗

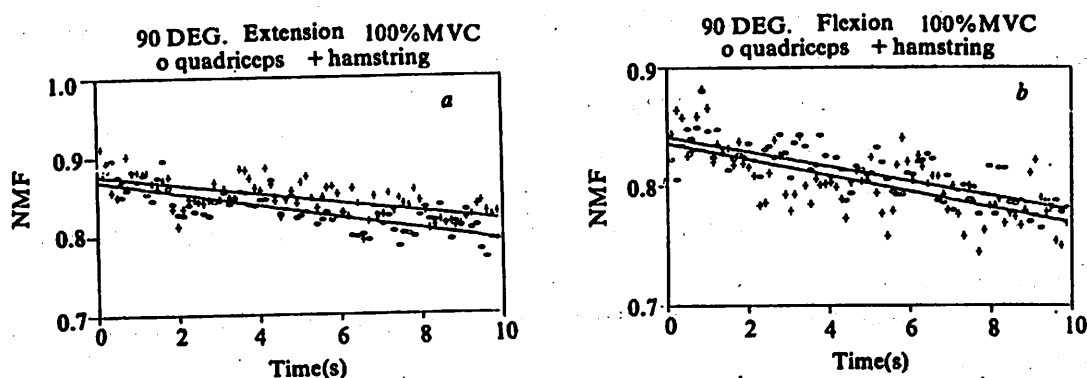


图 3 膝关节做 100% MVC 伸展(a)和屈曲(b)时,归一化中值频率(NMF)的变化趋势
(○ 四头肌, + 腓绳肌群)

Fig. 3 The variation tendency of NMF vs contraction time when the knee joint kept 100% MVC ○ quadriceps, + hamstring

长度为 512 个点。然后根据中值频率定义,计算出中值频率(MF)^[2]。为消除个体差异,我们进行了归一化统计平均处理,并对其进行直线拟合,得到在不同大小力的持续恒力屈曲和伸展下,膝关节主动肌和拮抗肌中值频率随时间的变化趋势。同时,我们计算了两路 EMG 信号的归

一化中值频率之间的互相关系数,得到该系数与收缩力之间的关系。

图 3 为膝关节在 100%MVC 伸展(a)和屈曲(b)时,归一化中值频率随收缩时间的变化趋势,它表明,随着收缩时间的增加,主动肌和拮抗肌表面 EMG 信号的归一化中值频率同时下降,在其它收缩力时,上述结论同样成立。

表 1 为两路 EMG 信号的归一化中值频率之间的互相关系数与收缩力之间的关系。结果表明,随着收缩力的减小,此相关系数也减小。

3.2 肌肉平均传导速度的检测

经过对肌肉传导速度的多种计算方法的比较,我们选择插值求相关的方法来计算两路信号的时间延迟。具体计算方法如下:

设两路原始 EMG 信号分别为序列 $X(n)$ 和 $Y(n)$, ($0 < n \leq N$, N 为采样点数),将序列分为长度为 $0.2K$ 的 K 个重叠段,重叠量为 $0.1K$,故总段数为

$$K = (N - L/2) / (L/2), (L = 0.2K)$$

(i) 用二次样条函数对每段序列进行插值。

二次样条函数由分段二次函数组成,它可使节点处导数达到连续。设 $y = ax^2 + bx + c$ 由三个原始采样点 (x_1, y_1) , (x_2, y_2) , (x_3, y_3) 求 a, b, c ,

$$ax_1^2 + bx_1 + c = y_1$$

$$ax_2^2 + bx_2 + c = y_2$$

$$ax_3^2 + bx_3 + c = y_3$$

以 x_1 为起点,故取 $x_1 = 0$,所以 $c = y_1$ 。

在插值中 x_1, x_2, x_3 为紧靠在一起的三个点 $(i, i+1, i+2)$,每两点间分割成十个段,故有 $x_1 = 0, x_2 = 10, x_3 = 20$ 。代入得

$$a = (y_1 - 2 * y_2 + y_3) / 200$$

$$b = (-3 * y_1 + 4 * y_2 - y_3) / 20$$

$$c = y_1$$

在每两点间插入九个值,插值后成为序列 $X(m)$ 和 $Y(m)$, ($0 < m \leq M, M = 10 * N$),每一段数据长度成为 $2K$ 。

(ii) 判断两路信号中哪一路领先,以领先这路的信号的序列作为 $X(m)$,滞后的一路为序列 $Y(m)$ 。具体的判断方法是

对每一位被试的两路 EMG 信号任取一段求其互相关系数

$$R(j) = (1/N) \sum_{i=1}^N \text{EMG1}(i) * \text{EMG2}(i+j)$$

j 取 -300 至 $+300$,找出 $R(j)$ 取最大值时的 j ,若 $j > 0$,则 EMG1 领先,若 $j < 0$,则 EMG2 领先。

(iii) 对两路信号的每一段分别求其互相关系数,

$$R_{xy}(j) = (1/N) \sum_{k=1}^N X(k) * Y(k+j) \quad (N=20480)$$

表 1 两路归一化中值频率的相关系数

Table 1 The cross-correlation coefficientsof normalized median frequencies of two channel EMG signals

MVC(%)	100	80	60	40	20
Extension	0.318	0.313	0.298	0.293	0.284
Flexion	0.344	0.339	0.323	0.317	0.310

$R_{xy}(j)$ 取最大值时的 j 值即为两路信号延迟的采样点数, 延迟时间

$$t = j/20K(s)$$

传导速度

$$v = S/t, S = 15mm$$

以每两个重叠段的平均速度为这一段时间的肌肉的平均传导速度, 每秒求出 10 个平均传导速度。

已有的文献资料表明, 肌肉平均传导速度在 2m/s 以上, 因此 j 最大只需取 150 个点, 在我们的程序中 j 取 200 个点。

图 4 为肘关节在 100% MVC 屈曲和伸展时, 肱二头肌分别作为主动肌(a)和拮抗肌(b)的平均传导速度随时间的变化趋势及二次曲线拟合。结果表明: 不论肱二头肌作为主动肌还是拮抗肌, 其平均传导速度均随着时间的增加而呈下降趋势。在其它收缩力时, 我们得到的实验结果进一步说明, 力越小, 这种下降的趋势越缓慢。

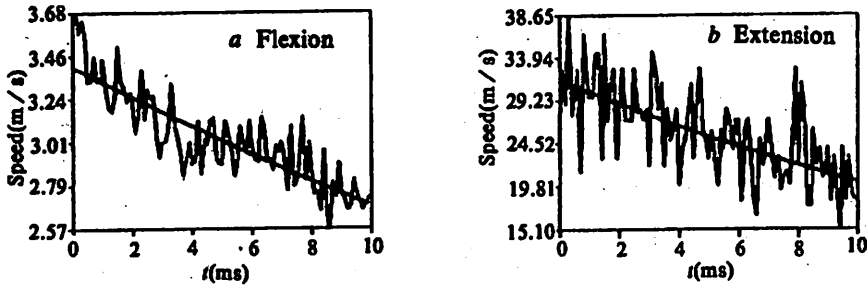


图 4 肘关节做 100% MVC 屈曲(a)和伸展(b)时, 肱二头肌平均传导速度的变化趋势

Fig. 4 The variation tendency of average conduction velocity of the biceps vs contraction time when the elbow joint kept 100% MVC

肱二头肌作为主动肌时, 平均传导速度均随着时间的增加而下降, 已经有不少文献报道, 上述结论与此是一致的。而肱二头肌作为拮抗肌时的平均传导速度及其在持续恒力收缩下的变化趋势, 目前尚无报道。我们的实验结果首次得到肱二头肌作为拮抗肌时, 其平均传导速度的变化趋势与它作为主动肌时的传导速度的变化趋势是相同的, 所不同的是, 平均传导速度的数值为 30m/s 左右, 与作主动肌时的平均传导速度有很大的差异。对此, 我们将在下面从生理和工程两个方面进行讨论。

4 讨论

4.1 膝关节主动肌和拮抗肌 EMG 中值频率(MF)研究

从关节水平出发, 对膝关节的主动肌和拮抗肌表面肌电的频谱特性进行分析研究的结果表明, 在持续恒力收缩下, 它们的归一化中值频率随着时间的增加而同时下降。两路 EMG 信号的归一化中值频率的相关系数随着收缩力的减小而减小。这些结果与我们在肘关节上得到的结论是一致的, 这就从表面 EMG 信号的频率参数方面为关节水平的“共驱动”概念提供了又一个新的实验证据, 表明“共驱动”概念确实存在于关节水平的主动肌和拮抗肌对中。

在肘关节实验中,拮抗肌的 MF 值始终高于主动肌,而在膝关节实验中,这一关系并未始终存在.我们认为,这是由于腿部肌肉皮下脂肪较厚,因而不论作为主动肌还是拮抗肌,由于人体组织的低通滤波效应,其肌电信号的高频成分均不易穿过较厚的人体组织到达电极,所以两者的 MF 很接近.另外,在我们的实验条件下,人体处于坐位,膝关节屈曲和伸展时,为摆脱重力作用,有一抬腿的动作,这时的股四头肌和腓绳肌已不单纯作为膝关节屈、伸动作的主动肌和拮抗肌.

4.2 肌肉平均传导速度实验结果的讨论

已有的文献报道表明,肱二头肌作为主动肌时,随着收缩时间的增加,其疲劳程度增加,肌肉的平均传导速度下降.我们对八位健康的年轻男性在持续恒力收缩下的肱二头肌的表面肌电进行检测的结果符合以上结论.对这一结果的生理解释是:随着收缩时间的增加,肌肉组织中乳酸堆积增加,pH 值下降,因而肌肉的传导速度减小,收缩力越大,乳酸堆积越快;pH 值下降越快,传导速度下降也越快,当收缩力很小时,传导速度的下降将非常缓慢.

关于拮抗肌的平均传导速度以及其随时间的变化情况,目前尚没有见到报道.我们对同样这八名被试在肱二头肌作为拮抗肌时的肌电信号进行的检测,得到第一个重要发现是拮抗肌的平均传导速度也随着收缩时间的增加而下降.与主动肌一样,力越小,平均传导速度下降越不明显.从关节角度看,拮抗肌起稳定关节的作用,其输出力较小.在我们的实验结果中,它的平均传导速度与主动肌呈同样的下降趋势,即肱二头肌不论是作为主动肌还是拮抗肌,其平均传导速度均随着收缩时间的增加而下降,这说明神经肌肉系统是把同一关节的主动肌和拮抗肌作为一个统一的整体来看待,同时控制其传导速度的变化.

我们的实验结果中另一个重要发现是,当肱二头肌作为主动肌时,其平均传导速度在 2~5m/s 的范围内,与已有的文献报道一致;而作为拮抗肌时,其平均传导速度在 20~40m/s 范围内,远远大于主动肌的平均传导速度.对此,国内外没有任何现成的结果可以作为参考.对于两者之间的差异,我们认为,这是因为肱二头肌中第 I 类与第 II 类肌纤维大约各占一半,其深部以 I 类肌纤维居多,而表层则以 II 类肌纤维居多.肱二头肌作为主动肌时,输出力大,EMG 信号幅度大,其深部信号能够传过机体组织到达表面检测电极,而深部组织以慢纤维居多,因而检测得的肌肉平均传导速度较慢.肱二头肌作为拮抗肌时,输出力小,EMG 信号幅度小,其深部电信号难以通过机体组织到达表面检测电极,因而检测到的主要为表层快纤维的肌电信号,故测得的肌肉平均传导速度快.我们希望在后续研究中用针电极检测肌肉内部不同层次肌纤维的肌电信号并估计其平均传导速度,以证实上述解释的正确与否.

与国外正在进行的从单块肌肉运动单位动作电位发放率的变化出发研究“共驱动”现象相比,由本研究工作揭示的这些重要发现,根据主动肌和拮抗肌的协同控制机理,从表面 EMG 信号的频率参数和肌肉平均传导速度两个方面,在国际上第一次报道了关节水平上运动神经系统的“共驱动”现象的实验论证,为逐步弄清中枢神经系统的运动控制机理,开展更深入、系统的工作奠定了基础.

参 考 文 献

- [1] Basmajian J V and De Luca C J, *Muscles Alive*, 5th ed., Williams & Wilkins, Baltimore (1985), 120-122.
- [2] 周炳和等, 中国科学技术大学学报, 22(1992), No. 2, 157-164.
- [3] Lynn P A, *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, BME-26(1979), 564-571.
- [4] Bergey G E, Squires R D *et al.*, *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, BME-18(1971), 206-211.
- [5] Sadoyama T, Masuda T *et al.*, *Med & Biol Eng & Comput*, 23(1985), 339-342.
- [6] Nishimura S, Tomita Y *et al.*, *IEEE Trans Biomed Eng.*, BME-39(1992), 1096-1099.

Research of “Common Drive” at Joint Level

Lu Rong Zhou Binghe Ni Xiaomin Liu Ping

Yang Hongning Qian Xiaojin

(Department of Electronic Engineering)

Abstract Based on the mechanisms of agonist-antagonist co-activation, this paper explores the common drive concept in such aspects as frequency parameter of surface EMG signals and average conduction velocity of muscles. The experimental results show that, when the knee joint contracts at constant force level, the normalized median frequencies of power density spectrum of the agonist-antagonist surface EMG signals decline with sustaining time, and the cross-correlation coefficients of normalized median frequencies of two channel EMG signals decline as the contraction force decreases. Biceps acting as either the agonists or antagonists, their average conduction velocity decline with sustaining time. The average conduction velocity of the biceps acting as antagonists is much higher than that of those acting as agonists.

Key words common drive, surface EMG, normalized median frequency, average conduction velocity

线性模型中几个有偏估计的改进

严利清

(数学系)

摘要 对线性模型中回归系数的 Stein 型估计, 双 h 类估计和双 l 类估计作了改进, 使得它们在设计阵的任何情形下都能一致优于最小二乘估计.

关键词 最小二乘估计, Stein 型估计, 双 h 类估计, 双 l 类估计, 均方误差

中图法分类号 O2122

AMS Classification (1991) 62C12

1 问题的提出

考虑线性模型

$$y = X\beta + e \quad (1)$$

其中 y 是 n 维观察向量, X 是 $n \times p$ 列满秩设计阵, β 是 p 维未知参数, 随机误差 e 满足 $E(e) = 0$, $\text{cov}(e) = \sigma^2 I_{n \times n}$ ($\sigma^2 > 0$, 未知). 为估计 β , 通常考虑最小二乘估计 (LS 估计) $\hat{\beta} = (X'X)^{-1}X'y$. 但是当设计阵病态时, LS 估计 $\hat{\beta}$ 的效果往往很不理想, 为此提出了许多有偏估计来改善它. 本文考虑的三个有偏估计都是 Hoerl 和 Kennard^[1] 提出的岭估计. 为了方便起见先把模型 (1) 表示成典则形式.

设 $\lambda_1 \geq \dots \geq \lambda_p$ 是 $X'X$ 的特征根, $\varphi_1, \dots, \varphi_p$ 是相应的标准正交特征向量. 记 $\Phi = (\varphi_1, \dots, \varphi_p)$, $Z = X\Phi$, $\alpha = \Phi'\beta$, 则模型 (1) 的典则形式为

$$y = Z\alpha + e \quad (2)$$

由 (2) 得到 α 的 LS 估计 $\hat{\alpha} = (Z'Z)^{-1}Z'y = \Phi'\hat{\beta}$, σ^2 的 LS 估计 $\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{n-p}(y - Z\hat{\alpha})'(y - Z\hat{\alpha})$. 记 $\Lambda = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_p)$, 定义 α 的广义岭估计为 $\hat{\alpha}(K) = (\Lambda + K)^{-1}\Lambda\hat{\alpha}$, 其中 $K = \text{diag}(k_1, \dots, k_p)$, $k_i \geq 0$ $i = 1, 2, \dots, p$. 回归系数 β 的广义岭估计为 $\hat{\beta}(K) = \Phi\hat{\alpha}(K)$. 由于 $\text{MSE}(\hat{\beta}(K)) = E(\hat{\beta}(K) - \beta)'(\hat{\beta}(K) - \beta) = \text{MSE}(\hat{\alpha}(K))$, 而本文在均方误差准则下比较估计的优劣, 所以只需考虑模型 (2) 下典则参数 α 的有偏估计.

本文对下面三个有偏估计作了改进, 它们是

(i) Stein 型估计^[4]

$$\hat{\alpha}_{(k_1, k_2)} = \left(1 - \frac{k_1 \hat{\sigma}^2}{\alpha' \Lambda \alpha + (1 - k_2) \sigma^2} \right) \hat{\alpha} \quad (3)$$

(ii) 双 h 类估计^[2]

$$\hat{a}_{(h_1, h_2)} = (A + \hat{k}I)^{-1}A\hat{a} \quad (4)$$

其中 $\hat{k} = \frac{h_1 \hat{\sigma}^2}{\hat{a}'W\hat{a} + h_2 \hat{\sigma}^2}$, $W = \text{diag}(\eta_1, \dots, \eta_p) \geq 0$, 记 $\eta_* = \min_{1 \leq i \leq p} \eta_i$.

(iii) 双 l 类估计^[3]

$$\hat{a}_{(l_1, l_2)} = (A + \hat{K})^{-1}A\hat{a} \quad (5)$$

其中 $\hat{K} = \text{diag}(\hat{k}_1, \dots, \hat{k}_p)$, $\hat{k}_i = \frac{l_i \hat{\sigma}^2}{\hat{a}'\hat{a} - l_i \hat{\sigma}^2 / \lambda_i}$, $i = 1, 2, \dots, p$. 我们已经知道在 e 服从正态分布的条件下有下面的结论(可以分别参见[4]、[2]及[3]):

(i) 当 $k_2 \leq 1$ $0 \leq k_1 \leq \frac{2(n-p)}{n-p+2} (\lambda_1 \sum_{i=1}^p \lambda_i^{-1} - 2)$ 时

$$\text{MSE}(\hat{a}_{(h_1, h_2)}) \leq \text{MSE}(\hat{a}) \quad (6)$$

(ii) 当 $h_2 \geq 0$ $0 \leq h_1 \leq \frac{2(n-p)}{n-p+2} \eta_*$ $(\lambda_1^2 \sum_{i=1}^p \lambda_i^{-2} - 2)$ 时

$$\text{MSE}(\hat{a}_{(h_1, h_2)}) \leq \text{MSE}(\hat{a}) \quad (7)$$

(iii) 当 $l_2 \leq l_1$ $0 \leq l_1 \leq \frac{2(n-p)}{n-p+2} (\lambda_1^2 \sum_{i=1}^p \lambda_i^{-2} - 2)$ 时

$$\text{MSE}(\hat{a}_{(l_1, l_2)}) \leq \text{MSE}(\hat{a}) \quad (8)$$

然而, 当 $\lambda_1 \sum_{i=1}^p \lambda_i^{-1} \leq 2$ 时, (6) 中 k_1 只能取零, 这时 $\hat{a}_{(h_1, h_2)} = \hat{a}$; 当 $\lambda_1^2 \sum_{i=1}^p \lambda_i^{-2} \leq 2$ 时, (7)、(8) 中 h_1 和 l_1 也都只能取零, 这时 $\hat{a}_{(h_1, h_2)} = \hat{a}$, $\hat{a}_{(l_1, l_2)} = \hat{a}$. 即在以上情况下, 还没有有偏估计来改善 LS 估计. 而当设计阵病态时, 又很容易出现 $\lambda_1 \sum_{i=1}^p \lambda_i^{-1} \leq 2$ 和 $\lambda_1^2 \sum_{i=1}^p \lambda_i^{-2} \leq 2$ 这两种情形, 所以有必要对这三个估计作出改进, 同样地假设 e 服从正态分布, 并且记 $a = (a_1, \dots, a_p)'$, $\hat{a} = (\hat{a}_1, \dots, \hat{a}_p)'$.

2 本文主要结果

记 $A_c = \lambda_c \sum_{i=1}^c \lambda_i^{-1} + \lambda_p \sum_{i=c+1}^p \lambda_i^{-1} - 2$, $c = 1, 2, \dots, p-1$, 特别地 $A_p = \lambda_p \sum_{i=1}^p \lambda_i^{-1} - 2$, 记 $A = \{c | A_c > 0, c = 1, 2, \dots, p\}$. 取 $c \in A$, 定义有偏估计 $a_c^* = (a_1^*, \dots, a_p^*)'$, 其中

$$\begin{aligned} a_i^* &= \left(1 - \frac{k_1 \hat{\sigma}^2}{\hat{a}'A\hat{a} + (1 - k_2) \hat{\sigma}^2} \right) \hat{a}_i \quad i \leq c \\ a_i^* &= \left(1 - \frac{\lambda_p}{\lambda_c} \frac{k_1 \hat{\sigma}^2}{\hat{a}'A\hat{a} + (1 - k_2) \hat{\sigma}^2} \right) \hat{a}_i \quad i > c \end{aligned} \quad (9)$$

定理 1 当 $0 \leq k_1 \leq \frac{2(n-p)}{n-p+2} A_c$, $k_2 \leq 1$ 时, $\text{MSE}(a_c^*) \leq \text{MSE}(\hat{a})$.

记 $B_c = \lambda_c^2 \sum_{i=1}^c \lambda_i^{-2} + \lambda_p^2 \sum_{i=c+1}^p \lambda_i^{-2} - 2$, $c = 1, 2, \dots, p-1$, 特别地 $B_p = \lambda_p^2 \sum_{i=1}^p \lambda_i^{-2} - 2$, 记 $B = \{c | B_c > 0, c = 1, 2, \dots, p\}$. 取 $c \in B$, 定义有偏估计

$$a^*(c) = (a_1^*, \dots, a_p^*)' = (A + \hat{K})^{-1}A\hat{a} \quad (10)$$

其中 $\hat{K} = \text{diag}(\hat{k}_1, \dots, \hat{k}_p)$, $\hat{k}_i = \frac{a_i \hat{\sigma}^2}{\hat{a}'W\hat{a} + b_i \hat{\sigma}^2}$ $i = 1, 2, \dots, p$; $W = \text{diag}(\eta_1, \dots, \eta_p)$, 记 $\eta_* = \min_{1 \leq i \leq p} \eta_i$; 常数

a_i, b_i 满足下面条件; 当 $i \leq c$ 时, $a_i = h_i > 0, 0 \leq b_i + \frac{h_1}{\lambda_i} \leq b_c + \frac{h_1}{\lambda_c}, \lambda_i b_i \geq \lambda_c b_c$; 当 $i > c$ 时, $a_i = \frac{\lambda_c^2 p}{\lambda_i^2} h_1, b_i = b_c + \frac{h_1}{\lambda_c} - \frac{h_1}{\lambda_i} \frac{\lambda_c^2}{\lambda_i^2}$. 如果记 $g_i = \hat{\sigma}' W \hat{\sigma} + (b_i + a_i \lambda_i^{-1}) \hat{\sigma}^2$, 则 $\alpha_i^* = \left(1 - \frac{a_i \hat{\sigma}^2}{\lambda_i g_i}\right) \hat{a}_i$.

定理 2 当 $0 \leq h_1 \leq \frac{2(n-p)}{n-p+2} \eta \cdot B_c$ 时, $\text{MSE}(\alpha^*(c)) \leq \text{MSE}(\hat{a})$.

当 $b_1 = b_2 = \dots = b_c = h_2$ 时, 记 $\alpha^*(c)$ 为 $\alpha_i^*(c)$; 当 h_1 取为 $l_1, b_i = -\frac{l_2}{\lambda_i} (i \leq c)$ 时, 记 $\alpha^*(c)$ 为 $\alpha_i^*(c)$. 由定理 2 可以得到下面两个推论.

推论 1 当 $0 \leq h_2 + h_1 \lambda_i^{-1}, 0 \leq h_1 \leq \frac{2(n-p)}{n-p+2} \eta \cdot B_c$ 时

$$\text{MSE}(\alpha_i^*(c)) \leq \text{MSE}(\hat{a})$$

推论 2 当 $l_2 \leq l_1, 0 \leq l_1 \leq \frac{2(n-p)}{n-p+2} \eta \cdot B_c$ 时

$$\text{MSE}(\alpha_i^*(c)) \leq \text{MSE}(\hat{a})$$

当 $p \in A, \alpha_s^*(p) = \hat{a}_{(\alpha_i, \lambda_i)}$; 当 $p \in B$ 时 $\alpha_s^*(p) = \hat{a}_{(\alpha_i, \lambda_i)}, \alpha_i^*(c) = \hat{a}(l_1, l_2)$. 由定理 1 及推论 1, 2 知道 $\alpha_i^*(c), \alpha_s^*(c), \alpha_i^*(c)$ 分别改进了 Stein 型估计, 双 h 类估计和双 l 类估计, 而且还推广了回归系数的有偏估计类.

3 定理的证明

先给出四个引理.

引理 1 设随机变量 $X \sim N(\mu, \sigma^2)$ 实函数 $f(x)$ 几乎处处一阶可微, 如果 $E|f(X)| < \infty$ 则 $E(X - \mu)f(X)$ 存在且

$$E(X - \mu)f(X) = \sigma^2 E f'(X)$$

证明 见[4] p304.

引理 2 设随机变量 $W \sim x_n^2$, 实函数 $h(x)$ 几乎处处一阶可微, 如果 $E|Wh'(W)| < \infty$, 则 $E(W - n)h(W)$ 存在且

$$E(W - n)h(W) = 2EWh'(W)$$

证明 利用引理 1 的方法.

引理 3 在引理 2 的条件下进一步假设 $h(x) \geq 0$ 且存在常数 q 使 $h(x)x^{-1}$ 在 $x > 0$ 上是 x 的非增函数, 则

$$EWh(W) \leq (2q + n)Eh(W)$$

证明 由引理 2 得

$$\begin{aligned} E(W - 2q - n)h(W) &= 2EWh'(W) - 2qEh(W) \\ &= 2EWh(W) \frac{d}{dW}(\ln h(W)W^{-1}) \leq 0 \end{aligned}$$

引理 4 设 $(n-p)\hat{\sigma}^2/\sigma^2 \sim X_{n-p}^2$, 对常数 $a > 0, b > 0$, 当 $k \leq \frac{n-p}{n-p+2}$ 时, 有

$$E(k\hat{\sigma}^2 - \sigma^2) \frac{\hat{\sigma}^2}{a + b\hat{\sigma}^2} \leq 0$$

证明 利用引理 3, 取 $q=1, h(x) = \frac{x}{a+bx}$ 即可.

注: 引理 4 中常数 a 可以是与 $\hat{\sigma}^2$ 独立的非负随机变量.

定理1的证明 记 $g = \hat{\sigma}' A \hat{\sigma} + (1 - k_2) \hat{\sigma}^2$, 因为 $\hat{\alpha}_i \sim N(\alpha_i, \frac{\sigma^2}{\lambda_i})$ 由引理1得, 对 $i=1, 2, \dots, p$ 有

$$E(\hat{\alpha} - \alpha_i) \frac{\hat{\sigma}^2}{g} \hat{\alpha}_i = \frac{\sigma^2}{\lambda_i} E \left(\frac{\hat{\sigma}^2}{g} - \frac{2\hat{\sigma}^2 \lambda_i \hat{\alpha}_i^2}{g^2} \right) = \sigma^2 E \left(\frac{\hat{\sigma}^2}{\lambda_i g} - \frac{2\hat{\sigma}^2 \hat{\alpha}_i^2}{g^2} \right)$$

当 $i \leq c$ 时

$$\begin{aligned} E(\alpha_i^* - \alpha_i)^2 &= E \left(\hat{\alpha}_i - \alpha_i - \frac{k_1 \hat{\sigma}^2}{g} \hat{\alpha}_i \right)^2 \\ &= \frac{\sigma^2}{\lambda_i} + k_1 E \frac{\hat{\sigma}^2}{g} \left(\frac{k_1 \hat{\sigma}^2 + 4\sigma^2}{g} \hat{\alpha}_i^2 - \frac{2\sigma^2}{\lambda_i} \right) \end{aligned}$$

当 $i > c$ 时

$$\begin{aligned} E(\alpha_i^* - \alpha_i)^2 &= \frac{\sigma^2}{\lambda_i} + \frac{\lambda_2}{\lambda_c} k_1 E \frac{\hat{\sigma}^2}{g} \left(\frac{\frac{\lambda_2}{\lambda_c} k_1 \hat{\sigma}^2 + 4\sigma^2}{g} \hat{\alpha}_i^2 - \frac{2\sigma^2}{\lambda_i} \right) \\ &\leq \frac{\sigma^2}{\lambda_i} + \frac{\lambda_2}{\lambda_c} k_1 E \frac{\hat{\sigma}^2}{g} \left(\frac{k_1 \hat{\sigma}^2 + 4\sigma^2}{g} \hat{\alpha}_i^2 - \frac{2\sigma^2}{\lambda_i} \right) \end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned} \text{MSE}(\alpha_i^*(c)) - \text{MSE}(\hat{\alpha}) &= \sum_{i=1}^p E(\alpha_i^* - \alpha_i)^2 - \sum_{i=1}^p \frac{\sigma^2}{\lambda_i} \\ &\leq k_1 E \frac{\hat{\sigma}^2}{g} \left\{ \frac{k_1 \hat{\sigma}^2 + 4\sigma^2}{g} \left(\sum_{i=1}^c \hat{\alpha}_i^2 + \sum_{i=c+1}^p \hat{\alpha}_i^2 \frac{\lambda_2}{\lambda_c} \right) - 2\sigma^2 \left(\sum_{i=1}^c + \frac{\lambda_2}{\lambda_c} \sum_{i=c+1}^p \lambda_i^{-1} \right) \right\} \\ &\leq k_1 \lambda_c^{-1} E \frac{\hat{\sigma}^2}{g} (k_1 \hat{\sigma}^2 - 2\sigma^2 A_c) \end{aligned}$$

由引理4得当 $k_2 \leq 1, 0 \leq k_1 \leq \frac{2(n-p)}{n-p+2} A_c$ 时

$$\text{MSE}(\alpha_i^*(c)) \leq \text{MSE}(\hat{\alpha})$$

定理2的证明 在(10)的记号下, 当 $i \leq c$ 时 $g_i \leq g_c, \lambda_i g_i \geq \lambda_c g_c$; 当 $i > c$ 时 $g_i = g_c$, 因为 $\hat{\alpha}_i \sim N(\alpha_i, \sigma^2 \lambda_i^{-1})$, 由引理1得

$$E(\hat{\alpha} - \alpha_i) \frac{\hat{\sigma}^2}{g_i} \hat{\alpha}_i = \frac{\sigma^2}{\lambda_i} E \left(\frac{\hat{\sigma}^2}{g_i} - \frac{2\eta_i \hat{\alpha}_i^2 \hat{\sigma}^2}{g_i^2} \right)$$

从而对 $i=1, 2, \dots, p$ 有

$$E(\alpha_i^* - \alpha_i)^2 = \frac{\sigma^2}{\lambda_i} + a_i E \left(\frac{a_i \hat{\sigma}^4 \hat{\alpha}_i^2 + 4\hat{\sigma}^2 \sigma^2 \eta_i \hat{\alpha}_i^2}{\lambda_i^2 g_i^2} - \frac{2\hat{\sigma}^2 \sigma^2}{\lambda_i^2 g_i} \right)$$

当 $i \leq c$ 时

$$E(\alpha_i^* - \alpha_i)^2 \leq \frac{\sigma^2}{\lambda_i} + h_1 E \frac{\hat{\sigma}^2}{g_c} \left(\frac{h_1 \hat{\sigma}^2 + 4\sigma^2 \eta_i}{\lambda_c^2 g_c} \hat{\alpha}_i^2 - \frac{2\sigma^2}{\lambda_i^2} \right)$$

当 $i > c$ 时

$$\begin{aligned} E(\alpha_i^* - \alpha_i)^2 &= \frac{\sigma^2}{\lambda_i} + \frac{\lambda_2^2}{\lambda_c^2} h_1 E \left(\frac{\lambda_2^2 \lambda_c^{-2} h_1 \hat{\sigma}^2 + 4\sigma^2 \eta_i}{\lambda_i^2 g_c} \hat{\alpha}_i^2 - \frac{2\sigma^2}{\lambda_i^2} \right) \frac{\hat{\sigma}^2}{g_c} \\ &\leq \frac{\sigma^2}{\lambda_i} + h_1 E \frac{\hat{\sigma}^2}{g_c} \left(\frac{h_1 \hat{\sigma}^2 + 4\sigma^2 \eta_i}{\lambda_c^2 g_c} \hat{\alpha}_i^2 - 2 \frac{\lambda_2}{\lambda_c^2} \frac{\sigma^2}{\lambda_i^2} \right) \end{aligned}$$

所以

$$\text{MSE}(\alpha^*(c)) - \text{MSE}(\hat{\alpha}) = \sum_{i=1}^p E(\alpha_i^* - \alpha_i)^2 - \sum_{i=1}^p \sigma^2 / \lambda_i$$

$$\leq \frac{h_1}{\lambda_c^2} E \frac{\sigma^2}{g_c} \left\{ \frac{h_1 \sigma^2 \sum_{i=1}^p \hat{\alpha}_i^2 + 4\sigma^2 \sum_{i=1}^p \eta_i \hat{\alpha}_i^2}{g_c} - 2\sigma^2 \left(\lambda_c^2 \sum_{i=1}^c \lambda_i^{-2} + \lambda_c^2 \sum_{i=c+1}^p \lambda_i^{-2} \right) \right\}$$

$$\leq \frac{h_1}{\lambda_c^2} E \frac{\sigma^2}{g_c} (h_1 \eta_c^{-1} \sigma^2 - 2\sigma^2 B_c)$$

由引理 4 得当 $0 \leq h_1 \leq \frac{2(n-p)}{n-p+2} \eta_c B_c$ 时,

$$\text{MSE}(\alpha^*(c)) \leq \text{MSE}(\hat{\alpha})$$

定理证毕.

感谢导师王松桂教授的精心指导.

参 考 文 献

- [1] Hoerl A E and Kennard R W, *Technometrics*, 12(1970), 55-82.
- [2] Vinod H D and Ullah A, *Recent Advances in Regression Methods*, Marcel, New York, 1981.
- [3] Wang S G and Chow S C, *STATIST and Prob. Letters*, 10 (1990), No. 1, 17-21.
- [4] 王松桂, 线性模型的理论及其应用, 安徽教育出版社, 1987 年, p269-318.

An Improvement of Some Biased Estimation in a Linear Regressional Model

Yan Liqing

(Department of Mathematics)

Abstract The purpose of this paper is to modify three classes of biased estimations (Stein-typed estimations, double $-h$ ridged estimations, double $-l$ ridged estimations) so that these improved estimations could always be better than the least squared estimation in the sense of MSE.

Key words least squared estimation, Stein-typed estimations, Double- h -ridged estimations, double- l ridged estimations, mean square error

AMS Classification(1991) 62C12

一个求实对称矩阵的全部特征值及特征向量的新方法*

李百浩 蒋长锦

(数学系)

摘 要 本文是在正交投影方法、正幂法和带平移的反幂法的基础上引申出的一种求实对称矩阵的全部特征值和相应的特征向量的新方法。此方法可以按特征值的绝对值由大到小依次求出全部特征值和相应的特征向量。因每一步求解都是针对原始矩阵进行的,从而有效地抑制了误差的传递和积累。这一方法不但结构简单,收敛速度快,更有精度高等优点。经数值实验表明是十分成功的。

关键词 正交投影,特征值,特征向量

中图法分类号 O241

AMS Classification (1991) 65F15

1 引言

求矩阵的特征值和特征向量是数值代数中重要的课题。传统的幂法^[1]对于求矩阵按模的最大(或最小)特征值和特征向量一般说是有效的,但不能用于求全部特征值和特征向量。对于实对称矩阵也不例外。至于子空间迭代方法,它是幂法的直接推广,通常只用来求一些模较大的特征值及对应的特征向量^[2]。

而 Jacobi 方法和 QR 方法虽然能求出全部特征值,但这两种方法都是对原矩阵做一系列正交变换,因而误差的传递和积累是不可避免的。

本文提供的方法,对每一个特征值的计算都分为两步:首先用传统的幂法和正交投影相结合来对特征值进行分隔;再用带平移的反幂法对分隔出的特征值精确化。从而有效地提高了计算结果的精度,并能同时求出相对应的特征向量。况且对每一个特征值的计算都是针对原矩阵进行的,没有做任何变换,从而使误差的积累和传递极其微弱。这是本方法精确度较高的一个原因,也是本方法的又一个优点。

2 方法简述

设 A 是给出的 n 阶实对称矩阵,它有 n 个特征值 λ_i 及相应的两两正交的特征向量 $V_i (i=$

1, 2, ..., n). 又设 $|\lambda_1| \geq |\lambda_2| \geq \dots \geq |\lambda_n|$.

计算过程如下:

第一步就是用传统的幂法求 A 的按模最大特征值 λ_1 及相应的特征向量 V_1 . 首先任取一个初始向量 $W_1^{(0)}$, 并设它是 $V_i (i=1, 2, \dots, n)$ 的线性组合, 即 $W_1^{(0)} = \sum_{i=1}^n a_i V_i$. 为方便计, 把 $W_1^{(0)}$ 规范化为 $y_1^{(0)}$, $y_1^{(0)} = W_1^{(0)} / \|W_1^{(0)}\|_2$, 进而有计算公式:

$$\begin{cases} y_1^{(k)} = W_1^{(k)} / \|W_1^{(k)}\|_2 \\ W_1^{(k+1)} = A y_1^{(k)} \\ \lambda_1^{(k)} = (W_1^{(k+1)}, y_1^{(k)}) \quad k = 0, 1, 2, \dots \end{cases} \quad (1)$$

执行公式(1), 得到两个序列: $\{W_1^{(k)}\}$ 和 $\{\lambda_1^{(k)}\}$, 当 k 足够大时, 即当 $|\lambda_1^{(k+1)} - \lambda_1^{(k)}| < \varepsilon_1$ 时 ($\varepsilon_1 > 0$, 事先给出), 便可取 $\lambda_1^{(k+1)}$ 和 $W_1^{(k+1)}$ 分别做为 A 的按模最大特征值 λ_1 和相应的特征向量 V_1 的近似值, 记为 $\bar{\lambda}_1$ 和 $\bar{V}_1$.

然后, 再用带平移的反幂法对 $\bar{\lambda}_1$ 和 $\bar{V}_1$ 精确化. 具体做法是对 $(A - \bar{\lambda}_1 I)$ 用 $\bar{V}_1$ 做初向量进行反幂法计算. 与前类似, 也引入规范化:

$$u_1^{(0)} = \bar{V}_1 / \|\bar{V}_1\|_2$$

及

$$\begin{cases} (A - \bar{\lambda}_1 I) \bar{u}_1^{(k+1)} = u_1^{(k)} & (\text{解出 } \bar{u}_1^{(k+1)}) \\ \mu_1^{(k)} = (\bar{u}_1^{(k+1)}, u_1^{(k)}) \\ u_1^{(k+1)} = \bar{u}_1^{(k+1)} / \|\bar{u}_1^{(k+1)}\|_2 \quad k = 0, 1, 2, \dots \end{cases} \quad (2)$$

执行公式(2)之后, 也得到两个序列: $\{\mu_1^{(k)}\}$ 和 $\{\bar{u}_1^{(k)}\}$, 当 k 充分大时, 使 $|\mu_1^{(k+1)} - \mu_1^{(k)}| < \varepsilon_2$ 满足, ($\varepsilon_2 > 0$, 事先给出), 则可取 $\mu_1^{(k+1)}$ 及 $\bar{u}_1^{(k+1)}$ 分别做为 $(A - \bar{\lambda}_1 I)$ 的按模最小特征值和特征向量, 记为 μ_1 和 u_1 . 最后取

$$\begin{cases} \lambda_1 = \bar{\lambda}_1 + 1/\mu_1 \\ V_1 = u_1 \end{cases}$$

第 l 步 ($l=2, 3, \dots, n$) 是求 λ_l 和 V_l . 它与第 1 步有所不同. 也是先任取一个初向量 $W_l^{(0)}$, 但立刻对它做正交投影处理 (第 1 步不必如此), 即令 $W_l^{(0)}$ 与 $V_1, V_2, \dots, V_{l-1}$ 正交, 得到新的初始向量 $\bar{V}_l^{(0)}$:

$$\bar{V}_l^{(0)} = W_l^{(0)} - \sum_{i=1}^{l-1} (W_l^{(0)}, V_i) V_i \quad (3)$$

进而有一般的计算公式:

$$\begin{cases} y_l^{(k)} = \bar{V}_l^{(k)} / \|\bar{V}_l^{(k)}\|_2 \\ V_l^{(k+1)} = A y_l^{(k)} \\ \bar{V}_l^{(k+1)} = V_l^{(k+1)} - \sum_{i=1}^{l-1} (V_l^{(k+1)}, V_i) V_i \\ \lambda_l^{(k)} = (y_l^{(k)}, V_l^{(k+1)}) \quad l = 2, 3, \dots, n; \quad k = 0, 1, 2, \dots \end{cases} \quad (4)$$

因为 $\bar{V}_l^{(k+1)}$ 与 $V_1, V_2, \dots, V_{l-1}$ 正交, 故有 $\bar{V}_l^{(k+1)} = \sum_{i=l}^n a_i V_i$. 从而用幂法进行计算时, 当 k 充分大, 使 $|\lambda_l^{(k+1)} - \lambda_l^{(k)}| < \varepsilon_l$ 成立, 便可取 $\lambda_l^{(k+1)}$ 及 $V_l^{(k+1)}$ 做为 A 的第 l 个 ($l=2, 3, \dots, n$) 特征值 λ_l 和相应的特征向量 V_l 的近似值, 记为 $\bar{\lambda}_l$ 和 $\bar{V}_l$.

与前类似,随后用带平移的反幂法对其进行精确化. 即对 $(A - \bar{\lambda}_l I)$ 用 $\bar{V}_l$ 作为初始向量进行反幂法计算. 计算公式为

$$\begin{cases} u_l^{(0)} = \bar{V}_l / \|\bar{V}_l\|_2 \text{ 及} \\ (A - \bar{\lambda}_l I) \bar{u}_l^{(k+1)} = u_l^{(k)} \quad (\text{解出 } \bar{u}_l^{(k+1)}) \\ \mu_l^{(k)} = (\bar{u}_l^{(k+1)}, u_l^{(k)}) \\ u_l^{(k+1)} = \bar{u}_l^{(k+1)} / \|\bar{u}_l^{(k+1)}\|_2 \quad l = 2, 3, \dots, n; \quad k = 0, 1, 2, \dots \end{cases} \quad (5)$$

执行公式(5)得到序列 $\{\mu_l^{(k)}\}$ 和 $\{\bar{u}_l^{(k)}\}$, 当 k 充分大到使 $|\mu_l^{(k+1)} - \mu_l^{(k)}| < \varepsilon_2$ 满足时, 取 $\mu_l^{(k+1)}$ 和 $\bar{u}_l^{(k+1)}$ 分别做为 $(A - \bar{\lambda}_l I)$ 的第 l 个 ($l = 2, 3, \dots, n$) 特征值及相应的特征向量的近似值, 记为 μ_l 和 u_l . 最后有

$$\begin{cases} \lambda_l = \bar{\lambda}_l + 1/\mu_l \\ V_l = u_l \quad l = 2, 3, \dots, n \end{cases} \quad (6)$$

这样, 直到求出 λ_n 和 V_n 为止.

由上面的论述可知, 在计算过程中, 应该是按特征值的模由大到小依次计算出来, 但当 ε_1 较大并且特征值分布较密时, 有时会出现特征值的模大、小顺序颠倒的现象, 这是不难理解的.

现以第1步为例作一说明. 在传统的幂法中, 应该求出的是按模最大特征值 λ_1 及与之相应的特征向量 V_1 . 但是, 在实际实现时, 当 ε_1 较大且特征值分布较密时, 致使用传统的幂法分隔出的特征值误差较大, 这时求出的 $\bar{\lambda}_1$ 靠近 λ_2 , 而不是靠近 λ_1 . 当再用带平移的反幂法对其进行精确化后, 得到的是 λ_2 和 V_2 而不是 λ_1 和 V_1 . 由于每一步计算都作了正交投影处理, 尽管可能有上述情况出现, 但特征值和特征向量既不会重复也不会遗漏.

3 算例

我们取实对称矩阵

$$A = \begin{bmatrix} 1-2r & r & & 0 \\ r & 1-2r & r & \\ & r & 1-2r & r \\ 0 & & r & 1-2r \end{bmatrix}$$

作数值实验, 其中 r 已知. A 的特征值和特征向量有理论结果:

$$\begin{cases} \lambda_k = 1 - 4r \sin^2 \left(\frac{k\pi}{2(n+1)} \right) \\ V_k = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \left(\sin \frac{k\pi}{n+1}, \sin \frac{2k\pi}{n+1}, \dots, \sin \frac{nk\pi}{n+1} \right) \\ k = 1, 2, \dots, n \end{cases}$$

我们取 $r=0.2$ 及 $n=20, 40, 60, 80, 100$ 作了单精度和双精度两组数值实验. 限于篇幅, 现仅把 n 为 100 时双精度下 100 个特征值的数值结果列于下表 1 中.

表 1 双精度下 100 个特征值的数值结果

Table 1 100 double precision eigenvalues obtained by the method

0.999806512917	0.999226238853	0.998259739188	0.996907948945
0.995172175896	0.993054099289	0.990555768225	0.987679599680
0.984428376159	0.980805243013	0.976813705388	0.972457624839
0.967741215593	0.962669040471	0.957246006475	0.951477360040
0.945368681959	0.938925881983	0.932155193106	0.925063165531
0.917656660338	0.909942842841	0.901929175661	0.893623411504
0.885033585659	0.876168008229	0.867035256086	0.857644164580
0.848003818984	0.838123545711	0.828012903286	0.817681673102
0.807139849959	0.796397632389	0.785465412794	0.774353767390
0.763073445977	0.751635361536	0.740050579677	0.728330307926
0.716485884891	0.704528769285	0.692470528846	0.680322829142
0.668097422289	0.655806135578	0.643460860034	0.631073538916
0.618656156155	0.606220724768	0.593779275232	0.581343843845
0.568926461084	0.556539139966	0.544193864422	0.531902577711
0.519677170858	0.507529471154	0.495471230715	0.483514115109
0.471669692074	0.459949420323	0.448364638464	0.436926554023
0.425646232610	0.414534587206	0.403602367611	0.392860150041
0.382318326898	0.371987096714	0.361876454289	0.351996181016
0.342355835420	0.332964743914	0.323831991771	0.314966414341
0.306376588496	0.298070824339	0.290057157159	0.282343339662
0.274936834469	0.267844806894	0.261074118017	0.254631318041
0.248522639960	0.242753993525	0.237330959529	0.232258784407
0.227542375161	0.223186294612	0.219194756987	0.215571623841
0.212320400320	0.209444231775	0.206945900711	0.204827824104
0.203092051055	0.201740260812	0.200773761147	0.200193487083

在计算过程中,为了对特征值分隔成功, ε_1 的选择要适当.过大可能使分隔粗糙,过小又增加计算工作量.本算例中单、双精度下都取 $\varepsilon_1=10^{-6}$. ε_2 是在带平移的反幂法计算中使用的,这步的作用是对分隔出的特征值精确化.计算表明,这步的精确化的效果是很明显的,因此是至关重要的一步.故 ε_2 要比 ε_1 小,本算例中,单精度下取 $\varepsilon_2=10^{-6}$,双精度下取 $\varepsilon_2=10^{-11}$.

为了对数值结果的误差有所估计,也作了相应的计算,结果是:单精度下有

$$\max_{1 \leq i \leq 100} |\lambda_i(\text{理}) - \lambda_i(\text{计})| \leq 8.94 \times 10^{-8}$$

可见特征值的数值结果 $\lambda_i(\text{计})$ 和理论结果 $\lambda_i(\text{理})$ 之间的绝对误差极其微小;而特征向量的误差用内积来估计,结果有

$$\max_{1 \leq i \leq 100} |(V_i(\text{理}), V_i(\text{计})) - 1| \leq 1.67 \times 10^{-6}$$

说明特征向量 $V_i(\text{理})$ 和 $V_i(\text{计})$ 基本上是平行的.

类似,双精度情况有如下的结果:

$$\max_{1 \leq i \leq 100} |\lambda_i(\text{理}) - \lambda_i(\text{计})| \leq 1.73 \times 10^{-15}$$

$$\max_{1 \leq i \leq 100} |(V_i(\text{理}), V_i(\text{计})) - 1| \leq 1.16 \times 10^{-13}$$

可见,双精度下的结果比单精度下的结果更精确.

参 考 文 献

- [1] 冯康编,数值计算方法,国防工业出版社,1978年12月出版,p397-420.
[2] 曹志浩,矩阵特征值问题,上海科学技术出版社,1980年,p77.

A Method for Computing All Eigenvalues and Eigenvectors of Real Symmetric Matrix

Li Baihao Jiang Changjin

(Department of Mathematics)

Abstract In this paper a new method for computing all eigenvalues and eigenvectors of real symmetric matrices is presented by combining the methods of orthogonal projection, power and antipower with origin's translation. By using this method all the eigenvalues and the corresponding eigenvectors can be obtained with higher accuracy progressively from the largest to the smallest according to the magnitude of the absolute values of the eigenvalues. Because each step of the computation is conducted on basis of the original matrix, the propagation and error accumulation are under effective control. This method is capable of a simpler structure, rapid convergence and more accurate results. The numerical example shows it is successful.

Key words orthogonal projection, eigenvalue, eigenvector

AMS Classification(1991) 65F15

Jacobi 尖点形式的一个注记

李云峰

(数学系)

摘要 这篇注记给出了判定 Jacobi 尖点形式的一个判别条件. 它是模形式理论中一个类似结论的推广.

关键词 Jacobi 形式, Jacobi 尖点形式, Fourier 系数

中图法分类号 O156, O174.54

AMS Classification(1991) 11F55

1 Jacobi 形式

在模形式理论中, 尖点形式扮演着很重要的角色. 在许多问题中, 判断一个模形式是否为尖点形式往往是十分关键的. 利用定义难以判断, 而通过估计模形式的界却可做到. 在这篇注记中, 我们将此研究推广到对 Jacobi 形式的讨论, 给出了 Jacobi 尖点形式的一个判别条件. 此外, 作为推论, 给出 Jacobi 尖点形式 Fourier 系数的一个估计.

首先引入一些记号: 对方阵 X , $e\{X\}$ 表示 $\exp(2\pi i \text{tr} X)$, Y' 表示矩阵 Y 的转置. H_n 表示 n 阶 Siegel 上半平面, $Z^{(l,n)}$ 表示 Z 上 $l \times n$ 矩阵集合. E_l 表示 l 阶单位方阵 (在不影响理解时, 有时也简化为 E), $J_n = \begin{pmatrix} 0 & E_n \\ -E_n & 0 \end{pmatrix}$. 矩阵 $T \geq 0$ (或 > 0) 表示 T 半正定 (或正定). $\text{sym}(n, R)$ 表示 R 上 n 阶对称矩阵集合.

定义 Z 上的 Jacobi 群

$$G_2^{(l,n)} = \left\{ (M, x, \kappa) \left| \begin{array}{l} M \in \text{Sp}(n, Z), x = (\lambda, \mu) \in Z^{(l,n)} \times Z^{(l,n)} \\ \kappa \in Z^{(l,n)} \text{ 且 } \kappa + \mu' \lambda \text{ 对称} \end{array} \right. \right\}$$

其上运算定义为

$$(M_1, x_1, \kappa_1)(M_2, x_2, \kappa_2) = (M_1 M_2, x_1 M_2 + x_2, \kappa_1 + \kappa_2 + x_1 M_2 J_n' x_2)$$

Jacobi 群 $G_2^{(l,n)}$ 在 $H_n \times C^{(l,n)}$ 上作用定义为

$$\zeta(\tau, z) = (M, (\lambda, \mu), \kappa)(\tau, z) = (M\tau, (z + \lambda\tau + \mu)(c\tau + d)^{-1})$$

这里, $M = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \in \text{Sp}(n, Z)$, $M\tau = (a\tau + b)(c\tau + d)^{-1}$. 进一步, 对整数 k 和 l 阶半正定半整对称矩阵 S 及 $H_n \times C^{(l,n)}$ 上函数 Φ , 定义算子“ $|_{k,S}$ ”为

$$(\Phi|_{k,s}\xi)(\tau, z) = \det(c\tau + d)^{-k} e\{Sf(\tau, z)\} \Phi(\xi(\tau, z))$$

其中 $f(\tau, z) = -(z + \lambda\tau + \mu)(c\tau + d)^{-1}d'(z + \lambda\tau + \mu) + \lambda\tau'\lambda + 2\lambda'z + \kappa + \mu'\lambda$

特别地, 定义 $\Phi|_{k,s}M = \Phi|_{k,s}(M, 0, 0)$, $\Phi|_s[(\lambda, \mu)\kappa] = \Phi|_{k,s}[E_{2n}, (\lambda, \mu), \kappa]$, 则

$$\Phi|_{k,s}\xi = \Phi|_{k,s}M|_s[(\lambda, \mu), \kappa]$$

定义 设 Γ 为 $\mathrm{Sp}(n, \mathbb{Z})$ 的一个有限阶子群,

$$\Gamma' = \{(M, x, \kappa) \in G_2^{(n,0)} | M \in \Gamma\}$$

设 $k \in \mathbb{Z}$, S 为 l 阶正定半整对称方阵, $H_n \times \mathbb{C}^{(n,n)}$ 上全纯函数 Φ 如果满足

$$(a) \Phi|_{k,s}\xi = \Phi, \quad \xi \in \Gamma';$$

(b) 对每个 $M \in \mathrm{Sp}(n, \mathbb{Z})$, $\Phi|_{k,s}M$ 有下面形式的 Fourier 展开:

$$\sum_{\substack{T=T' \geq 0 \\ T \text{ 半整}}} \sum_{R \in \mathbb{Z}^{(n,n)}} C(T, R) e\left\{\frac{1}{\lambda_r} T\tau + Rz\right\}$$

其中 $\lambda_r \in \mathbb{N}$ 是一个仅与 Γ 有关的常数. 此外, 当 $4T - \lambda_r RS^{-1}R < 0$ 时, $C(T, R) = 0$; 则我们称 Φ 为 Γ 上权为 k , 指标为 S 的 Jacobi 形式, 其全体构成一有限维线性空间 $J_{k,s}(\Gamma)$.

如果进一步, 还有

$$(c) \text{ 在 (b) 的 Fourier 展开中, 当 } 4T - \lambda_r RS^{-1}R \leq 0 \text{ 时, } C(T, R) = 0.$$

则我们称此函数为尖点形式, 其全体构成 $J_{k,s}(\Gamma)$ 的一个子空间 $J_{k,s}^{\infty}(\Gamma)$.

关于 Jacobi 形式的系统论述可参见[2]、[3].

2 尖点形式的一个判别条件

在上节 Jacobi 形式的定义中, 条件(c)通常是不容易验证的, 这为判定尖点形式带来困难. 下面所给出的结论通常要较(c)容易验证.

设 $\tau = u + iv \in H_n$, $z = x + iy \in \mathbb{C}^{(n,n)}$, 令

$$\mu_{k,s}(\tau, z) = (\det v)^{k/2} \exp(-2\pi \mathrm{tr}(v^{-1}S[y]))$$

其中 $S[y] = {}^t y S y$. 我们有

定理 设 $\Phi \in J_{k,s}(\Gamma)$, 则 $\Phi \in J_{k,s}^{\infty}(\Gamma)$ 的充要条件是: 存在常数 C , 使得对任意的 $(\tau, z) \in H_n \times \mathbb{C}^{(n,n)}$, 均有

$$\mu_{k,s}(\tau, z) |\Phi(\tau, z)| < C \quad (1)$$

证 设 $g(\tau, z) = \mu_{k,s}(\tau, z) |\Phi(\tau, z)|$, 易证 $g(\tau, z)$ 在 Γ' 作用下不变. 又设 $G(\tau, z) = \sum_{M \in \Gamma \setminus \Gamma'} (g|_{0,0}M)(\tau, z)$, 这里 $\Gamma' = \mathrm{Sp}(n, \mathbb{Z})$. 容易看出: $G(\tau, z)$ 的定义是合理的, 并且(1)式等价于

$$|G(\tau, z)| < [\Gamma': \Gamma] C \quad (2)$$

对任意的 $\xi = (M', x, \kappa) \in G_2^{(n,0)}$, 有

$$\begin{aligned} (G|_{0,0}\xi)(\tau, z) &= \sum_{M \in \Gamma \setminus \Gamma'} (g|_{0,0}M|_{0,0}M'|_0[x, \kappa])(\tau, z) \\ &= \sum_{M \in \Gamma \setminus \Gamma'} (g|_{0,0}MM'|_0[x, \kappa])(\tau, z) \\ &= \sum_{M \in \Gamma \setminus \Gamma'} (g|_0[xM'^{-1}M^{-1}, \kappa]|_{0,0}MM')(\tau, z) \\ &= \sum_{M \in \Gamma \setminus \Gamma'} (g|_{0,0}MM')(\tau, z) \end{aligned}$$

$$= G(\tau, z)$$

从而 $G(\tau, z)$ 在 $G_{\mathbb{H}}^{(n)}$ 作用下不变, 于是我们只须在它的基本区域中考虑问题, 为方便起见, 我们选择在区域 $\mathcal{S} = \{(\tau, \lambda\tau + \mu) \mid \tau \in D_n, \lambda, \mu \in R^{(n)}, 0 \leq \lambda_{ij}, \mu_{ij} \leq 1\}$ 中研究, 这里 D_n 是 Γ_n 在 H_n 中的基本区域, 特别地, 对 $\tau \in D_n$, 有 $v = \text{Im}\tau$ 是 Minkowski 约化, 且

$$v \geq \varepsilon_n E_n \quad (3)$$

这里 ε_n 是一个常数 (参见 [1] 中 Theorem 2. 1. 21).

由于 $\Phi \in J_{k,s}(\Gamma)$, 所以对任意 $M \in \Gamma_n$, 可设

$$(\Phi|_{k,s} M)(\tau, z) = \sum_{T,R} C_M(T, R) e\{T\tau + Rz\} \quad (4)$$

对任意正数 K , $\mathcal{S} \cap \{(\tau, z) \in H_n \times C^{(n)} \mid \det v \leq K\}$ 是紧集, 于是我们看出 (2) 等价于

$$\lim_{\det v \rightarrow \infty} G(\tau, z) = 0 \quad (\tau, z) \in \mathcal{S} \quad (5)$$

直接计算可得

$$G(\tau, \lambda\tau + \mu) \leq (\det v)^{\frac{1}{2}} \sum_{M \in \Gamma_n} \sum_{T,R} |C_M(T, R)| \exp(-2\pi \text{tr}(s_k(T, R)v))$$

其中

$$\begin{aligned} s_k(T, R) &= {}^t\lambda S\lambda + T + \frac{1}{2}R\lambda + \frac{1}{2}{}^t\lambda'R \\ &= {}^t(\lambda + \frac{1}{2}S^{-1}{}^tR)S(\lambda + \frac{1}{2}S^{-1}{}^tR) + (T - \frac{1}{4}RS^{-1}{}^tR) \\ &\geq T - \frac{1}{4}RS^{-1}{}^tR \end{aligned}$$

假设 Φ 为尖点形式, 所以当 $C_M(T, R) \neq 0$ 时, 一定有

$$0 < \begin{vmatrix} T & \frac{1}{2}R \\ \frac{1}{2}{}^tR & S \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} E & \frac{1}{2}RS^{-1} \\ 0 & E \end{vmatrix} \begin{vmatrix} T - \frac{1}{4}RS^{-1}{}^tR & 0 \\ 0 & S \end{vmatrix} \begin{vmatrix} E & \frac{1}{2}RS^{-1} \\ 0 & E \end{vmatrix}$$

注意到 $S > 0$, 于是在 $C_M(T, R) \neq 0$ 时一定有 $T - \frac{1}{4}RS^{-1}{}^tR > 0$, 从而

$$\lim_{\det v \rightarrow \infty} G(\tau, \lambda\tau + \mu) \leq \sum_{M \in \Gamma_n} \lim_{\det v \rightarrow \infty} (\det v)^{\frac{1}{2}} \sum_{T,R} |C_M(T, R)| \exp(-2\pi \text{tr}(T - \frac{1}{4}RS^{-1}{}^tR)v)$$

这里 $\tau \in D_n$, 于是 (3) 式成立, 从而利用 [1] 中 Lemma 2. 3. 14 我们知最后一个和式受囿于 $\delta_1 \exp(-\delta_2 n (\det v)^{\frac{1}{n}})$, 其中 δ_1 和 δ_2 是不依赖于 v 的常数. 注意到

$$\lim_{\det v \rightarrow \infty} (\det v)^{\frac{1}{2}} \delta_1 \exp(-\delta_2 n (\det v)^{\frac{1}{n}}) = 0$$

从而 (5) 式成立, 进而 (1) 式得证.

反过来, 假设 (1) 式成立, 则对 (4) 式, 有

$$C_M(T, R) = \int_{\text{sym}(s, Z) \backslash \text{sym}(s, R)} \int_{Z^{(t,s)} \backslash R^{(t,s)}} (\Phi|_{k,s} M)(\tau, z) e\{-T\tau - Rz\} du dx \quad (6)$$

其中 $\tau = u + iv$, $z = x + iy$. 由于上式与 y 和 v 无关, 故

$$C_M(T, R) = \mu_{k,s}(\tau, z)^{-1} \exp(2\pi \text{tr}(Tv + Ry)) \iint \mu_{k,s}(\tau, z) (\Phi|_{k,s} M)(\tau, z) e\{-Tu - Rx\} du dx$$

其中积分范围与(6)式相同. 利用(1)式有

$$|\mu_{k,s}(\tau, z)(\Phi|_{k,s}M)(\tau, z)| = g(M(\tau, z)) < C$$

于是

$$\begin{aligned} |C_M(T, R)| &\leq C\mu_{k,s}(\tau, z)^{-1}\exp(2\pi\text{tr}(Tv + Ry)) \\ &= C(\det v)^{-\frac{k}{2}}\exp(2\pi\text{tr}(Tv + Ry + v^{-1}S[y])) \\ &= C(\det v)^{-\frac{k}{2}}\exp\left[2\pi\text{tr}\left(v^{-1}\begin{pmatrix} S & \frac{1}{2}'R \\ \frac{1}{2}R & T \end{pmatrix}\begin{pmatrix} y \\ v \end{pmatrix}\right)\right] \end{aligned} \quad (7)$$

又因 $S > 0$, 容易验证: 存在 $A \in \text{sym}(n, \mathbb{Q})$, $B \in \mathbb{Q}^{(n,n)}$, 使得

$$\begin{pmatrix} S & \frac{1}{2}'R \\ \frac{1}{2}R & T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & 0 \\ 'B & E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S & 0 \\ 0 & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E & B \\ 0 & E \end{pmatrix} \quad (8)$$

在(7)式中, 令 $y = -Bv$, 我们得

$$|C_M(T, R)| \leq C(\det v)^{-\frac{k}{2}}\exp(2\pi\text{tr}(Av)) \quad (9)$$

利用

$$\begin{pmatrix} S & \frac{1}{2}'R \\ \frac{1}{2}R & T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & E \\ E & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T & \frac{1}{2}R \\ \frac{1}{2}'R & S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & E \\ E & 0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

及(8)式, 我们看出: 当 $\begin{pmatrix} T & \frac{1}{2}R \\ \frac{1}{2}'R & S \end{pmatrix}$ 不是正定的时候, A 也非正定, 故它至少有个特征值非正,

从而

$$\inf_{v>0} (\det v)^{-\frac{k}{2}}\exp(2\pi\text{tr}(Av)) = 0$$

代入(9)式得 $C_M(T, R) = 0$. 综合所述, Φ 为尖点形式, 至此定理得证.

推论 若 $\Phi \in J_{k,s}^{\text{irr}}(\Gamma)$ 且有(4)式形式的 Fourier 展开, 则 $C_M(T, R) = O(\det(4T - RS^{-1}'R)^{\frac{k}{2}})$.

证 由于 $\Phi \in J_{k,s}^{\text{irr}}(\Gamma)$, 则利用定理的证明, 我们有(9)式成立, 当 $\begin{pmatrix} T & \frac{1}{2}R \\ \frac{1}{2}'R & S \end{pmatrix} > 0$ 时, $A >$

0, 取 $v = A^{-1}$, 则此时(9)式变为

$$|C_M(T, R)| \leq C\exp(2\pi)(\det A)^{1/2} \quad (11)$$

利用(8)、(10)两式及对 $T - \frac{1}{4}RS^{-1}'R$ 的讨论(见(5)式后面), 我们得

$$\det A = (\det S)^{-1} \det \begin{pmatrix} S & \frac{1}{2}'R \\ \frac{1}{2}R & T \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
 &= (\det S)^{-1} \det \begin{pmatrix} T - \frac{1}{4}RS^{-1}R & 0 \\ 0 & S \end{pmatrix} \\
 &= \det(T - \frac{1}{4}RS^{-1}R)
 \end{aligned}$$

将此代入(11)式即得推论.

注:对普通模形式,类似的结果可参见[1]中 Theorem 2、3、12.

参 考 文 献

- [1] Andrianov A N, Quadratic Forms and Hecke Operators, Springer-Verlag, Berlin, 1987, p53-60, p78-82.
- [2] Eichler M and Zagier D, The Theory of Jacobi Forms Birkhäuser, Boston, 1985.
- [3] Ziegler C, *Abh. Math. Sem. Univ. Hamburg*, 59(1989), 191-224.

A Note on Jacobi Cusp Forms

Li Yunfeng

(Department of Mathematics)

Abstract This note presents a criterion for determining Jacobi cusp forms which generalizes a similar result of modular forms.

Key words Jacobi form, Jacobi cusp form, Fourier coefficient

AMS Classification (1991) 11F55

复合天然裂缝性储层的压力动态研究

欧阳良彪

(近代力学系)

摘要 利用积分变换方法求解复合天然裂缝性孔隙介质中的渗流问题。裂缝性储藏系统采用 De Swaan 模型进行描述,直接考虑表皮和井储效应,得到 Laplace 变换象平面上的全流场和井筒压力变化解析表达式,并进一步探讨压力降落对时间的响应特性。

关键词 复合裂缝储藏,积分变换法,压力降落,响应特性

中图法分类号 O357.3

PACS (1992) 47.55.Mh

1 引言

复合裂缝性储藏渗流机理复杂,研究难度大。Poon 将 Warren-Root 模型推广应用到复合裂缝性储藏。他假设岩块系统流动为拟定态流,由此研究相关参数的定性影响效应,指出压力瞬态行为遵循正确变化趋势的局限情况^[1]。Prado 等同样以 Warren-Root 模型描述内区流动,然而却将外区假设为均匀各向同性介质^[2]。可见,文献[2]的模型并不代表真实的复合天然裂缝性储藏渗流。Satman 则采用 Kazemi 和 De Swaan 模型,并且假设岩块系统存在非定态流动,最后给出 Laplace 变换平面的压力分布解析表达式^[3]。遗憾的是文献[3]没有计入表皮和井储效应。

本文试图通过积分变换法求解复合天然裂缝性储藏渗流问题,直接考虑表皮和井储效应,得到描述全流场和井筒压力变化的 Laplace 变换解析表达式。

2 模型构造

根据储藏实际情况,假设:

(I) 流体微可压缩,压缩系数、粘性系数为常数;

(II) 储藏为天然裂缝性储藏,呈圆柱体状,均

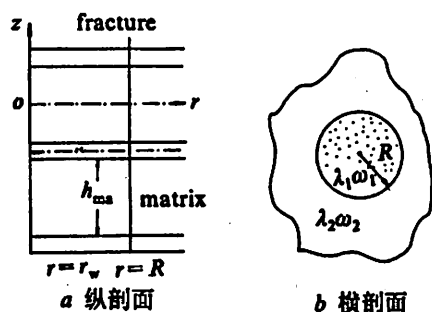


图 1 复合裂缝储藏模型

Fig. 1 The simplified model of composite naturally-fractured reservoirs

质各向异性、等厚,上下边界封闭不渗透;

(Ⅲ) 井位于储藏圆柱体的中心位置,井产量可能随时间变化;

(Ⅳ) 流体通过裂缝流向井筒;

(Ⅴ) 系列平行裂缝均匀隔开(图 1a);

(Ⅵ) 复合储藏内外区参数(如渗透率、孔隙度、压缩系数等)出现间断,间断区宽度忽略不计,并近似为一圆周线(图 1b);

(Ⅶ) 内外区岩块和裂缝系统参数为常数.

在上述假设条件下,定解方程及定解条件为

裂缝系统

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 P_{fd1}}{\partial r_D^2} + \frac{1}{r_D} \frac{\partial P_{fd1}}{\partial r_D} &= \frac{\partial P_{fd1}}{\partial t_D} + \frac{\lambda_1}{3} \left(\frac{\partial P_{md1}}{\partial z_D} \right)_{z_D=1} \\ \frac{\partial^2 P_{fd2}}{\partial r_D^2} + \frac{1}{r_D} \frac{\partial P_{fd2}}{\partial r_D} &= \eta \frac{\partial P_{fd2}}{\partial t_D} + \frac{\lambda_2}{3} \left(\frac{\partial P_{md2}}{\partial z_D} \right)_{z_D=1} \\ P_{fd1}(r_D, 0) &= 0 \quad P_{fd2}(r_D, 0) = 0 \\ P_{fd1}(R_D, t_D) &= P_{fd2}(R_D, t_D) \quad M \left(\frac{\partial P_{fd1}}{\partial r_D} \right)_{r_D=R_D} \left(\frac{\partial P_{fd2}}{\partial r_D} \right)_{r_D=R_D} \\ \lim_{t_D \rightarrow \infty} P_{fd2} &= 0 \quad (\text{无限储藏}) \quad \left(\frac{\partial P_{fd2}}{\partial r_D} \right)_{r_D=r_{sD}} = 0 \quad (\text{有限储藏}) \\ C_D \frac{dP_{wD}}{dt_D} - \left(\frac{\partial P_{fd1}}{\partial r_D} \right)_{r_D=1} &= 1 \\ P_{wD} &= (P_{fd1})_{r_D=1} - S_D \left(\frac{\partial P_{fd1}}{\partial r_D} \right)_{r_D=1} \\ \left(\frac{\partial P_{fd1}}{\partial r_D} \right)_{r_D=1} &= v_{wD}(t_D) \end{aligned}$$

岩块系统

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 P_{md1}}{\partial z_D^2} &= 3 \frac{\omega_1}{\lambda_1} \frac{\partial P_{md1}}{\partial t_D}, \quad \frac{\partial^2 P_{md2}}{\partial z_D^2} = 3 \frac{\omega_2}{\lambda_2} \frac{\partial P_{md2}}{\partial t_D} \\ P_{mdj}(r_D, 0) &= 0 \quad \left(\frac{\partial P_{md1}}{\partial z_D} \right)_{z_D=0} = 0 \quad j=1, 2 \end{aligned}$$

岩块—裂缝接触面条件

$$P_{fdj} = P_{mdj} \quad z_D = 1 \quad j=1, 2$$

上述诸式物理量已作无量纲化,其中无量纲量定义为

$$\begin{aligned} P_{fdj} &= \frac{k_{f1} h_{f1}}{141.2 Q B \mu_1} (P_i - P_{fj}) \quad l = f, m; j = 1, 2 \\ t_D &= \frac{0.0002637 k_{f1} t}{\Phi_f \mu_1 r_w^2} \quad z_D = \frac{2z}{h_m} \\ R_D &= \frac{R}{r_w} \quad r_D = \frac{r}{r_w} \quad r_{mD} = \frac{R_m}{r_w} \\ \lambda_1 &= 12 \frac{k_{m1} h_{m1} r_w^2}{k_{f1} h_{f1} h_w^2} = 12 \frac{k_{m1} h_{m1} r_w^2}{k_{f1} h_{f1} h_m^2} \end{aligned}$$

$$\omega_1 = \frac{\Phi_{n1} c_{m1} h_m}{\Phi_{f1} c_{f1} h_f} \quad \omega_2 = \left(\frac{\Phi_{n2} c_{n2} h_n}{\Phi_{f1} c_{f1} h_f} \right) \left(\frac{\mu_2 k_{f1}}{\mu_1 k_{f2}} \right)$$

$$\text{耗散系数比} \quad \eta = \frac{k_{f1} \Phi_{f2} c_{f2} \mu_2}{k_{f2} \Phi_{f1} c_{f1} \mu_1}$$

$$\text{流度比} \quad M = \frac{k_{f1} \mu_2}{k_{f2} \mu_1}$$

$$\text{井壁流速} \quad V_{wd} = \frac{r_w h_R}{141.2QB} V_w(t)$$

在大多数情况下,井产量难以保持恒定。更进一步地,若存在表皮和井储效应,那么原本可能定产的井也将变成变产量井。此外,由于地层的轴对称性,可以认为井筒壁面流速只和时间机关。相应地,表皮和井储效应边界条件表达式可改写为

$$C_D \frac{dP_{wd}}{dt_D} = 1 + V_{wd}(t_D)$$

$$P_{wd} = (P_{fD1}) r_D - S_D V_{wd}(t_D)$$

3 方程求解

对上述方程式作 Laplace 变换,不难导出

$$\bar{P}_{fD1}(s) = \frac{B_{11} I_0(r_D \sqrt{sf_{1s}}) + B_{12} K_0(r_D \sqrt{sf_{1s}})}{B_{10}} \bar{V}_{wd}(s) = C_1(r_D, s) \bar{V}_{wd}(s)$$

$$\bar{P}_{fD2}(s) = \frac{MK_0(r_D \sqrt{sf_{2s}})}{sR_D B_{10}} \bar{V}_{wd}(s)$$

式中

$$\begin{aligned} B_{10} &= s \sqrt{f_{1s} f_{2s}} K_1(R_D \sqrt{sf_{2s}}) [K_0(R_D \sqrt{sf_{1s}}) I_1(\sqrt{sf_{1s}}) + I_0(R_D \sqrt{sf_{1s}}) K_1(\sqrt{sf_{1s}})] \\ &\quad + M s f_{1s} K_0(R_D \sqrt{sf_{2s}}) [I_1(R_D \sqrt{sf_{1s}}) K_1(\sqrt{sf_{1s}}) - K_1(R_D \sqrt{sf_{1s}}) I_1(\sqrt{sf_{1s}})] \\ B_{11} &= \sqrt{sf_{2s}} K_0(R_D \sqrt{sf_{1s}}) K_1(R_D \sqrt{sf_{2s}}) - M \sqrt{sf_{1s}} K_0(R_D \sqrt{sf_{2s}}) K_1(R_D \sqrt{sf_{1s}}) \\ B_{12} &= -\sqrt{sf_{2s}} I_0(R_D \sqrt{sf_{1s}}) K_1(R_D \sqrt{sf_{2s}}) - M \sqrt{sf_{1s}} K_0(R_D \sqrt{sf_{2s}}) I_1(R_D \sqrt{sf_{1s}}) \end{aligned}$$

$$f_{1s} = 1 + \sqrt{\frac{\lambda_1 \omega_1}{3s}} \tanh \sqrt{\frac{3\omega_1 s}{\lambda_1}}$$

$$f_{2s} = \eta + \sqrt{\frac{\lambda_2 \omega_2}{3s}} \tanh \sqrt{\frac{3\omega_2 s}{\lambda_2}}$$

计入表皮和井储效应,则有

$$\bar{P}_{wd}(s) = \frac{C_1(1, s) - S_D}{s \{C_D s [C_1(1, s) - S_D] - 1\}}$$

$$s \bar{P}_{wd}(s) = \frac{C_1(1, s) - S_D}{C_D s [C_1(1, s) - S_D] - 1}$$

$$\bar{V}_{wd}(s) = \frac{1}{s \{C_D s [C_1(1, s) - S_D] - 1\}}$$

上述三式分别代表无限大复合裂缝性储藏中心一口井的井壁压力、井壁压力导数及井壁

流速在 Laplace 变换象平面的解析表达式.

同理,对有限大复合裂缝性储藏渗流,有

$$\begin{aligned}\bar{P}_{wd}(s) &= \frac{C_2(1,s) - S_D}{s\{C_D s[C_2(1,s) - S_D] - 1\}} \\ s\bar{P}_{wd}(s) &= \frac{C_2(1,s) - S_D}{C_D s[C_2(1,s) - S_D] - 1} \\ \bar{V}_{wd}(s) &= \frac{1}{s\{C_D s[C_2(1,s) - S_D] - 1\}}\end{aligned}$$

式中

$$\begin{aligned}C_2(r_D, s) &= \frac{B_{21}I_0(r_D \sqrt{sf_{1s}}) + B_{22}K_0(r_D \sqrt{sf_{1s}})}{B_{20}} \\ B_{20} &= -s\sqrt{f_{1s}f_{2s}}B_{201}[I_1(\sqrt{sf_{2s}})K_0(R_D \sqrt{sf_{2s}}) + I_0(R_D \sqrt{sf_{1s}})K_1(\sqrt{sf_{1s}})] \\ &\quad + \sqrt{sf_{1s}}MB_{202}[I_1(R_D \sqrt{sf_{1s}})K_1(\sqrt{sf_{1s}}) - K_1(R_D \sqrt{sf_{1s}})I_1(\sqrt{sf_{1s}})] \\ B_{21} &= -B_{201}\sqrt{sf_{2s}}K_0(R_D \sqrt{sf_{1s}}) - B_{202}M\sqrt{sf_{1s}}K_1(R_D \sqrt{sf_{1s}}) \\ B_{22} &= \sqrt{sf_{1s}}[B_{201}I_0(R_D \sqrt{sf_{1s}}) + B_{202}MI_1(R_D \sqrt{sf_{1s}})] \\ B_{201} &= \frac{I_1(R_D \sqrt{sf_{2s}})K_1(r_{eD} \sqrt{sf_{2s}}) - K_1(R_D \sqrt{sf_{2s}})I_1(r_{eD} \sqrt{sf_{2s}})}{I_1(r_{eD} \sqrt{sf_{2s}})} \\ B_{202} &= \frac{I_0(R_D \sqrt{sf_{2s}})K_1(r_{eD} \sqrt{sf_{2s}}) + K_0(R_D \sqrt{sf_{2s}})I_1(r_{eD} \sqrt{sf_{2s}})}{I_1(r_{eD} \sqrt{sf_{2s}})}\end{aligned}$$

内外区裂缝系统压力影象分布为

$$\begin{aligned}\bar{P}_{jD1}(s) &= C_2(r_D, s)\bar{V}_{wd}(s) \\ \bar{P}_{jD1}(s) &= \frac{M}{sR_D B_{20}}[K_0(r_D \sqrt{sf_{2s}}) + \frac{I_0(r_D \sqrt{sf_{2s}})K_1(r_{eD} \sqrt{sf_{2s}})}{I_1(r_{eD} \sqrt{sf_{2s}})}]\end{aligned}$$

利用上述结果,可以研究无限及有限复合裂缝储藏渗流规律. 诸如全流场和井筒压力及其导数变化、井壁流速、井筒流量对于时间的响应特性等.

4 分析讨论

4.1 $M \rightarrow \infty$ 时的井筒压力行为

出于讨论简便考虑,忽略表皮和井储效应,即令 $S_D = 0, C_D = 0$. 此时井筒压力影象解为

$$\bar{P}_{wd}(s) = C_1(1,s)\bar{V}_{wd}(s) = -\frac{B_{j1}I_0(\sqrt{sf_{1s}}) + B_{j2}K_0(\sqrt{sf_{1s}})}{sB_{j0}} \quad j = 1, 2$$

取 $M \rightarrow \infty (k_{f12} \rightarrow 0)$, 即认为外区渗透率极低,流体不可能在其中流动. 因此上式可转化成有限大单区域天然裂缝储藏渗流的 Laplace 变换象平面解

$$\bar{P}_{wd}(s) = \frac{I_0(\sqrt{sf_{1s}})K_1(R_D \sqrt{sf_{1s}}) + K_0(\sqrt{sf_{1s}})I_1(R_D \sqrt{sf_{1s}})}{s\sqrt{sf_{1s}}[K_1(\sqrt{sf_{1s}})I_1(R_D \sqrt{sf_{1s}}) - I_1(\sqrt{sf_{1s}})K_1(R_D \sqrt{sf_{1s}})]}$$

对上式的 Bessel 函数进行简化近似,可得

$$\bar{P}_{wd}(s) = \frac{1}{s}(\ln R_D - 0.75 + \frac{2}{sf_{1s}R_D^2})$$

考虑到 $f_{1s} \approx 1$ 早期、 $\sqrt{\frac{\lambda_1 \omega_1}{3s}}$ 中期、 $1 + \omega$ 晚期, 便有

$$\text{早期} \quad P_{wD}(t_D) = \ln R_D - 0.75 + \frac{2t_D}{R_D^2}$$

$$\text{中期} \quad P_{wD}(t_D) = \ln R_D - 0.75 + \frac{4\sqrt{t_D}}{\sqrt{\frac{\pi \lambda_1 \omega_1}{3} R_D^2}}$$

$$\text{晚期} \quad P_{wD}(t_D) = \ln R_D - 0.75 + \frac{2t_D}{(1 + \omega_1) R_D^2}$$

4.2 $R_D \rightarrow \infty$ 的井筒压力行为

仍然考虑无限大复合裂缝储藏渗流, $R_D \rightarrow \infty$ 有 $\bar{P}_{wD}(s) = \frac{1}{s} K_0(\sqrt{sf_{1s}})$. 作 Laplace 反变换,

$$P_{wD}(t_D) = -0.5 \ln \left[\frac{0.4453}{t_D} + \sqrt{\frac{0.1177 \lambda_1 \omega_1}{t_D} \tanh \left[\sqrt{\frac{1.684 \omega_1}{\lambda_1 t_D}} \right]} \right]$$

上式描述的是无限大单区域天然裂缝储藏渗流解. 其简化形式为

$$\text{早期} \quad P_{wD}(t_D) = 0.5(\ln t_D + 0.80907)$$

$$\text{中期} \quad P_{wD}(t_D) = 0.25 \left(\ln \frac{3t_D}{\lambda_1 \omega_1} + 1.0409 \right)$$

$$\text{晚期} \quad P_{wD}(t_D) + 0.5 \left(\ln \frac{t_D}{1 + \omega_1} + 0.80907 \right)$$

4.3 外区压力行为

类似地, 如不考虑表皮和井储效应, 那么也可得到外区对应的压力影象表达式 $\bar{P}_{fD2}(s) = \frac{m}{s} K_0(R_D \sqrt{sf_{2s}}) + \ln \left(\frac{R_D}{s} \right)$. 只要 $R_D \sqrt{sf_{2s}}$ 足够小, 修正 Bessel 函数 $K_0(x)$ 可作近似 $K_0(R_D \sqrt{sf_{2s}}) \approx -\gamma - \ln \left(\frac{R_D \sqrt{sf_{2s}}}{2} \right)$. 其中, γ 为 Euler 常数.

$$\text{由此 } P_{fD2}(t_D) = -\frac{M}{2} \ln \left[\frac{0.4453 \eta R_D^2}{t_D} + R_D^2 \sqrt{\frac{0.1177 \lambda_2 \omega_2}{t_D} \tanh \left[\sqrt{\frac{1.68 \omega_2}{\lambda_2 t_D}} \right]} \right] + \ln R_D. \text{ 注意到 } f_{2s}$$

$\approx \eta$ 早期、 $\sqrt{\frac{\lambda_2 \omega_2}{3s}}$ 中期、 $\eta + \omega_2$ 晚期, 不难导出不同时期的压力表达式:

$$\text{早期} \quad P_{fD2}(t_D) = \frac{M}{2} \left(\ln \frac{t_D}{\eta R_D^2} + 0.80907 \right) + \ln R_D$$

$$\text{中期} \quad P_{fD2}(t_D) = \frac{M}{4} \left(\ln \frac{3t_D}{\lambda_2 \omega_2 R_D^2} + 1.0409 \right) + \ln R_D$$

$$\text{晚期} \quad P_{fD2}(t_D) = \frac{M}{2} \left[\ln \frac{t_D}{(\eta + \omega_2) R_D^2} + 0.80907 \right] + \ln R_D$$

5 结束语

本文通过 Laplace 变换方法求解存在表皮和井储效应的复合裂缝性储藏渗流问题, 推导出相应全流场及井筒压力的 Laplace 变换影象解析表达式. 利用本文结果, 可以深入研究复合裂缝性储藏的压力变化特征, 特别是研究表皮、井储、流度比、储容比、界面半径等参数对井筒压

力动态的影响,由此加深对复合裂缝储藏流的认识,并在此基础上研制复合裂缝储藏的试井解析软件.

符 号 说 明

B —体积系数;	I_0, I_1 —第一类修正 Bessel 函数;	c —压缩系数;	k —渗透率;
C —井储藏高度;	K_0, K_1 —第二类修正 Bessel 函数;	h —储藏高度;	M —流度比;
P —压力;	V —渗流速度;	Q —流量;	z —垂向位置;
r —径向位置;	η —耗散系数比;	R —分区半径;	λ —输运系数;
s —Laplace 变量;	μ —粘度;	S —表皮因子;	ϕ —孔隙度;
t —时间;	ω —储容系数;		
下 标			
1—内区;	f —裂缝系统;	2—外区;	m —岩块系统;
D —无量纲量;	t —总量;	e —储藏外边界;	w —井筒;

参 考 文 献

- [1] Poon D C C, SPE paper 13384, 1985.
- [2] Prado L R *et al.*, SPE paper 16395, 1987.
- [3] Satman A, SPEFE, June 1991, 169-175.

Study on Pressure Variation Behavior in Composite Naturally-Fractured Reservoirs

Ouyang Liangbiao

(Dept of Modern Mechanics)

Abstract The integral transformation methods are employed in the present paper to solve the fluid flows in composite naturally-fractured reservoirs. The fractured reservoir systems are described by De Swaan model, skin and wellbore storage effects are also taken into account. Analytical pressure solutions in Laplace transformation space are obtained and used to investigate the responding characteristics of pressure variation upon the dimensionless time.

Key words composite fractured reservoirs, integral transformation method, pressure drawdown, skin and wellbore storage

PACS(1992) 47.55.Mh

用自适应滤波校正 ICP-AES 中的光谱背景干扰*

沈兰荪 骆亚林

(无线电电子学系)

摘 要 从背景干扰与分析谱线统计不相关出发,将信号处理技术中的自适应噪声抵消模型用于校正 ICP-AES 中的背景干扰。模拟和实测结果表明光谱背景自适应抵消方法是可行的、有效的。

关键词 自适应滤波, ICP-AES, 背景干扰校正

中图分类号 O657.31

PACS(1992) 07.90+c

1 引言

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术是现代分析技术的一种重要手段,已被广泛应用于科学研究和国民经济的各个领域,但因各种光谱干扰(谱线重叠干扰与背景干扰等)的存在,严重影响了 ICP-AES 技术的应用。如何有效地进行光谱干扰校正,已成为进一步提高 ICP-AES 分析能力的关键之一。

传统的光谱干扰校正方法大都是利用分析经验近似进行的,往往需要预先了解分析线及其附近的光谱结构,因此操作麻烦,极易引入新的误差。

本文就光谱的背景干扰提出一种新的校正方法。从光谱谱线与背景干扰数据间的统计特性出发,应用自适应滤波方法,实现统计意义下的最佳滤波,最大限度地抵消背景干扰,从而实现背景干扰的校正。

2 Widrow 自适应噪声抵消模型

Widrow 最早引入自适应滤波实现噪声抵消的概念^[1,2],并提出了 Windrow 模型,如图 1 所示。其基本思想是选择与原始输入 $d(d=s+n_0, s$ 为输入信号)中噪声部分 n_0 相关的信号 n_1 作为参考输入,用自适应滤波的方法去抵消原始输入中的噪声。

虽然自适应滤波的过程即是自动调节系统参数实现误差信号 e_i 的均方值 $E[e_i^2]$ 为最小值的过程。可以证明这等价于实现 $E[(e-s)^2]$ 最小,即误差信号以最小的方差趋于输入中的信

号部分 s , 而原始输入 d 中的噪声部分 n_0 则被由参考信号 n_1 产生的输出所抵消。对 ICP-AES,

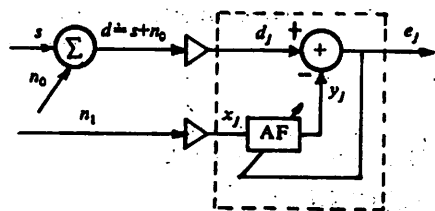


图1 Widrow 自适应噪声抵消模型

Fig. 1 Widrow adaptive noise cancelling model

Widrow 模型要求分析谱线与背景干扰相关性小^[3].

不同元素激发的特征谱线从物理本质上来说是互不相关的;由连续辐射、分子谱带、杂散光以及干扰元素谱线的拖尾效应等形成的背景干扰与分析谱线相关性也可以认为是很弱的^[4-6].我们将含有分析谱线和背景干扰的实测光谱谱图数据作为原始输入,将与背景干扰

相关性非常大的“参考背景”作为 Windrow 模型的参考输入.

3 自适应滤波的 RLS 算法实现

图1中自适应滤波器(AF)的输出用矩阵形式可表示为

$$y(n) = X^T W = W^T X \quad (1)$$

其中 $X(n)$ 为自适应滤波器的输入, W 是滤波器系数矢量. 自适应滤波器在 LS (Least-Square) 准则下进行自适应噪声抵消^[7], 可归结为求解下列正则方程:

$$W_N^* = R_{NN}^{-1} r_N \quad (2)$$

其中 W_N^* 是最佳滤波器系数矢量, $R_{NN} = \sum_{j=1}^N \lambda^{T-j} X_j X_j^T$, $r_N = \sum_{j=1}^N \lambda^{T-j} d_j$, d_j 是原始输入, λ 是遗忘因子.

通常采用递推方法以避免求解正则方程时矩阵求逆的运算, 这就是 RLS (Recursive-Least-Square) 算法, 即是对某一确定的数值序列实现最小二乘的递推滤波.

具有 FIR 结构的自适应滤波器采用 RLS 算法, 当输入序列长度 N 满足 $N-M+1 \geq M$ (其中 M 是滤波器阶数) 时, 可求得 LS 意义下的系数最优解(唯一解):

$$W^*(n) = R^{-1}(n) \cdot r(n) = P(n)r(n) \quad (3)$$

利用递推公式

$$R(n) = \lambda R(n-1) + X(n)X^T(n) \quad (4)$$

$$r(n) = \lambda r(n-1) + X(n)d(n) \quad (5)$$

$$P(n) = R^{-1}(n) = [\lambda R(n-1) + X(n)X^T(n)]^{-1} \\ = \frac{1}{\lambda} \left[P(n-1) - \frac{\rho(n-1)X(n)X^T(n)P^T(n-1)}{\lambda + X^T(n)P(n-1)X(n)} \right] \quad (6)$$

可求得

$$W(n) = W(n-1) + K(n)e(n) \quad (7)$$

其中

$$K(n) = P(n-1)X(n)[\lambda + X^T(n)P(n-1)X(n)]^{-1} \quad (8)$$

$$e(n) = d(n) - X^T(n)W(n-1) \quad (9)$$

(7)式即为 RLS 算法实现的基本递推公式.

RLS 算法对系数矢量实现的是渐近无偏估计, 即迭代多次后能保证在 LS 意义下实现最佳

滤波,且按迭代次数的负幂形式下降收敛,收敛速度很快,超量误差较小.因此,RLS 算法适用于光谱短数据序列的分析处理.

4 实验结果

4.1 模拟数据处理

在模拟实验时,首先产生分析谱线和各种背景干扰数据,后者包括均匀背景、斜坡背景、谱线拖尾以及它们以各种组合方式叠加形成的复杂背景(图2).图2中 I 为谱线强度, λ 为谱线

表1 模拟实验结果

Table 1 Analogical experiment results

背景类型	谱信背比	输出相对误差(%)
均匀背景	0.2934	1.0798×10^{-3}
斜坡背景	0.2703	0.4502
	0.2913	0.4639
谱线拖尾	0.1281	0.8288
	0.1650	0.9013
	0.0888	0.9627
复杂背景	0.0262	1.2773
	0.0492	1.5889
	0.0160	1.0336

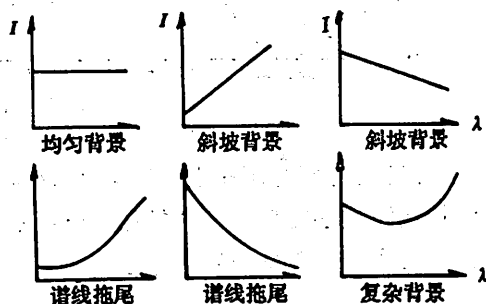


图2 模拟背景情况

Fig. 2 Cases of analogical background

波长.分析谱线和背景干扰的叠加构成了模拟谱图数据.然后利用自适应背景抵消模型(图3)对模拟谱图数据进行处理,得到的实验结果列于表1,其中模拟数据序列长度 $N=67$,滤波器阶数为 $M=5$.模拟实验结果表明,RLS 算法能够完全抵消掉均匀背景,对于斜坡背景、谱线拖尾和复杂背景也能进行有效的校正.

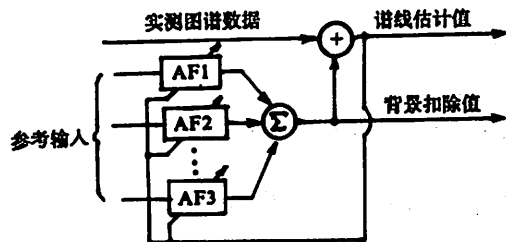


图3 光谱背景自适应抵消的模型

Fig. 3 Adaptive cancelling model of spectral background

器阶数为 $M=5$.模拟实验结果表明,RLS 算法能够完全抵消掉均匀背景,对于斜坡背景、谱线拖尾和复杂背景也能进行有效的校正.

4.2 实测数据的处理

实测数据由 Perkin-Elmer ICP/6500 单道扫描光谱仪获得,测量条件:等离子体气 15L/min,雾化气 1.05L/min,辅助气 0.3L/min,入射功率 1.0kW,反射功率 0,观测高度线圈之上 19mm.

我们通过化学实验手段对谱图中的各种背景

成分分别进行测定,获得了与谱图中背景相关性非常高的参考信号数据.如:Ag328.069nm 分析线附近的 V328.109nm 干扰线及连续背景;Au267.595nm 分析线附近的 Mn267.553nm 干扰线及连续背景.对这些实测谱图数据进行自适应背景抵消处理的结果示于图4,其中曲线1为实测谱图,曲线2为真实的分析线,曲线3为处理后得出的结果.曲线2和3比较可见,光谱背景的自适应抵消模型对实测谱图也是十分有效的.

5 讨论

我们提出的背景干扰自适应抵消方法,要求光谱谱线数据和背景干扰数据之间的相关程度非常小,而且还要求提供一种与背景干扰相关却与谱线不相关的数据序列作为参考输入.

如果分析谱线与干扰谱线相距较近且干扰谱线较强,或者分析谱线“淹没”在强大的干扰谱线

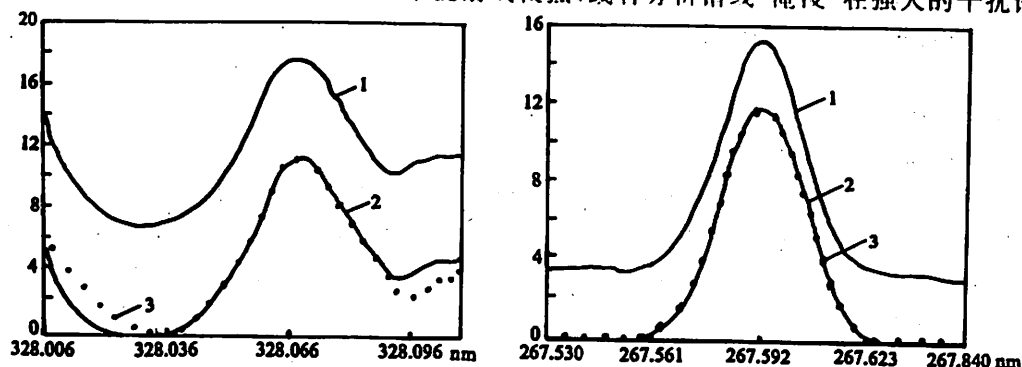


图 4 实测数据处理的结果

Fig 4 Results of practically measured data processing

中,这时它们之间的相关性就非常大,以至于无法使用本文提出的模型进行自适应校正. 针对上述情况我们还提出了一种多元素分析和干扰校正的多输入多输出自适应处理模型. 对这种模型将在另一篇文章中进行讨论.

参 考 文 献

- [1] Widrow B *et al.*, *IEEE Proc.*, 64(1976), 1151~1162.
- [2] Widrow B & Samuel D S, *Adaptive Signal Processing*, Prentice-Hall Inc., 1985.
- [3] Zhu Ting, Bai Mei, Shen Lansun, *Proc. of BCEIA'91*, Spectroscopy, C29.
- [4] 沈兰荪, 白梅, *分析化学*, 1990年, 第18卷, 第10期.
- [5] Shen Lansun, Bai Mei, *Proc. of BCEIA'89*, Spectroscopy, C29.
- [6] 沈兰荪, 白梅, *光谱学与光谱分析*, 1990年, 第10卷, 第3期, p72.
- [7] 朱霆, *ICP-AES 光谱干扰自适应校正方法的研究*, 中国科技大学硕士论文, 1991年, 合肥.

A New Way to Correct Background Interference in ICP-AES With Adaptive Filtering

Shen Lansun Luo Yalin

(Department of Radio and Electronics)

Abstract According to the theory that background interference data are uncorrelated statistically with spectral line data to be analyzed, this paper tries to apply adaptive noise cancelling model in signal processing technique to the correction of ICP-AES background interference. Results of both analogical and practical experiments indicate feasibility and effectiveness of this method.

Key words adaptive filtering, ICP-AES, background interference

一种多变量系统鲁棒稳定性分析方法

庞国仲

(自动化系)

摘 要 本文基于特征轨迹方法,提出一种参数不确定多变量系统鲁棒稳定性分析方法,并得出相应的鲁棒稳定性判据。该方法与其它多变量频域鲁棒稳定性分析方法相比,具有计算量小、保守性少等优点。

关键词 鲁棒稳定性,特征方向摄动,特征轨迹,多输入多输出系统

中图法分类号 TP13

AMS Classification (1991) 93D01

1 引言

对于参数确定多变量系统,奈氏阵列法和特征轨迹法是设计类系统行之有效的设计技术,已得到了较为广泛的应用。虽然这两种方法设计的系统具有一定鲁棒性,但缺乏鲁棒性保证,因而不能用于参数不确定系统的设计。

七十年代后期,参数不确定多变量系统成为国内外学者研究的热点。在频率域内,已陆续研究出一些多变量系统鲁棒稳定性分析方法,如基于矩阵范数、特征值的鲁棒稳定性分析方法, H_∞ 分析方法以及鲁棒解耦分析方法等^[1]。近年来,一些学者根据系统结构信息,对多变量定常系统频域设计方法进行了改进,提出了简单可行的鲁棒稳定性分析方法。如 Owens^[2]对奈氏阵列法进行了改进,提出了一种鲁棒稳定性分析方法。本文也是基于系统结构信息,以特征轨迹法为基础,提出一种新的鲁棒稳定性分析方法。该方法是在矩阵的特征方向摄动情况下,推导出鲁棒稳定性定理。用这些定理判断系统鲁棒稳定时,具有计算量小、保守性小等优点。

2 系统描述及有关结论

对于参数不确定系统,其加法摄动形式如图1所示。其中, $G(s) \in C^{m \times n}$ 为控制对象广义传递函数矩阵, $K(s) \in C^{n \times m}$ 为控制器传递函数矩阵, $\Delta G(s) \in C^{m \times m}$ 为加法摄动矩阵,对于参数变化时,对象的传递函数矩阵为

$$\tilde{G}(s) = G(s) + \Delta G(s)$$

对于图1所示摄动系统鲁棒稳定性是指设计的控制器,不仅使名义系统稳定,而且当控制对象发生变化时,系统仍能保持稳定。由于研究方法不同,形成了各有特点的鲁棒稳定理论。

下面引入本文用到的鲁棒稳定性基本定理。

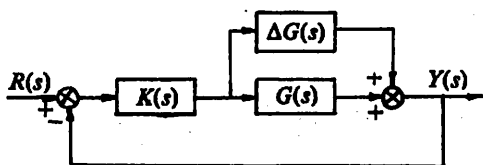


图 1 加法扰动系统

Fig. 1 Plus perturbation system

定理 1 设 $G(s)$ 、 $K(s)$ 和 $\Delta G(s)$ 均为 $m \times m$ 维有理方阵, 且 $G(s)$ 和 $\Delta G(s)$ 有相同数量的 S 右半闭平面的极点数, 且 $K(s)$ 使名义系统闭环稳定, 则 $K(s)$ 使图 1 所示扰动系统为鲁棒稳定的充分条件为

$$\tau[I_m + G(s)K(s)]^{-1}\Delta G(s)K(s)] < 1 \quad (1)$$

其中 $\tau(\cdot)$ 为对应复矩阵的谱半径。

用该定理分析不确定系统稳定性时, 要在系统工作频带内选取的若干个频率点上, 计算出相应矩阵的特征值, 故计算量大, 而且该定理有较大的保守性。因此, 探讨更少保守性和计算量小且实用的鲁棒稳定性定理是主要研究方向。

3 基于特征轨迹的鲁棒稳定性分析

基于特征轨迹方法, 利用传递函数特征结构信息推导出计算量小, 保守性少的鲁棒稳定性定理。

在图 2 所示系统中, 系统开环传递函数矩阵为

$$\tilde{Q}(s) = [G(s) + \Delta G(s)]K(s) = Q(s) + \Delta Q(s) \quad (2)$$

已知 $Q(s) = W(s)\text{diag}\{q_i(s)\}_{1 \leq i \leq n}V(s)$, 如果 $Q(s)$ 与 $\Delta Q(s)$ 的特征方向一致, 称为特征方向扰动。在特征方向扰动情况下, 系统开环传递函数矩阵为

$$\tilde{Q}(s) = W(s)\text{diag}\{q_i(s) + \Delta q_i(s)\}_{1 \leq i \leq n}V(s) \quad (3)$$

由此导出特征方向扰动情况下的鲁棒稳定判据。

定理 2 设 $G(s)$ 、 $\Delta G(s)$ 为 $m \times m$ 的有理方阵, $\det[G(s)K(s)] \neq 0$, $\Delta G(s)$ 为特征方向扰动。若 $K(s)$ 使名义系统闭环稳定, 则 $K(s)$ 使图 1 所示的扰动系统稳定的充分条件为

$$\max_{1 \leq i \leq n} \left| \frac{q_i(s)}{1 + q_i(s)} \right| < 1 \quad (4)$$

证明 由定理 1 知, 图 1 所示系统稳定的充分条件为

$$\begin{aligned} & \tau\{[I_m + G(s)K(s)]^{-1}\Delta G(s)K(s)\} \\ &= \tau\{[I_m + W(s)\text{diag}\{q_i(s)\}_{1 \leq i \leq n}V(s)]^{-1}W(s)\text{diag}\{\Delta q_i(s)\}_{1 \leq i \leq n}V(s)\} \\ &= \tau[W(s)\text{diag}\{\frac{\Delta q_i(s)}{1 + q_i(s)}\}_{1 \leq i \leq n}V(s)] \\ &= \tau[\text{diag}\{\frac{\Delta q_i(s)}{1 + q_i(s)}\}_{1 \leq i \leq n}] < 1 \end{aligned}$$

由谱半径定义, 上式等效为 $\max_{1 \leq i \leq n} \left| \frac{\Delta q_i(s)}{1 + q_i(s)} \right| < 1$, 证毕。

由式(4)得到

$$\max_{1 \leq i \leq n} |\Delta q_i(s)| < \min_{1 \leq i \leq n} |1 + q_i(s)| \quad (5)$$

于是, 由上式可以给出在特征方向扰动时, $\Delta G(s)$ 各元素的大小范围。

推论 1 图 1 所示系统允许施加特征方向扰动 $\Delta G(s)$ 的幅值范围为

$$|\Delta G(s)| < \min_{1 \leq i \leq n} |1 + q_i(s)| \cdot |K^{-1}(s)| \quad (6)$$

证明 已知 $\Delta G(s) = \Delta Q(s)K^{-1}(s) = W(s)\text{diag}\{q_i(s)\}_{1 \leq i \leq m}V(s)K^{-1}(s)$ 变换上式,有

$$\begin{aligned} \Delta G(s) &= |W(s)\text{diag}\{\Delta q_i(s)\}_{1 \leq i \leq m}V(s)K^{-1}(s)| \\ &\leq |W(s)\text{diag}\{\Delta q_i(s)\}_{1 \leq i \leq m}V(s)| \cdot |K^{-1}(s)| \\ &\leq |W(s)| \cdot |\text{diag}\{\Delta q_i(s)\}_{1 \leq i \leq m}| \cdot |V(s)| \cdot |K^{-1}(s)| \\ &\leq |W(s)| \cdot |\max_{1 \leq i \leq m} \Delta q_i(s)I_m| \cdot |V(s)| \cdot |K^{-1}(s)| \\ &= \max_{1 \leq i \leq m} |\Delta q_i(s)| \cdot |K^{-1}(s)| \end{aligned}$$

故 $|\Delta G(s)| < \max_{1 \leq i \leq m} |\Delta q_i(s)| \cdot |K^{-1}(s)|$, 将式(5)代入上式,得 $|\Delta G(s)| < \min_{1 \leq i \leq m} |1 + \Delta q_i(s)| \cdot |K^{-1}(s)|$, 证毕.

从推导过程中可以看出,用推论1估计扰动矩阵 $\Delta G(s)$ 的幅值范围时,有一定的保守性,但是它具有计算量小的优点,故仍是估计 $\Delta G(s)$ 大小的较好方法.

从上述的定理我们可以得到这样一个重要结论:对于一个参数不确定系统,若施加于的扰动为特征方向扰动,则这类系统的鲁棒稳定性与系统的关联性无关.也就是说,对于这类系统,在施加扰动时,不会改变原系统的关联性.这从特征值型系统的特征结构分解图(图2)可以直观地得出上述结论.这对于实际系统设计是很有利的,因而可以将系统解耦设计与鲁棒性分析分别予以考虑.

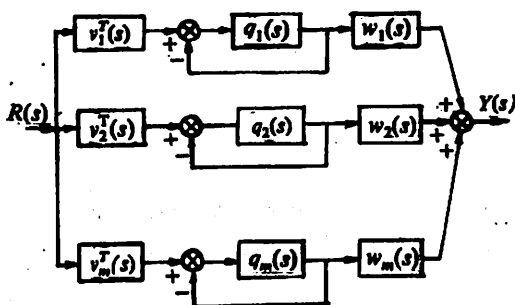


图2 系统特征结构分解图

Fig. 2 Eigenstructure decomposition

定理3 设对象传递函数矩阵 $G(s)$ 和其扰动后传递函数矩阵 $G(s) + \Delta G(s)$ 有相同数量位于 S 右半闭平面的极点数,记为 n_0 ,则 $K(s)$ 使图1所示的特征值型系统稳定的充分必要条件为 $Q(s) + \Delta Q(s)$ 的特征轨迹逆时针包围临界点 $(-1, j_0)$ 次数之和为 n_0 ,即

$$\sum_{i=1}^n n_i = -n_0 \quad (7)$$

证明 图1所示扰动系统的回差矩阵行列式为

$$\begin{aligned} \frac{\phi_{c1}(s)}{\phi_{01}(s)} &= \det[I_m + Q(s) + \Delta Q(s)] \\ &= \prod_{i=1}^m [1 + q_i(s) + \Delta q_i(s)] \end{aligned} \quad (8)$$

其中, $\phi_{c1}(s)$ 为扰动系统的闭环特征多项式; $\phi_{01}(s)$ 为扰动系统的开环特征多项式; $q_i(s) + \Delta q_i(s)$ 为 $Q(s) + \Delta Q(s)$ 的特征传递函数. 根据幅角原理,由式(8)得

$$n_{c1} - n_{01} = \sum_{i=1}^m n_{i1} \quad (9)$$

其中, n_{01} 为 $\phi_{01}(s)$ 位于 S 右半闭平面内零点数; n_{c1} 为 $\phi_{c1}(s)$ 位于 S 右半闭平面内零点数; $n_{i1} (1 \leq i \leq m)$ 为特征传递函数 $q_i(s) + \Delta q_i(s)$ 的轨迹 $\Gamma_i (1 \leq i \leq m)$ 包围临界点 $(-1, j_0)$ 的次数.

如果扰动系统闭环稳定,即 $n_{c1} = 0$,则有 $\sum_{i=1}^m n_{i1} = -n_{01}$, 证毕.

如果摄动系统开环稳定,即 $n_{01}=0$,则摄动系统闭环稳定的充分必要条件为

$$\sum_{i=1}^m n_{i1} = 0 \quad (10)$$

即 $Q(s)+\Delta Q(s)$ 的 m 条特征轨迹 $\Gamma_i(1 \leq i \leq m)$ 包围临界点 $(-1, j_0)$ 点次数之和为零.

可见,判断特征值型系统鲁棒稳定性就化为绘制摄动系统 $Q(s)+\Delta Q(s)$ 的特征轨迹 $\Gamma_i(1 \leq i \leq m)$,计算它们包围临界点的次数.

4 结论

本文依据多变量系统特征值分析方法研究系统鲁棒稳定性,得出了相应的鲁棒稳定性定理.利用上述定理判断系统鲁棒稳定性时,只需在若干个频率点计算出特征值或绘制出相应的特征轨迹,故具有计算量小、使用方便、保守性少等优点.此外,上述结论还可估计出实际系统所允许的摄动范围.由于在证明上述定理时只允许特征方向上摄动,故得到的结论具有一定的局限性.

参 考 文 献

- [1] Safonov M G, *Proc. IEEE*, 129(1982), 1472—1478.
- [2] Owens D H *et al.*, *Int. J. Control*, 40(1984), 285—296.
- [3] 庞国仲、白方周、濮洪钧,多变量控制系统实践,中国科学技术大学出版社,1990年,p192—198.
- [4] Yeh H H *et al.*, *Int. J. Control*, 41(1985), 365—387.

Robust Stability Analysis for Multivariable Systems

Pang Guozhong

(Department of Automation)

Abstract Based on characteristic locus method, this paper presents robust stability analysis method for multivariable system with parameter uncertainty, and derives a corresponding criterion for robust stability. Compared with other robust stability analysis methods in the multivariable frequency domain, the method has advantages in smaller computational burden and less conservatism.

Key words robust stability, eigenvector perturbation, characteristic locus, MIMO system

Sm-PMBP 配合物红外和拉曼光谱的研究及其螯合环结构的计算

刘清亮 李 辉

(应用化学系)

摘 要 测定了配位体 PMBP(1-苯基-3-甲基-4-苯基酰基吡唑酮-5)及它与 Sm 形成的配合物的红外和 Raman 光谱. 对低波数的谱峰进行了比较合理的指认, 同时利用简正频率的公式计算了配合物内螯合环的结构参数(键长和键角).

关键词 钐, 红外光谱, 拉曼光谱, 配合物, 结构计算

中图法分类号 O611.2

1 引言

关于 PMBP 与稀土形成的配合物的红外光谱研究, 已有不少报道^[1-2]. 因谱峰比较复杂使进一步研究遇到了一定的困难, 特别是低波数振动谱峰的指认. 我们按照文献[1,2]的方法合成了这种配位化合物, 分别测定了配位体及配合物的红外光谱和拉曼光谱. 对钐与 PMBP 配合物内螯合环的结构进行了计算, 计算的结果对低波数谱峰的指认提供了比较合理的证明. 同时计算得到的键长和键角, 其结果与文献[3]值比较吻合.

2 实验

制备 Sm-PMBP 配合物基本上按照文献[1]的方法进行, 其步骤如下: 准确称取 6mmol HPMBP(约 1.67g), 全部溶于氨水中; 加入 2mmol Sm(NO)₃, 析出沉淀后, 静置两天; 然后在水溶上加热至沸 1h, 使 pH 控制在 7 与 8 之间, 再静置两天; 沉淀过滤后分别用蒸馏水和石油醚洗涤数次; 得到的沉淀在氯仿中重结晶一次, 并在烘箱内 102℃干燥脱水. 元素分析实验表明配合物的分子式为 Sm(PMBP)₃. 红外光谱的测定在 170SX FT-R 光谱仪上进行, 分辨率为 2cm⁻¹. Raman 光谱在 Spex-1403 激光拉曼谱仪上进行测定, 光源为氩离子激光器, 在 514.5nm 处激发, 功率为 150mW.

3 结果与讨论

我们测定了配位体和配合物的红外光谱, 发现配位体 HPMBP 的谱图与文献[2]的结果是一致的. 但是, 它与配合物 Sm(PMBP)₃ 的谱图比较, 有两个不同之处. 其一是配位体的 C=O

键的伸缩振动位于 1640cm^{-1} , 而配合物的该峰值移动到 1600cm^{-1} ; 其二是配位体在 2600cm^{-1} 有一个烯醇式的吸收峰, 当与钐形成配合物时, 配位体由烯醇式转化为酮式结构, 相应的烯醇

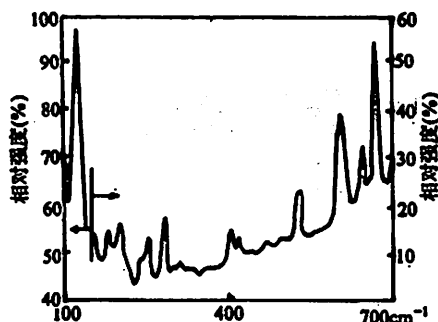


图 1 PMBP 的 Raman 光谱

Fig. 1 The Raman Spectrum of HPMBP

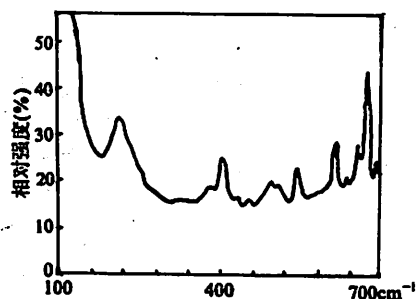


图 2 Sm-PMBP 配合物的 Raman 光谱

Fig. 2 The Raman Spectrum of Sm Complex with PMBP

式峰在配合物红外光谱图上消失. 图 1 和图 2 给出了 HPMBP 和 $\text{Sm}(\text{PMBP})_3$ 的 Raman 光谱图. 仔细地观察会发现, HPMBP 虽然在 200cm^{-1} 和 400cm^{-1} 附近有许多吸收峰, 但强度较低, 基本上可归属于 $\text{C}-\text{CH}_3$ 和苯环内 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 的弯曲振动. 然而, 在配合物 $\text{Sm}(\text{PMBP})_3$ 的谱图内, 在 200cm^{-1} 和 400cm^{-1} 这两个波数附近有两个强烈而特征的吸收峰, 分别为 217.0cm^{-1} 和 408.0cm^{-1} , 它们应归属于 $\text{Sm}-\text{O}$ 的伸缩振动和 $\text{O}-\text{Sm}-\text{O}$ 的弯曲振动. 我们同时测定了钐的氧化物的 Raman 光谱 (见图 3), 在 212cm^{-1} 处有一个特征吸收峰, 在 370.0cm^{-1} 、 401.0cm^{-1} 和 456.0cm^{-1} 也有较强的振动峰, 这也较好地证明 $\text{Sm}-\text{O}$ 伸缩振动和 $\text{O}-\text{Sm}-\text{O}$ 弯曲振动应该在 200cm^{-1} 和 400cm^{-1} 附近. 我们对 $180\text{cm}^{-1} \sim 670\text{cm}^{-1}$ 范围内各螯合环有关的特征频率的指认列于表 1.

表 1 配位体及配合物的红外光谱和它们的归属

Table 1 The IR spectra of ligand and its coordination compound and their assignments

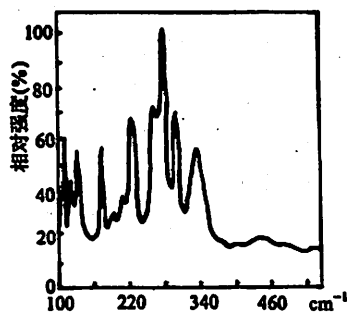


图 3 Sm_2O_3 和 Raman 光谱

Fig. 3 The Raman Spectrum of Sm_2O_3

(PMBP) (cm^{-1})		$\text{Sm}(\text{PMBP})_3$ (cm^{-1})		归属
Raman	IR	Raman	IR	
670 s	671 m	672.5	672 w	C-H 弯曲
632 s	534 m	546.5 s	647 m	C-CH ₃ 弯曲
404 w				苯环内 C-C-C 弯曲
		408 m	415 s	Sm-O 伸缩
		380 w	389 s	Sm-O 伸缩
249 s	255 vw		242 w	C-CH ₃ 弯曲
		217 s	209 s	O-Sm-O 弯曲
184 vw			176 s	O-Sm-O 弯曲

注 s—强, w—弱, vw—很弱, m—中等强度

计算螯合环结构, 我们采用简化的对称分子 XY_2 模型, 其简正频率表达式如下^[4]:

$$\lambda_3 = 4\pi^2\nu_3^2 = \left(1 + 2 \frac{M_Y}{M_X} \sin^2 \alpha\right) \frac{k_1}{m_x} \quad (1)$$

$$\lambda_1 \lambda_2 = 16\pi^4 \nu_1^2 \nu_2^2 = 2 \left(1 + 2 \frac{M_Y}{M_X} \right) \frac{k_1}{m_Y} \frac{k_2}{l^2} \quad (2)$$

式中, ν_1, ν_2, ν_3 ——特征吸收峰的波数, k_1, k_2 ——力常数, l ——键长, m_X, m_Y ——钐原子和氧原子的质量, M_X, M_Y ——钐原子和氧原子的折合质量。

根据(2)式可进行键长计算。因为力常数具有不变性^[4], 可以假定 k_1 和 k_2 是近似相等, 这样, λ_1 和 λ_2 的乘积与 l^2 成反比。在计算中, 我们采用正常的 C=O, C=C 和 Sm—O 键长作为输入值, 即 $l(\text{C=O})=1.20 \text{ \AA}$, $l(\text{C=C})=1.34 \text{ \AA}$, $l(\text{Sm—O})=2.36 \text{ \AA}$ ^[6]。式(2)中引入的振动频率 $\nu(\text{Sm—O})=401 \text{ cm}^{-1}$, 为本文的实验测定值; $\nu(\text{C=O})=1700 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=C})=1650 \text{ cm}^{-1}$ 来自文献^[4]。根据引入的这些参量, 我们计算出了螯合环的各键键长, 结果列于表2。这个结果是合理的, 例如, 螯合环中的 C=O 键长为 1.29

表2 键长的理论计算值和实验测定值
Table2 The calculated and experimental results of the bonds in chelate ring

键类型	计算值 ($\text{\AA}$)	观测值 ($\text{\AA}$) ^[3]	误差 (%)
C=O	1.29	1.26	2.4
C=C	1.37	1.40	1.8
Sm—O	2.39	2.40	0.42

Å, 介于典型的 C=O 双键键长(1.20 Å)和 C—O 单键键长(1.50 Å)之间, 这说明螯合环中的碳氧键具有双键性质。而螯合环中的 C=C 键长(1.37 Å)介于典型的碳碳双键键长(1.337 Å)和碳碳单键键长(1.54 Å)之间。这说明, 螯合环中的碳碳键具有双键性质。由表2可以看出, 螯合环中 C=O 键的强度有削弱, 而 C=C 键的强度有些增强, 这是稀土

离子配位形成螯合环所引起的。

文献[3]在价力假设下, 给出了 XY_2 为模型的特征简正频率的公式, 即

$$\lambda_1 + \lambda_2 = 4\pi^2(\nu_1^2 + \nu_2^2) = \left(1 + 2 \frac{M_Y}{M_X} \cos \alpha \right) \frac{k_1}{m_Y} + \frac{2}{m_Y} \left(1 + \frac{2M_Y}{M_X} \sin^2 \alpha \right) \frac{k_2}{l^2} \quad (3)$$

由公式(1)、(2)和(3), 我们可以导出下面公式:

$$w^3 - \left(1 + \frac{2M_Y}{M_X} \right) \frac{(\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^2)\nu_3^2}{\nu_1^2 \nu_2^2} w + 2 \left(1 + \frac{2M_Y}{M_X} \right) \frac{\nu_3^4}{\nu_1^2 \nu_2^2} = 0 \quad (4)$$

其中

$$w = 1 + \left(\frac{2M_Y}{M_X} \right) \sin^2 \alpha$$

根据(1)至(4)式, 能够求出 $2\alpha=66^\circ$, 这个键角的数值与文献[3]所测的实验值 $\angle \text{OSmO}=73^\circ$ 比较接近。

参 考 文 献

- [1] 陈慎等, 应用化学, 1(1983), 15.
- [2] Okafor E C, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42(1980), 1155.
- [3] 黄春辉等, 化学学报, 46(1988), 1068.
- [4] G. Herzberg 著, 王鼎昌译, 分子光谱与分子结构, 第二卷, 多原子分子的红外和拉曼光谱, 科学出版社, 北京, 1986年, p104.
- [5] Liu Qingliang(刘清亮), Li Hui(李辉), Yu Huamin(余华明), "The Theoretical Calculation of Infrared and Raman Spectrum of Neodimium With 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-Pyrazolone-5", 第二届中苏稀土化学和应

用学术会议论文集, (1991. 9, 上海), p314.

- [6] Gschneidner Jr (editor), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1979, Vol. 3, p209.

IR and Raman Spectra of Sm Complex With PMBP and Structural Calculation of Its Chelate Ring

Liu Qingliang Li Hui

(Department of Applied Chemistry)

Abstract IR and Raman Spectra of HPMBP and their complexes with Sm are determined respectively. The peaks in low wave number region are assigned, based on the observation of IR and Raman spectra of HPMBP, Sm-PMBP complex and Sm_2O_3 . Some parameters related to the structure of the chelate ring, i. e., the bond lengths and the bond angles are also calculated.

Key words IR spectrum, Raman spectrum, Sm, structural calculation

4,4'-双苯偶氮基重氮氨基苯与铜的显色反应

朱玉瑞 陈 峻⁺ 江万权 金 谷

(应用化学系)

摘 要 在四硼酸钠和 Triton X-100 存在下,4,4'-双苯偶氮基重氮氨基苯与铜生成紫红色配合物,最大吸收波长为 534nm. 研究了最佳实验条件,铜在 0~10 μ g/25ml 范围内遵守比尔定律,配合物摩尔吸光系数为 $1.52 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 试验了三十余种共存离子的影响,拟定了干扰离子的消除方法. 本法应用于废水样品中微量铜的测定,结果令人满意,样品 1 和 2 测定的变异系数分别为 1.4% 和 4.8%.

关键词 铜,分光光度法,4,4'-双苯偶氮基重氮氨基苯

中图法分类号 O657.32

铜是生物体必需的微量元素之一,对人体血红蛋白的合成和某些酶的活性均有重要作用.

铜的测定方法很多,分光光度法以简便、快速和高灵敏度而引人注目^[1-3]. 魏复盛等合成显色剂 4,4'-双苯偶氮基重氮氨基苯作为铜的显色剂,其结构式为 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ 它与镉、镍和汞等过渡金属离子呈灵敏的显色反应,并已成功应用于废水和土壤中镉和镍的测定^[4,5].

本文研究了这一显色剂与铜显色反应的各种条件,探索了反应介质、显色酸度、配合物的组成、表面活性剂的选择和遵守比尔定律的范围. 并研究了干扰离子的消除方法,提出了一灵敏度高、选择性较好的铜的分光光度法,将其应用于废水样品中微量铜的测定,结果令人满意.

1 实验部分

1.1 仪器 WFZ-25 型紫外可见分光光度计(天津光学仪器厂);721 型分光光度计(上海第二分析仪器厂);PHS-2 型酸度计(上海第二分析仪器厂).

1.2 试剂

(1)铜标准贮备液 准确称取 0.1000g 高纯铜片(含铜量 > 99.99%)于 50ml 烧杯中,加入 10ml (1+1) HNO_3 溶解,低温蒸至近干. 加入 1ml 浓 H_2SO_4 , 小心蒸至冒白烟. 加水煮沸. 冷却后定量移至 100ml 容量瓶中. 此贮备液 1ml 含铜 1.0mg.

(2)铜标准工作液 将铜贮备液用水稀释至浓度为 5.0 μ g/ml 的工作液.

(3)显色剂 4,4'-双苯偶氮基重氮氨基苯溶液:按文献 4 合成,制成 0.02%二甲基甲酰胺溶液。

(4)缓冲溶液:配制 5% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 水溶液,再用 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 调所需 pH 值。

(5)Triton X-100 溶液:5%水溶液。

(6)二乙氨基二硫代甲酸钠(Na-DDTC)溶液:0.1%水溶液。

所用试剂除注明外均为分析纯,水为蒸馏水。

1.2 一般实验步骤 于 25ml 比色管中,分别加入 pH10.5 的硼砂溶液 2ml、标准铜 $5\mu\text{g}$ 、5%Triton X-100 溶液 1ml、0.02%显色剂溶液 2.0ml,用水稀至刻度,摇匀。用 10mm 比色皿在 534nm 处对试剂空白测量吸光度。

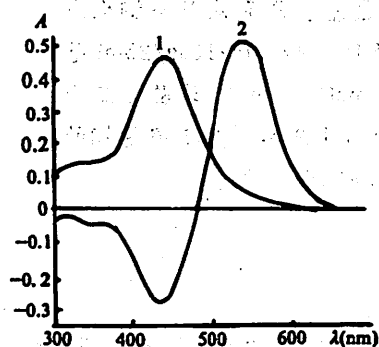


图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱 在 pH10.5 的硼砂介质中, Triton X-100 存在下,显色剂溶液呈黄色,最大吸收为 432nm,其铜的配合物呈紫红色,最大吸收位于 534nm,对比度达 102nm。吸收光谱见图 1。图中,1 为显色剂,浓度 $9.3 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对水空白,2 为配合物, $[\text{Cu}^{2+}] = 3.1 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,对试剂空白。

2.2 显色酸度 按一般实验方法,仅改变缓冲溶液的 pH 值。试验表明:溶液的 pH 值在 10.0—11.1 的范围内,

配合物吸光度最大且稳定不变,结果见图 2。实验选用 pH10.5。

为使缓冲体系有足够的缓冲容量,对缓冲溶液用量进行了试验,结果表明:缓冲液用量大于 0.5ml 时,吸光度即保持恒定,实验选用 2ml。

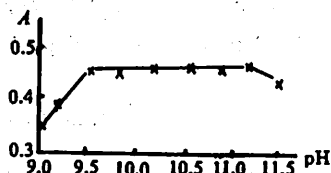


图 2 pH 值影响

Fig. 2 pH Effect

2.3 表面活性剂的选择及用量 试验了离子型和非离子型表面活性剂对显色体系的影响。结果表明:阳离子表面活性剂如

氯化十六烷基吡啶、溴化十六烷基吡啶和阴离子表面活性剂如十二烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠等对本体系基本上无增溶增敏作用;而非离子表面活性剂如 Triton X-100, Tween-80, Tween-60, Tween-20 和乳化剂 OP 等均有良好的增溶增敏作用,但 Triton X-200 效果不佳,故实验选用 Triton X-100。

按一般实验方法,仅改变 Triton X-100 的用量。结果找出 5%Triton X-100 用量在 0.5—1.5ml 范围内,吸光度最大且稳定不变,实验选用 1.0ml。

2.4 显色剂用量 试验表明:0.02%显色剂在 1.5—2.5ml 范围内,吸光度最大且稳定不变,实验选用 2.0ml。

2.5 配合物的稳定性 在选定的实验条件下,显色反应瞬时完成,吸光度迅速达最大值,且在 2h 内基本稳定。

几种试剂加入的先后顺序变化时,对显色反应的灵敏度及

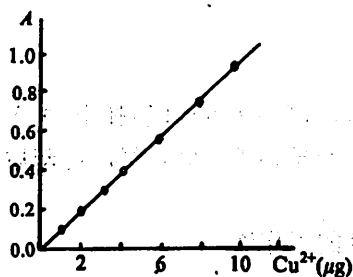


图 3 工作曲线图

Fig. 3 Diagram of working curve

稳定性均无影响。

2.6 工作曲线 按一般实验方法,改变铜的加入量.结果表明: Cu^{2+} 的量在 $0-10\mu\text{g}/25\text{ml}$ 范围内遵守比尔定律(图3),并由工作曲线计算出摩尔吸光系数 ϵ 为 $1.52 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.7 配合物组成 分别应用连续变化法和摩尔比法测得 Cu^{2+} 与显色剂配合比为 $1:4$,即形成 CuR_4 型配合物,结果见图4和图5,图中 $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{R}] = 3.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,摩尔比法中固定显色剂 2.5ml.并由连续变化法求得配合物稳定常数 $K_{\text{B}} = 5 \times 10^{26}$ 。

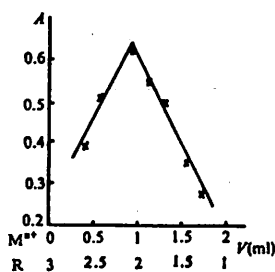


图4 连续变化法

Fig. 4 Continuous variation method

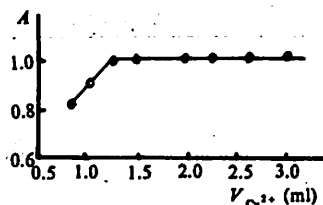


图5 摩尔比法

Fig. 5 Molar ratio method

2.8 共存离子实验 对三十九种共存离子进行试验,结果见表1.由表中可以看出,多数离子不干扰 $5.0\mu\text{gCu}^{2+}$ 的测定,但其中 Ag^+ 、 Be^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Hg^{2+} 、 In^{3+} 、 Nb(V) 、 Ni^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ta(V) 、 Y^{3+} 、 Zn^{2+} 产生干扰.用 DDTC 萃取分离后,5 倍以上的这些离子不干扰 $5\mu\text{g Cu}^{2+}$ 的测定。

表1 测定 $5\mu\text{g Cu}^{2+}$ 时共存离子允许量(以 $5.0\mu\text{g Cu}^{2+}$ 而盲测定误差小于 $\pm 5\%$ 为准)

Table 1 Limited amounts of adverse ions to $5\mu\text{g Cu}^{2+}$ determination

共存离子	Al^{3+}	Au^{3+}	Ca^{2+}	K^+	La^{3+}	Mn^{2+}	Mo(V)	Na^+	NH_4^+	Pb^{2+}	Sn^{2+}	Sr^{2+}
允许量(mg)	0.1	0.005	0.005	10	0.005	0.005	0.005	0.8	0.1	0.05	0.01	0.05
共存离子	Ti(N)	V(V)	Zr(N)	Cl^-	CN^-	CO_3^{2-}	F^-	I^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	
允许量(mg)	0.005	0.05	0.005	0.8	0.1	10	10	5	10	10	10	

3 样品分析

由于显色剂与某些金属离子反应,为分析实际样品中的微量铜,采用了萃取分离来消除干扰离子的影响,操作如下:

在 60ml 分液漏斗中,加入 $3-5\text{ml } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA、等体积的 20% 酒石酸钾钠,分别加入相应标准铜样或 $5-10\text{ml}$ (视铜含量) 水样.加入 1 滴对硝基酚,滴加浓氨水使之恰变黄色.再加入 Na-DDTC 溶液 5ml,摇匀.加入 10ml CHCl_3 萃取 3min,静置分层.有机相转入另一 60ml 分液漏斗后加入 $9\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 10 ml,反萃 3min.静置分层后弃去有机相,水相全部转入 50ml 烧杯中,加热至近干.加入 2ml 浓 HNO_3 ,蒸至近干.用少许水冲洗杯壁并煮沸,冷却后转入 25ml 比色管中.加 0.5% KI 溶液 0.5ml,1 滴 0.1% 对硝基酚,滴加 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 使溶液恰变黄色.然后按一般实验步骤进行操作。

对两个环境标准水样测定结果见表2.由表可见,测定结果与给定标准值符合良好,10 次

(1[#]样)和8次(2[#]样)测定的变异系数分别为1.4%和4.8%。

表2 样品测定结果

Table 2 The results of determinations for water samples

样 品	测得值(ppm)	平均值(ppm)	变异系数	标准值(ppm)
1 [#] (CW0114)	1.24, 1.25, 1.28, 1.23,	1.25	1.4%	1.24±0.04
	1.24, 1.26, 1.23, 1.25,			
	1.26, 1.27			
2 [#] (CW0112)	0.310, 0.300, 0.274	0.297	4.8%	0.300±0.015
	0.308, 0.288, 0.312			
	0.281, 0.302			

参 考 文 献

- [1] 林辉概、赵晨曦、杨桂法, 理化检验(化学分册), 27(1991), No. 2, 82.
- [2] 王秀燕、吴庆生、倪其道, 分析化学, 18(1990), No. 9, 848.
- [3] 朱玉瑞、王秀燕、张保忠、肖晓龙、黄华森, 分析化学, 20(1992), No. 2, 241.
- [4] 魏复盛、江万权、滕恩江、朱玉瑞, *Anal. Lett.*, 23(1990), No. 7, 1181.
- [5] 魏复盛、滕恩江、江万权、朱玉瑞, 上海环境科学, 9(1990), No. 11, 21.

Spectrophotometric Determination of Trace Copper With 4,4'-Bis(phenylazo)diazoaminobenzene

Zhu Yurui Chen Jun Jiang Wanquan Jin Gu

(Department of Applied Chemistry)

Abstract It is reported that 4,4'-bis(phenylazo)diazoaminobenzene forms a dark violet-red complex with copper(II) in the presence of sodium tetraborate and Triton X-100. The molar absorptivity of the complex is $1.52 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 534 nm. The optimum experimental conditions are studied and Beer's law is obeyed for copper at the range of 0—10 $\mu\text{g}/25\text{ml}$. The effect of over 30 is various ions are considered, and the interferences can be eliminated by extraction. The proposed method is used for the determination of trace amounts of copper in water samples with satisfactory results. The coefficients of variation are 1.4% for Sample 1 and 4.8% for Sample 2.

Key words copper, spectrophotometry, 4,4'-Bis(phenylazo)diazoaminobenzene

木纹方向对木材着火性能的影响

王海晖 王清安

(工程热物理系)

摘要 木材内部木纹方向的存在导致了木材物理性质的各向异性,也造成了木材不同方向着火性能的不同。同样外部热源作用下,木材内部木纹方向垂直于作用方向时,着火延迟时间最长;在木纹方向与作用方向呈 $\pi/4$ 夹角时,着火延迟时间最短。这是不同木纹分布下木材导热性能及透气性的差异之间综合作用的结果。尽管如此,木材达到闪火和着火时的表面温度并不随木材内部木纹分布的变化而变化。

关键词 木纹方向角,着火延迟时间,闪火表面温度,着火表面温度

中图法分类号 TK121

1 引言

对于森林火灾和建筑火灾来说,木材作为一种主要可燃物,对火灾的发生及发展具有显著的影响。研究木材着火的规律,对于了解火灾的成因,防止火灾的发生具有重要的意义,同时也为揭示火焰在木材表面蔓延的机理,寻找稳定传播及熄火的条件奠定基础。

关于木材的着火已有许多人做了大量的工作,分别从理论和实验的角度对影响着火性能的若干因素进行了讨论,并建立了多种临界着火的判据^[1,2]。但是,迄今为止,对木材燃烧性能进行探讨时,总是把木材当成各向同性材料,实验结果中数据的离散全部归结于木材本身的物理和化学性质的不均匀性。实际上,木材内部由于木纹方向的存在,不同方向的物理性质有着可忽视的差别^[3],无疑,这种差别对于一块特定形状的木材来说,木纹方向如何分布会显著改变其着火性能。

在具体火场中,各种形状的木材,其内部的木纹方向是随机的,引发木材着火的外部热源的作用方向与木材内部的木纹方向势必存在多种可能的夹角,这对讨论不同木纹分布下木材着火性能的差别有着实际的价值。本文将着眼点集中于木纹方向,运用实验的方法,侧重研究木纹方向如何改变木材的着火性能。

2 实验方法

实验构想是,只让木材某表面受外部热源作用,由此既有利于对着火过程的监测,又便于设置木纹方向与外部热源的作用方向之间的可能夹角。

实验装置见图 1。木材试样选择直径 10mm、长细比为 8 的圆柱形杆,留一端面受外部热源作用,另一端面及侧面裹以保温隔热材料,置于金属试样筒中。为减少外部热源对试样筒外壁的热幅射,对筒外壁作了镀铬处理。试验时,试样的受热面始终保持同样位置。

外部热源的作用方向与木纹方向之间的夹角的变化,通过调整木材内部木纹的分布来实现。定义木材内部木纹方向与其受热面的外法线方向之间的夹角为木纹方向角,记为 θ 。 θ 可以从零变到 $\pi/2$ 。根据需要制作了各种木纹方向角的试样。

外部热源由箱式电阻炉提供,将电阻炉的右壁面作为幅射源,炉内空气作为热环境。通过设定不同的壁温及空气温度以满足所需的热源。

木材试样在热源作用下着火的过程,是通过测量试样受热面的表面及内部(离表面 6mm 处)的温度变化来判断的。为研究外部热源与着火之间的关系,还监测了幅射面温度 T_w 、环境温度 T_∞ 。它们都是由镍铬—镍硅热电偶探测、台式自动平衡记录仪记录的。

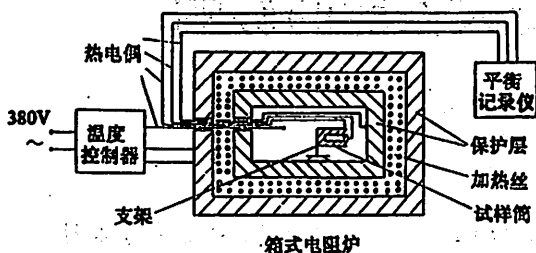


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic drawing of experimental apparatus

3 结果与讨论

3.1 着火过程的温度变化

木材受外部热源作用,内部的物质温度上升,达到一定温度后不稳定的部分发生热分解反应,生成可燃性挥发分,这些挥发分通过木材内部的空隙逸出,或由自身积累的压力挤出木材表面。如果各方面条件合适,挥发分将在表面附近着火,构成木材外部的气相火焰;另外,木材内部的物质(包括热解后的残留物)在外部热源的作用下,也可能被氧化烧红,从而出现无焰燃烧,这就是木材着火的基本过程。

图 2 给出了外部热源作用下木材试样表面及内部温度变化的典型曲线。在外部热源作用下,起初表面温升较快,内部温升较慢。在 A 点前后,表面温升转缓;内部温升则开始加快;经过拐点 B 后表面温升速度又出现加快;经过极值点 C 后表面温度旋即呈下降趋势;一段时间后,内部也有相似的变化,最后表面温度先出现极值点 D,内部温度也跟着出现极值点。

对于木材来说,温度在 150°C 以前主要是水分蒸发。在温度超过 150°C 以后,木材内部物质开始出现热解,随着温度的上升,热解速度逐渐加快。因热解反应需要热量,外面传来的能量相当一部分用于热解反应,木材本身的温度上升变得缓慢。当温度到达 280°C 附近时,热解速度变得相当快,此时,逸出表面的可燃性挥发分已可以在木材外部形成一定的浓度分布,并且该浓度分布已满足其自身的着火条件,因而在表面附近有火焰出现,但由于逸出表面的挥发

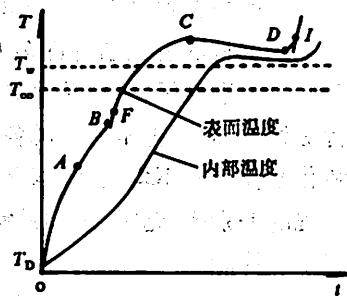


图 2 外部热源作用下试样表面及内部温升曲线

Fig. 2 Typical surface and inner temperature histories of samples during ignition, under the action of external heat source

分的量还比较少,故只有火焰闪动而不能形成稳定的火焰,这种现象称之为闪火^[4]。闪火过程放出的热量导致表面温度变化曲线出现了第一个 d^2T/dt^2 等于零的点。随着温度的继续上升,受热面附近不断出现闪火^[5]。最后,热解产物积累到足够的量,能满足火焰稳定地形成,于是着火出现了,温度曲线急剧上升。

表面温度曲线在 C 和 D 点之间时,曲线是下降的。这是因为温度到达 C 点时,表面温度已超出外部热源设置的壁温 T_w 及环境温度 T_∞ ,木材表面再不能从外部获得热量,相反还要向外界损失热量,因而温度出现高水平状态下的下降。

3.2 闪火和着火时表面温度

对于图2中表面温度的变化曲线,取拐点 B 和极值点 D 过后温升曲线的切线与其临近相离的点的温度分别为闪火温度和着火温度。对若干组东北松试样进行实验时发现,同样外部热源作用下,不同木纹方向角的试样,其闪火的表面温度和着火的表面温度基本一致,只在较小的范围内波动(见图3(a))。改变试样的含水率,或改变外部热源的热通量,着火或闪火时表面温度随 θ 角的变化依然符合这样的规律(见图3(b))、图4(a)和(b))。

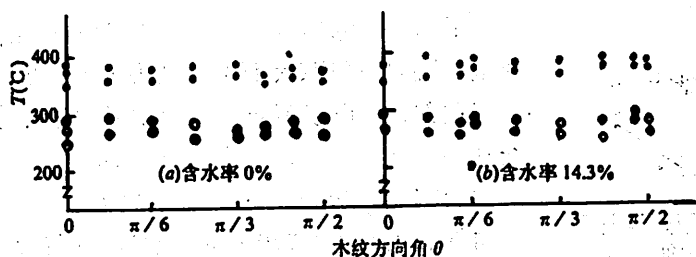


图3 不同木纹方向角试样闪火(o)及着火(•)温度比较 ($T_w=320^\circ\text{C}$, $T_\infty=300^\circ\text{C}$)

Fig. 3 Comparisons of samples' surface temperatures of flash-point (o) and ignition-point (•) among different angles of direction of wood grain

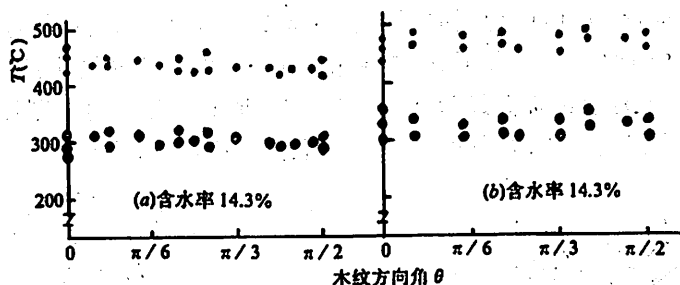


图4 不同木纹方向角试样闪火(o)及着火(•)温度比较

(a) $T_w=390^\circ\text{C}$, $T_\infty=350^\circ\text{C}$; (b) $T_w=440^\circ\text{C}$, $T_\infty=410^\circ\text{C}$

Fig. 4 Comparisons of samples' surface temperatures of flash-point (o) and ignition-point (•) among different angles of direction of wood grain

木材闪火及着火的出现,取决于热解产物在受热面外部形成的浓度分布,而外部浓度的分布则有赖于木材内部热解反应的速度。对于不同木纹方向角的试样来说,尽管物理性质有着一定的差别,但是由于它们都是来自同一树种,化学组分及性质都基本不变,因而控制热解反应的化学动力学参数基本相同,反应速度则完全由温度支配。因此,对于不同木纹方向角的试样来说,达到闪火及着火时的温度应该基本相同。当然,由于不同木纹方向角试样的热物性参

数不同,到达闪火及着火的时间是不一样的。

将图 3(a)和(b)以及图 4(a)及(b)中的结果对比发现,含水率基本不影响木材闪火及着火温度;而外部热源改变时,闪火及着火时的表面温度则发生了相应的变化,这个结果与文献[6]中的结论是一致的。闪火及着火的表面温度并不是木材的特征参量,在建立木材着火的理论模型时,认为着火温度不随外部热源变化是不妥的。

不同木纹分布的木材,其着火性能的差异可以由着火延迟时间来衡量。图 5 中的曲线(1)是对东北松试样进行实验获得的结果。图 5 中外部热源(1) $T_w=350^\circ\text{C}$, $T_\infty=325^\circ\text{C}$; (2) $T_w=390^\circ\text{C}$, $T_\infty=350^\circ\text{C}$; (3) $T_w=440^\circ\text{C}$, $T_\infty=410^\circ\text{C}$,结果表明。方向角为 $\pi/2$ 时,到达着火所用的时间最长;方向角为零时,着火时间比较短;当木纹方向角在 $\pi/4$ 附近时,着火时间最短。改变外部热源,或改变试样的含水率,得到的结果是一致的(见图 4 中的曲线(2)和(3)及图 6)。对其它树种试验得到的结果也是相似的。

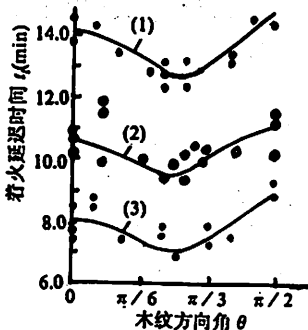


图 5 试样着火延迟时间随木纹方向角的变化曲线

Fig. 5 The curve of ignition delay time versus the angles of direction of wood grain

对于不同方向角的试样来说,其热物理特性及透气性是不一样的,这注定了它们表现出的着火性能是不一样的。图 7 给出了同样热源作用下,不同方向角的东北松试样内部(表面附近)的温度梯度(表面温度减去内部温度除以距离)随时间的变化曲线。由于不同方向角试样的导热系数不同,梯度曲线并不一致。零方向角与 $\pi/4$ 方向角时的导热系数基本接近,均比较大(零方向角导热系数为 $0.221\text{W/m}\cdot^\circ\text{C}$, $\pi/4$ 方向角导热系数为 $0.220\text{W/m}\cdot^\circ\text{C}$),因而初始阶段温度梯度相对较小,局部升温较快。 $\pi/2$ 方向角时导热系数较小(导热系数为 $0.133\text{W/m}\cdot^\circ\text{C}$),初始阶段温度梯度较大,局部升温较缓。另外,从整个过程来看, $\pi/4$ 方向角的梯度曲线与时间轴包围的面积最小, $\pi/2$ 方向角的梯度曲线包围的面积最大。由此可见,方向角为 $\pi/4$ 时的总体导热性能最佳,局部升温速度最快,这对于热解反应速度的提高最为有利;零方向角时总的温升速度则比较慢,热解反应速度的提高不如 $\pi/4$ 方向角的快;方向角为 $\pi/2$ 时,温升速度最慢,最不利于热解产物的生成。

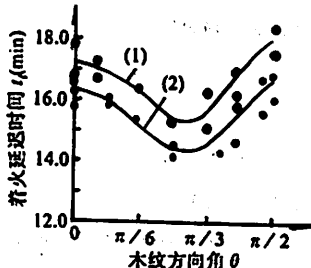


图 6 试样着火延迟时间随木纹方向角的变化曲线
($T_w=320^\circ\text{C}$, $T_\infty=300^\circ\text{C}$)

Fig. 6 The curves of ignition delay time versus the angles of direction of wood grain

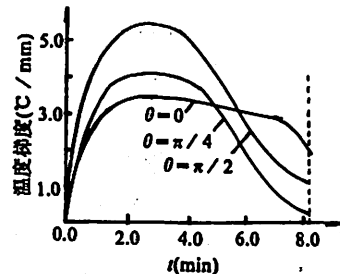


图 7 不同木纹分布试样和温度梯度随时间的变化曲线($T_w=390^\circ\text{C}$, $T_\infty=350^\circ\text{C}$)

Fig. 7 The temperature gradient as a function of time with different angles of direction of wood grain

另外,不同方向角透气性的差异也影响着热解产物的逸出。零方向角的透气性最好[3], $\pi/4$ 方向角的比较接近, $\pi/2$ 方向角的透气性最差(是零方向角的 $1/10$)。零方向角的透气性过

好,挥发分一经生成即逸出表面,并很快扩散到空气中去,不易在受热面附近形成一定的浓度分布,这不利于着火的形成; $\pi/2$ 方向角时,挥发分的逸出比较困难,有时还要靠自身积累的压力挤出,也不利于气相着火;方向角为 $\pi/4$ 时,透气性比较适中,挥发分能以适当的速度平稳逸出,有利于挥发分在受热面附近的积累。所有这些,造成了 $\pi/4$ 方向角的着火延迟时间较短, $\pi/2$ 方向角的着火延迟时间较长。

对实验数据进行处理,可以获得着火延迟时间 t_i 与木纹方向角 θ 之间变化关系

$$t_i \sim \eta^{1/2}(\theta - \pi/4)$$

这里 η 是与树种有关的待定常数,对于东北松 η 为1.144。

4 结束语

木材着火性能的确受木纹方向的影响。主要是由于不同木纹分布的木材,其导热性能及透气性有着相当大的差别。尽管如此,木材受外部热源作用到达闪火和着火时的表面温度却与木纹方向无关,但当外部热源的热通量变化时,闪火温度及着火温度均发生变化。

同样外部热源作用下,着火延迟时间与方向角之间存在稳定的变化规律:方向角为 $\pi/2$ 时着火时间较长,方向角为 $\pi/4$ 时着火时间较短。这些变化均是导热性能和透气性综合作用的结果。

通过探讨导热性能及透气性随方向角变化的规律,并运用有关燃烧理论,从理论上分析木纹方向对着火性能的影响是可能的。

本文工作,得到中国科技大学北京研究生院张人杰副教授的指导,中国科技大学工程热物理系王桂娟老师给予了帮助,在此表示感谢!

参 考 文 献

- [1] Drysdale D, An Introduction to Fire Dynamics, John Wiley & Sons Ltd., 1987, p. 186—222.
- [2] Kanury A M, et al., "Thresholds for spontaneous ignition of organic solids exposed to radiant heating", Combustion and Flame, 1988.
- [3] 成俊卿等, 木材学, 中国林业出版社, 1985年, p556—564.
- [4] 川越邦雄等, 建筑防火教材, 株式会社工业调查会, 东京都, 1980年, p18—21.
- [5] Atreya A et al., "Effect of sample orientation on pitot ignition and flame spread", Proceedings of 1st International Symposium on Fire Safety Science, 1986, p97—109.
- [6] 王海晖、王清安等, 木材着火的实验研究, 中国科学技术大学学报, 21(1991), No. 1, 118—123.

Influence of Grain Direction on Ignition Behavior of Wood

Wang Haihui Wang Qingan

(Department of Engineering Thermophysics)

Abstract The existence of grain leads to that anisotropic physical properties of wood, and results in different ignition behaviors in different directions. Under the action of a same heat source, when the direction of grain is perpendicular to the direction of the action, the ignition delay time is the longest. When their included angle is $\pi/4$, the ignition delay time is the shortest. These are the results of the comprehensive effect of the differences of heat conductivity and permeability of wood with different grain distributions. In spite of this, when a certain wood reaches flame-flash or ignition, the temperature of the surface does not vary with the change of grain distribution.

Key words angle of grain direction, ignition delay time, temperature of surface at ignition, temperature of surface at flame-flash

摘 要

- [1] Drysdale D.A. Introduction to Fire Dynamics, John Wiley & Sons Ltd, 1987, p. 186-222.
- [2] Knapik A. et al., "Influence of grain direction on ignition of wood exposed to radiant heating", Combustion and Flame, 1988, 71, 201-204.
- [3] 王德安等, 木材燃烧学, 中国林业出版社, 1982, p. 102-104.
- [4] 王德安等, 木材燃烧学, 中国林业出版社, 1982, p. 102-104.
- [5] 王德安等, 木材燃烧学, 中国林业出版社, 1982, p. 102-104.
- [6] 王德安等, 木材燃烧学, 中国林业出版社, 1982, p. 102-104.
- [7] 王德安等, 木材燃烧学, 中国林业出版社, 1982, p. 102-104.
- [8] 王德安等, 木材燃烧学, 中国林业出版社, 1982, p. 102-104.
- [9] 王德安等, 木材燃烧学, 中国林业出版社, 1982, p. 102-104.
- [10] 王德安等, 木材燃烧学, 中国林业出版社, 1982, p. 102-104.

Ag- β'' -Al₂O₃ 分解电压和电解过程 中电学行为的研究*

杨建华 杨萍华 孟广耀

(材料科学与工程系)

摘要 本文测定了 Ag- β'' -Al₂O₃ 材料在 18℃ 时的分解电压. 以交流复阻抗谱技术研究了不同电分解时间试样的电学性能. 实验结果发现晶粒电导率、晶界电导率均随电解时间而增大.

关键词 Ag- β'' -Al₂O₃, 分解电压, 电导率

中图法分类号 O646.51

1 引言

钠铝酸盐的两种变体 Na- β -Al₂O₃ 和 Na- β'' -Al₂O₃ 是一类优良的钠离子导体, 其中 β'' -Al₂O₃ 具有较高的离子导电性. 因其作为固体电解质隔膜材料在 Na-S 电池中有重要使用价值, 近年来对它的研究十分活跃^[1-2]. Na- β'' -Al₂O₃ 在一些金属熔盐中(如 Ag、K、Rb、Ca 等)可直接通过离子交换获得相应金属离子的 β'' -Al₂O₃^[1,2], 但有些离子的 β'' -Al₂O₃ 则不能用直接交换反应来制取, 而是先通过 Ag 离子置换 Na- β'' -Al₂O₃ 中的 Na⁺, 再由其它离子置换 Ag⁺ 得到^[4]. Ag- β'' -Al₂O₃ 作为 Ag 固体电解质已在构成全固态 SO₂ 电化学气体传感器中获得应用^[5], 因而这一快离子导体材料的研究亦受到人们的广泛重视. 研究表明, 该化合物有良好的热稳定性和化学稳定性^[5]. 在外电场作用下的电稳定性研究尚未见报道. 本文测定了 Ag- β'' -Al₂O₃ 的分解电压, 并考察了电导率和微结构参数的相应变化, 对其电稳定性进行了评价.

2 实验部分

将 Na- β'' -Al₂O₃ (化学组成: 质量含量为 9.28% 的 Na₂O、0.68% 的 Li₂O 稳定剂, 余量为 Al₂O₃; 含有微量 Si、Ca、Mg、K 杂质) 置于石英坩埚中, 加入适量分析纯 AgNO₃, 在 320℃ 熔融, 进行离子交换, 30h 后取出样品, 经清洗、烘干, 得到纯的 Ag- β'' -Al₂O₃^[6].

在试样一个表面涂高温银浆 850℃ 烧成银电极, 在试样另一个表面涂铂浆 900℃ 烧成多孔铂电极, 构成如下电池:



将 Ag 电极与直流电源的正极相接,在室温(18℃)下进行充电极化,测定 $V-I$ 曲线,电压和电流以 TR6840 数字电表测定。

用 Genrad 1689 精密 RLC 电桥交流复阻抗谱微机自动测量系统测定了试样的电阻和电容值,频率范围为 12Hz—10⁵Hz,温度范围为 400—650K,试样尺寸为 $\phi 13.7 \times 1.76$ mm。

3 结果与讨论

图 1 所示是 $\text{Ag}|\text{Ag}-\beta'-\text{Al}_2\text{O}_3|\text{Pt, air}$ 电池 18℃ 时典型的充电极化 $V-I$ 曲线。由图可见,随着外加电压的增大,电流值缓慢地线性增大,这是在微小的超电压下, $\text{Ag}-\beta'-\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料中的电子电导和少量残余离子流引起的。外加电压达到某一数值时,电流偏离于线性变化,以更大的斜率上升,曲线 A 为第一次充电极化曲线,由此求得分解电压为 0.470V,高于这一电压时,电解质材料发生电解,其反应为

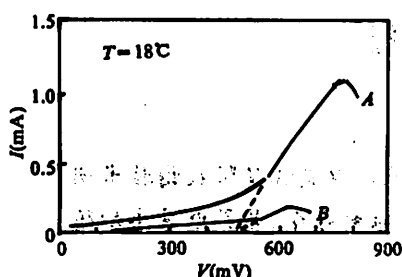


图 1 $\text{Ag}|\text{Ag}-\beta'-\text{Al}_2\text{O}_3|\text{Pt, air}$ 电池在充电极化下的 $V-I$ 曲线

Fig. 1 $V-I$ curves of $\text{Ag}|\text{Ag}-\beta'-\text{Al}_2\text{O}_3|\text{Pt, air}$

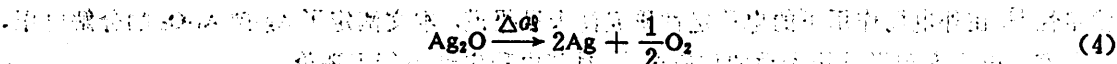
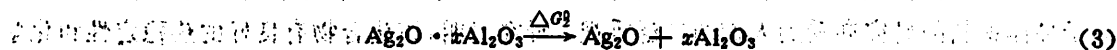
(Pt) cell by polarization

其中 ΔG_1^0 为反应(1)的标准自由能,与电池电动势 E^0 的关系为

$$\Delta G_1^0 = -nFE^0 = -2FE^0 \quad (2)$$

由图 1 可见,当极化电压进一步提高时,电流值反而下降,这是由于 $\text{Ag}-\beta'-\text{Al}_2\text{O}_3$ 分解形成的氧化物绝缘层使得电阻率升高所致。这一电分解过程显然是不可逆过程,经第一次充电极化后的试样,再次降低电压测量得到曲线 B,电流值相应地较前下降,意味着超电压变小,二次分解电压几乎不变。由于分解形成绝缘层的加剧,电流值转而下降的电压值则下降了上百毫伏。

分解反应(1)可解释为下面 2 个反应的加合:



ΔG_2^0 、 ΔG_3^0 分别为 2 个反应的标准反应自由能。显然

$$\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 \quad (5)$$

而极化电压(V)与相应电池反应的电动势(E)的关系为

$$V = E + \eta \quad (6)$$

其中 η 为超电压,其数值与电极极化电压有关。因此分解电压 V_d 总是大于标准状况下的电动势(E^0)。由于一般超电压数值不大,若忽略不计,则可粗略地按式(2),由分解电压估算反应(1)的标准自由能:

$$\Delta G_1^0 \cong -2FV_d = 90.71 \text{ kJ/mol}$$

已知 $\Delta G_3^0 = 10.82 \text{ kJ/mol}$ [5] (此为 25℃ 的值, 18℃ 时应稍低于此值), 由此可以估算反应(3)的标准自由能 $\Delta G_2^0 \cong 79.89 \text{ kJ/mol}$ 。迄今 $\text{Ag}-\beta'-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的分解电压和有关反应的自由能数值尚未见文献报道。

分解电压是电解质材料电稳定性的量度. 对于 Ag-β'-Al₂O₃ 来说, 所加的极化电压高于 0.47V 时就会引起材料的分解, 生成 O₂ 并析出 Ag, 从而改变材料的微结构和电导率. 图 2 所示是试样在外加极化电压为 1V, 经不同时间电解后, 在 350℃ 时的典型交流复阻抗谱图. 由图中圆弧在实轴(Z 轴)上的两个交点分别得到总电阻(R₀)和晶粒电阻(R_g), 以及由二者之差得到晶界电阻(R_{gb}); 此外, 可由关系式 $\omega C_{gb} R_{gb} = 1$ 求出晶界电容 C_{gb} 的数值, ω 为圆弧顶端的频率

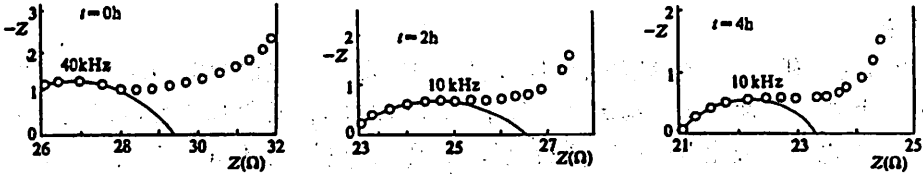


图 2 经不同时间电解后 Ag-β'-Al₂O₃ 的典型交流复阻抗谱图

Fig. 2 Complex impedance plots for Ag|Ag-β'-Al₂O₃|Pt during electrolysis

值, 由表 1 的数据可见, 随着电解时间(t)的增长, 晶粒电导(σ_g)和晶界电导(σ_{gb})都有所增大, 但晶界电导增大的更快, 晶界电容也随之增大, 这显然是由于 σ_{gb} 增大而降低了介电常数的缘故.

表 1 经不同电解时间后 Ag-β'-Al₂O₃ 和电阻、电容及电导率值

Table 1 The resistance, capacitance and conductivity for Ag|Ag-β'-Al₂O₃|Pt during the electrolysis

t	R ₀	R _g	R _{gb}	C _{gb}	σ _g	σ _g	σ _{gb}
(h)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(μF)	(Ω ⁻¹ · cm ⁻¹)	(Ω ⁻¹ · cm ⁻¹)	(Ω ⁻¹ · cm ⁻¹)
0	29.44	24.1	5.34	0.75	4.04 × 10 ⁻³	4.94 × 10 ⁻³	2.23 × 10 ⁻²
2	26.52	22.70	3.82	4.20	4.49 × 10 ⁻³	5.24 × 10 ⁻³	3.12 × 10 ⁻²
4	23.30	21.00	2.30	6.70	5.11 × 10 ⁻³	5.64 × 10 ⁻³	5.17 × 10 ⁻²

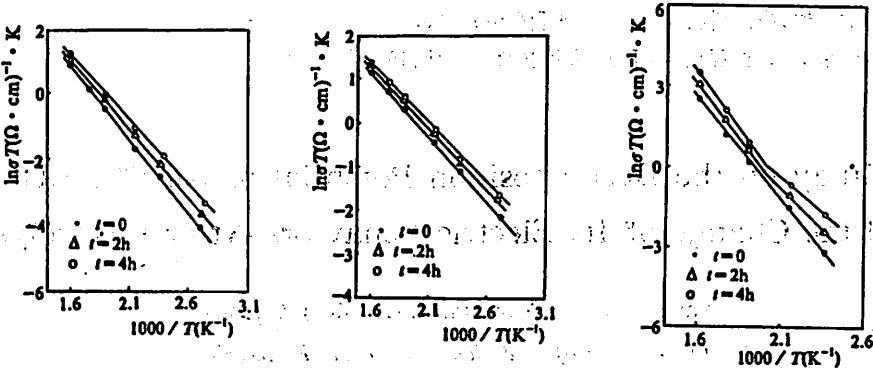


图 3 Ag|Ag-β'-Al₂O₃|Pt 电解过程 σ_b, σ_g 与 σ_{gb} 与 T 的关系

Fig. 3 Temperature dependence of bulk conductivity, grain conductivity and grain boundary conductivity for Ag|Ag-β'-Al₂O₃|Pt during the electrolysis

图 3 是不同电解时间试样 σ_b, σ_g 和 σ_{gb} 随温度的变化关系. 在测温温度范围内 (400—650K), σ_g 随 t 增长而增大, 但曲线斜率基本不变即电导活化能不变 (约为 26.82kJ/mol), 也就是说电导机制未发生变化, 仍为单一的 Ag 离子导电. 然而, σ_{gb} 则不同, 随着 t 的增长, 电导曲线在低温段发生偏折, 其表现活化能变小, t=0 时为 66.05kJ/mol, t=4h 时为 48.58kJ/mol, 可以设想这是由于电分解过程中形成的金属 Ag 沉积于晶界使晶界的电子电导显著增加, 从而

由基本上的单一离子导电变为混合导电,而电子电导的活化能低,对低温段的电导率有更大的贡献. 电极化使得 $\text{Ag}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒内的离子电导显著提高的现象与材料电分解可能形成非电导性氧化物的预测相矛盾. 一个可能的解释就是在融盐离子交换时,晶界上积聚了少量的 Na^+ 和 Ag^+ ,在电极过程中的强电场使得部分离子进入晶粒,增大了电荷离子的浓度,从而提高了电导率但并不改变其导电机制.

4 结论

以充电极化法研究 $\text{Ag}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料的电稳定性,测定其室温(18°C)时的分解电压约为 0.470V,可见其热稳定性和化学稳定性均优于 $\text{Na}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$,但其电稳定性电压范围远低于后者. 以高于分解电压的极化电压(1V)进行电解,发现其总电导、晶粒电导和晶界电导均随时间增长而增大,晶界电容也相应增大. 由于融盐离子交换过程中积聚于晶界上的 Ag^+ 和少量 Na^+ 在极化电场作用下进入晶粒,使荷电离子浓度增大,晶粒电导增大,但其电导活化能不变(约为 26.82kJ/mol);晶界上的 Ag 沉积使得电子电导增大,并导致电导率曲线在低温段偏离直线,电导活化能减小(约 48.58kJ/mol).

中国科学院上海硅酸盐所陈昆刚老师为本实验提供了 $\text{Na}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$,特致谢意.

参 考 文 献

- [1] Breiter M W *et al.*, *Solid State Ionics*, 9 & 10 (1983), 227.
- [2] Tan A *et al.*, *Solid State Ionics*, 21(1986)67-72.
- [3] Lin Zu-xiang, *Proceeding of the 2nd Asian Conference on Solid State Zonics*, Beijing, October, 1990. p107.
- [4] 王昌贵,科技译丛,10(1982),55.
- [5] 孟广耀、沈国庆等,传感技术学报,2(1989),No. 2, 18.
- [6] 沈国庆,孟广耀,中国科技大学学报,增刊(1987),65.
- [7] 傅献彩,陈瑞华编,物理化学,下册,人民教育出版社,1982年,p123.

Study on the Decomposition Potential of $\text{Ag}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ and the Change of Its Electric Behaviors After Electrolysis

Yang Jianhua Yang Pinghua Meng Guangyao

(Department of Materials Science and Engineering)

Abstract Decomposition potential of $\text{Ag}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ is measured by means of the $V-I$ curve method, to be 0.470 V at room temperature(18°C). The electric behaviors of the specimens undergoing electrolysis at different times are studied with AC impedance spectroscopy technique. It is found that both grain and grain boundary conductivities (as well as grain boundary capacitance) increase with electrolysis duration. The former is attributed to the incorporation of Ag/Na ions from grain boundary into grains and the latter is due to electric deposition of Ag on grain boundary.

Key words $\text{Ag}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, decomposition potential, conductivity

《中国科学技术大学学报》首批入选 CSTA 数据库(英文版)

由国家科委牵头组织,国家科委信息司和国际合作司、中宣部出版局、新闻出版署期刊司、国家教委科技司、中国科学院出版委、中国科协学会部及中国科技信息所、中国科学院科学数据库中心、北京图书馆、清华大学图书馆、中国科学院文献情报中心及中科院部分研究所、科学出版社等 26 个单位负责人和技术专家,自 1992 年 11 月起多次在北京开会,决定建立《中国科学技术期刊文摘数据库(英文版)》(Chinese Scientific and Technical Periodical Abstracts,简称 CSTA),并成立 CSTA 工程建设理事会。

CSTA 数据库是国家级的外向型科技期刊文献数据库。在以经济建设为中心和加快改革开放步伐的新形势下,建立 CSTA 数据库对于加速我国科学技术信息在国际范围内的传播和利用是十分必要的。它必将有力地促进我国科技期刊的规范化、标准化和国际化,对科技期刊的编辑加工和信息加工走向现代化和一体化也将产生积极、深远的影响。

CSTA 数据库收录期刊的重点范围为具有中国标准刊号(ISSN/CN)的中国科学院学报、中国科协学报、中国大学自然科学学报和各自然科学的核心期刊,第一期工程收录其中 1200 种,并优先选择具有英文文摘、题录以及可以直接提供软盘数据的科技期刊入库。数据库争取在一二年内,使其磁带版进入国际联机检索网络系统,光盘版也将尽快投入市场。

经 CSTA 数据库工程建设理事会审查通过,《中国科学技术大学学报》,已经入选 CSTA 数据库首批收录的刊源名单。

(学报编辑部)

中国科学技术大学学报

第 23 卷

1993 年

总 目 录

前言	谷超豪
矩阵 Sato 理论的评注	李翊神 (1)
Darboux 变换的可逆性、可换性和周期性	谷超豪 (9)
Dirac 表象理论新观	范洪义 (15)
具有量子群对称性的 XXZ 模型	侯伯元 (25)
具有 δ 函数势的 Schrödinger 方程的解和广义函数的乘积	赵保恒 (27)
非线性光学的量子效应	郭光灿 (31)
Davey-Stewartson 1 气体的热力学	阎沐霖 胡 忠 赵保恒 (38)
等离子体中准周期混沌的实验观察	丁卫星 黄 巍 余红权 林毅君 俞昌旋 (43)
一个大尺度和非线性积分方程的数值解法	丁亦兵 屈一至 王垂林 戴元本 黄朝商 (48)
关于量子普适包络代数变形振子表示的若干讨论	井思聪 (55)
电磁模式与约瑟夫森结的量子运动	陈永聪 (64)
一个生理自调节过程的动力学模型研究	张先蔚 (72)
混沌吸引子的普适转变	汪秉宏 (79)
Zamolodchikov 的四面体方程的无参数解	郑庆荣 章德海 (86)
混沌动力学和湍流的统计理论	钱 俭 (91)
量子变形 KdV 方程的 Q 形变 Gelfand-Dikii 势	章德海 (97)
作为 Bäcklund 变换周期固定点的可积系统	程 艺 (102)
Darboux 变换的周期固定点导出的有限维可积的 Hamilton 系统	曾云波 (110)
C^{∞} 中双全纯映照与 H^{∞} 的弱星序列生成子	刘太顺 (117)
$\text{Ln}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 催化剂上氧的 TPD 谱特性	彭 坚 林培琰 伏义路 (123)
拮抗肌对的 SEMG 频率参数再研究	周炳和 章劲松 刘年宝 刘 萍 卢 蓉 倪小敏 杨洪宁 (127)

- 基于 Hopfield 神经网络模型的通道布线算法 王东生 李 芳 庄镇泉(136)
- 基于知识和模糊决策的连续语音的约束匹配 张劲松 戴蓓倩(145)
- 10kA 半个衰减正弦波球隙放电成形过程研究 王相葵 裴元吉(151)
- 加权熵公理构成证明的新方法 姜 丹(159)
- 取代苯基重氮盐-冠醚络合物的成键作用 孙祥玉 赵瑶兴(169)
- 论 Чераев 条件 强元荣(175)
- 具奇性的强退化椭圆型方程 Dirichlet 问题无穷多个 W_2^1 解 陈祖堉 钱椿林(245)
- 均匀分布族 $U(0, c0)$ 中的经验 Bayes 检验 高集体(250)
- 多孔硅光致发光的时间效应 李清山 方容川(258)
- CERN 的 LEP e^+e^- 对撞机的 $l^+l^- \gamma\gamma$ 事件中的轻子激发态 阎沐霖(262)
- Me_2FeLi_2 和 α, β -炔基酮加成反应的研究 李伟昶 T. Kauffmann(267)
- 微斜长石中 Al 和 Si 的有序-无序及其对寄主岩石冷却历史的指示 ... 杨学明 张培善(270)
- 具有过阻尼特性系统的模型算法控制改进算法 李嗣福(278)
- 一种多功能的电化学检测器 吴守国 陈 寿(284)
- 类数为 1 的实二次域的 ζ -函数 陆洪文 张明尧(369)
- 二维正态分布矩形区域概率质量的局部单调性 胡太忠(375)
- 煤层瓦斯运动的非线性模型研究 王树禾(382)
- 矩形域上 Bernstein-Bezier 多项式的正性和凸性条件 丁友东 冯玉瑜(391)
- 一类非线性输入-输出映射的稳定性及 Volterra 级数映射的近似
..... 杨孝先 殷保群 吕碧湖(398)
- 多普勒致冷与偏振梯度致冷的关系 卞宝祥 郭光灿(404)
- 跳跃电导的一种逾渗模型 辛厚文 廖结楼(410)
- $CuO-La_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ 上 CO 和 NO 吸附的红外光谱研究 田扬超 伏羲路 林培琅(414)
- 计算多个费曼图的不变振幅平方的 Mathematica 软件
..... 孙腊珍 李永华 马文淦(421)
- 含水黑云母和角闪石中的氩扩散实验研究
..... 陈道公 贾命命 李彬贤 陆全明 谢鸿森 侯 渭(424)
- 链结构对聚偏氟乙烯介电性质的影响 张兴元 古川猛夫(431)
- 亚异丙基 D-核糖及其衍生物的合成和聚合反应
..... 吴承佩 李弘炜 潘才元 瓜生敏之(436)
- Ar^+ 离子注入对 Ge/GaAs(100) 异质结能带偏离影响的 XPS 研究
..... 徐世红 刘先明 朱警生 麻茂生 张裕恒 徐彭寿 许振嘉(442)
- 具有四值离散态的复合神经网络及电路实现

..... 吴耿锋 王宝翰 周佩玲 彭 虎 岳 刚 庄镇泉(447)	
关节水平的“共驱动”研究..... 卢 蓉 周炳和 倪小敏 刘 萍 杨洪宁 钱晓进(453)	

研究简报

单位球面低维子流形的 Pinching 定理..... 陈 帅(183)	
关于 Segal 的 Ingham 求和法的猜想..... 李云峰(188)	
固体粉末的分形几何体尖端烧结模型..... 赵 军 章 绚 范崇正(192)	
模态分析的应力方法..... 张成华 陈 笃(201)	
宇宙 γ 射线大气簇射切仑科夫光波阵面的形状..... 程纯杰(208)	
中国东部温泉水和井水的氢氧同位素的初步研究..... 王兆荣(213)	
粤东大北山火山岩和花岗岩的特征及其成因..... 倪守斌 满发胜 黎 彤(218)	
b 值变化的研究 陈金波 黄培华(223)	
稀土元素钇对发育过程中大白鼠视网膜电图和视皮层诱发电位的影响 阮迪云 胡艳芳 汤立新 李凡庆(229)	
仪器法测定 Si-全甲基环硅氮烷的研究 杜定准 柯玉萍(234)	
$R_2Co_{7-x}Fe_xB_3$ 化合物的结构与磁性研究 熊曾水 孙天富 熊永红等(289)	
掺 Nd^{3+} 光纤环形激光器及其对激光陀螺的可能应用 明 海 刘 宇 戴特辉等(294)	
载流子表观扩散长度与偏置光强关系的计算机模拟 ——a-Si:H 表面光生电压(SPV)实验的若干分析 林鸿生(299)	
氯在 Cu(100)面上的吸附及其对氧共吸附的影响的电子能谱研究 方文秀 陈喋喋 庄叔贤等(304)	
发汗冷却系统的第二类 Volterra 型积分方程组及其数值解 杨兆吉 徐燕侯 杨学实(310)	
静止介质中激波动力学的差分方法..... 尹协振 杨慧菁(318)	
GFAAS 法测定岩石中铅时消除基体干扰的方法选择 李彬贤 张 翼 张晓鸣(325)	
✓ 长江中下游梅雨期热量和水汽收支研究..... 汪钟兴 刘金良(329)	
借 5-Br-PADAP 螯合物和反相液相色谱测定钒和镍 张孝松 林长山 王英范(334)	
基元可逆反应亲合势衰减常数 A 的讨论 王文荣(340)	
光导光度吸光度表达式的简化与应用..... 刘 卫 陆明刚 刘占军等(343)	
一个高速分布式的数据采集系统结构..... 吴耿锋(348)	
摄像机模型及其参数计算..... 程义民 郭 立 王 敏(353)	
4-氯苯酮的简便合成方法..... 李前荣 张国赏 周庆隆(359)	

熔态急冷合金准晶 I 相的形成	王元生	吴自勤(362)
线型模型中几个有偏估计的改进	严利清	(460)
一个求实对称矩阵的全部特征值及特征向量的新方法	李百浩	蒋长锦(465)
Jacobi 实点形式的一个注记	李云峰	(470)
复合天然裂缝性储藏的压力动态研究	欧阳良彪	(475)
用自适应滤波校正 ICP-AES 中的光谱背景干扰	沈兰荪	骆亚林(481)
一种多变量系统鲁棒稳定性分析方法	庞国仲	(485)
Sm-PMBP 配合物红外和拉曼光谱的研究及其螯合环结构的计算	刘清亮	李 辉(489)
4,4'-双苯偶氮基重氮氨基苯与铜的显色反应	朱玉瑞	陈 峻 江万权 金 谷(493)
木纹方向对木材着火性能的影响	王海晖	王清安(497)
Ag- β - Al_2O_3 分解电压和电解过程中电学行为的研究	杨建华	杨萍华 孟广耀(503)

教学改革

天体物理研究生教学改革	天体物理中心	(241)
-------------------	--------	-------

JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Vol. 23 1993

CONTENTS

Preface	Gu Chaohao
Remarks on the Matrix Sato Theory	Li Yishen (1)
On the Invertibility, Permutability and Periodicity of Darboux Transformation	Gu Chaohao (9)
New Outlook on Dirac's Representation Theory	Fan Hongyi (15)
XXZ Model With the Symmetry of Quantum Group	Hou Boyuan (20)
Solution of the Schrödinger Equation With δ' -Function Potential and Product of Distributions	Zhao Baoheng (27)
Quantum Effects in Nonlinear Optics	Guo Guangcan (31)
Thermodynamics for Davey-Stewartson 1 Gas	Yan Mulin, Hu Zhong, Zhao Baoheng (38)
Observation of Quasiperiodic Chao in Plasma	Ding Weixing, Huang Wei, She Hongquan, Lin Yijun, Yu Changxuan (43)
On the Numerical Method for a Large Scale and Weak Nonlinear Integral Equation	Ding Yibing, Qu Yizhi, Wang Chuilin, Dai Yuanben, Huang Chaoshang (48)
Some Remarks on the Deformed Oscillator Representation of the Quantum Universal Enveloping Algebra	Jing Sicong (55)
Quantum Dynamics in Josephson Junctions Coupled With Electro-Magnetic Modes	Chen Yongcong (64)
Research of Dynamical Model for a Physiological Process	Zhang Xianwei (72)
Universal Transition of Chaotic Attractors	Wang Binghong (79)
Solutions of Zamolodchikov's Tetrahedral Equation Without Spectral Parameters	Zheng Qingrong, Zhang Dehai (86)
Chaotic Dynamics and Statistical Theory of Turbulence	Qian Jian (91)
Q -Deformed Gelfand-Dikii Potentials of Quantum Deformation KdV Equation	Zhang Dehai (97)
Integrable Systems as the Periodic Fixed Point of the Backlund Transformation	Cheng Yi (102)

- Finite-Dimensional Integrable Hamiltonian Systems Obtained From Periodic Fixed Points
of Darboux Transformation Zeng Yunbo(110)
- Biholomorphic Mappings in C^* and Weak-Star Sequence Generators of H^∞ Liu Taishun(117)
- Characteristics of TPD Spectra of $Ln_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ Catalysts
..... Peng Jian, Lin Peigang, Fu Yulu(123)
- Further Study on SEMG Frequency Parameters of Antagonist Pair
..... Zhou Binghe, Zhang Jinsong, Liu Nianbao,
Liu Ping, Lu Rong, Ni Xiaomin, Yang Hongning(127)
- A New Algorithm for Channel Routing Based on Hopfield Neural Model
..... Wang Dongsheng, Li Fang, Zhuang Zhenquan(136)
- Constrained Matching for Continuous Speech Recognition Based on Knowledge and Fuzzy
Strategy Zhang Jinsong, Dai Beigian(145)
- Study on the Formation of 10kA Half Sinewave Current Pulse With Attenuation to Fire
Spark-Gap Switch Wang Xianqi, Pei Yuanji(151)
- A New Method to Prove Axiom Structure of Weighted Entropy Jiang Dan(159)
- The Bonding Action in Complexes of Substituted Phenyldiazonium Salts With Crown Ether
..... Sun Xiangyu, Zhao Yaoxing(169)
- Infinitely Many $W_1^{1,p}$ -Solutions to the Dirichlet Problem of Strongly Degenerate Elliptic
Equations With Singularity Chen Zuchi, Qian Chunlin(245)
- Empirical Bayes Test for the Uniform Families $U(\theta, c\theta)$ Gao Jili(250)
- Time Effect on Photoluminescence in Porous Silicon Li Qingshan, Fang Rongchuan(258)
- Excited Leptons in $l^+l^- \gamma \gamma$ Events at the CERN e^+e^- Collider LEP Yan Mu-Lin(262)
- Study on the Additive Reaction of Me_4FeLi_2 to α, β -Acetylenic Ketone
..... Li Weichang, T. Kauffmann(267)
- The Order-Disorder of Al and Si in Microclines and Its Implication for the Cooling History
of the Host Rocks Yang Xueming, Zhang Peishan(270)
- Improvement Algorithms of Model Predictive Control for Systems With Over Damping
Characteristic Li Sifu(278)
- A Versatile Electrochemical Detector Wu Shouguo, Chen Shou(284)
- On the Zeta Function of the Real Quadratic Fields With Class Number One
..... Lu Hongwen, Zhang Mingyao(369)
- Local Monotonicity of Probabilities of Rectangular Regions Under Bivariate Normal Distributions
..... Hu Taizhong(375)
- Study Nonlinear Model for Movement of Gas in Coal Seams Wang Shuhe(382)
- Positivity and Convexity Conditions for Bernstein-Bezier Polynomials Over Rectangles
..... Ding Yundong, Feng Yuyu(391)
- Stability and Approximation of Volterra Series Map for a Class of Non-Linear Input-Output Maps
..... Yang Xiaozian, Yin Baoqun, Lü Bihu(398)

Relationship Between Doppler Cooling and Polarization Gradient Cooling

..... *Bian Baiziang, Guo Guangcan*(404)

A Percolation Model About Hopping Conducting

Xin Houwen, Liao Jielon(410)An Infrared Spectroscopic Study on CO and NO Adsorption on $\text{CuO-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ *Tian Yangchao, Fu Yilu, Lin Peiyan*(414)

A Mathematica Program for Calculating Multiple Feynman Diagrams With Invariable Squared

Amplitudes *Sun Lazhen, Ji Yonghua, Ma Wengan*(421)

Ar Diffusion Experiment for Water-Containing Biotite and Amphibole

..... *Chen Daogong, Jia Mingming, Li Binxian, Lu Quanming, Xie Hongsen, Hou Wei*(424)

Effect of Chain Structure on the Dielectric Properties of Poly(vinylidene fluoride)

..... *Zhang Xingyuan, Takeo Furukawa*(431)

Synthesis and Polymerization of 2,3-O-Isopropylidene-D-Ribose and Its Derivatives

..... *Wu Chengpei, Li Hongwei, Pan Caiyuan, Toshiyuki Uryu*(436)An XPS Study on the Effect of Ar^+ Implanting on Ge/GaAs(100) Heterojunction Band Offsets..... *Xu Shihong, Liu Xiangming, Zhu Jingsheng, Ma Maosheng,*
Zhang Yuheng, Xu Penshou, Xu Zhenjia(442)

Complex Neural Network With Four Discrete Values and Its Hardware Implementation

..... *Wu Gengfeng, Wang Baohan, Zhou Peiling, Pen Hu, Yue Gang, Zhuang Zhenquan*(447)

Research of "Common Drive" at Joint Level

..... *Lu Rong, Zhou Binghe, Ni Xiaomin, Liu Ping, Yang Hongning, Qian Xiaojin*(453)

Research Notes

A Pinching Theorem for Lower Dimensional Submanifolds of Unit Sphere

Chen Qing(183)

On Segal's Conjecture on Ingham's Summability Method

Li Yunfeng(188)

The Pointed End Sintering Model for a Fractal Geometry Model of Powder Compact

..... *Zhao Jun, Zhang Xuan, Fan Chongzheng*(192)

A Stress Approach for Vibration Mode Analysis

Zhang Chenghua, Chen Du(201)

The Shape of Cerenkov Light Front Wave on the Ground About Cosmic Gamma Ray

Air Shower *Cheng Chunjie*(208)

Study on Isotope Hydrogen and Oxygen of Hot Spring Water and Well Water in the East

of China *Wang Zhaorong*(213)

On the Origin of Volcanic Rocks and Granite in the Eastern Part of Guangdong Province

..... *Ni Shoubin, Man Fasheng, Li Tong*(218)Study on the Variation of the b -Value*Chen Jinbo, Huang Peihua*(223)

Effect of Rare Earth Element Yttrium on ERG and EVP in Developing Rats

..... *Ruan Diyun, Hu Yanfang, Tang Lixin, Li Fangqing*(229)

Study on Determining Si-Permethyldichlorosilazane by Instrumental Methods

- *Du Dingzhun, Ke Yuping*(234)
- Structure and Magnetic Properties of $R_2Co_{7-x}Fe_xB_3$ Compounds
..... *Xiong Caoshui, Sun Tianfu, Xiong Yonghong et al.* (289)
- Nd^{3+} -Doped Fiber Ring Laser and Its Possible Application for Laser Gyroscope
..... *Ming Hai, Liu Yu, Dai Tehui et al.* (294)
- The Computer Simulation for Intensity Dependence of Apparent Diffusion Length—Analysis
of Surface Photovoltage (SPV) Experiments in a-Si:H *Lin Hongsheng*(299)
- The Study of Chlorine Adsorption on Copper (100) and Its Effect on Coadsorbed Oxygen by
Electron Spectroscopy *Fang Wenzhu, Chen Rongrong, Zhuang Shuzian, et al.* (304)
- The Second-type Volterra Integral Equations of Transpiration Cooling System and Its Numerical
Solution *Yang Zhaoji, Xu Yanhou, Yang Xueshi*(310)
- A Differential Method of Geometrical Shock Dynamics in Quiescent Media
..... *Yin Xiezheng, Yang Huijing*(318)
- Selection of Ways to Reducing Matrix Interference in the Determination of Pb in Rocks
by GFAAS *Li Binxian, Zhang Xun, Zhang Xiaoming*(325)
- The Budget of Heat and Moisture During Mei-Yu Over the Middle and Lower Valley of the
Yangtze River *Wang Zhongxing, Liu Jingliang*(329)
- Determination of Vanadium and Nickel by Reversed-phase Liquid Chromatography of Their
5-Br-PADAP Complexes *Zhang Xiaosong, Lin Changshan, Wang Yingfan*(334)
- Discussion on Constants A , of Chemical Affinity Decay of Elementary Reversible Reactions
..... *Wang Wenrong*(340)
- Simplification and Application of Expression of Absorbance for the Optical Waveguide
Photometry *Liu Wei, Lu Minggang, Liu Zhanjun et al.* (343)
- A Fast Structure for Distributed Data Acquisition System *Wu Gengfeng*(348)
- The Model of Camera and Calculation of It's Parameters
..... *Cheng Yimin, Guo Li, Wang Min*(353)
- A Convenient Method for the Synthesis of *p*-Chlorobenzophenone
..... *Li Qianrong, Zhang Guoshang, Zhou Qinglong*(358)
- Formation of Quasicrystalline I-Phase in Rapidly Quenched Alloys
..... *Wang Yuansheng, Wu Ziqin*(362)
- An Improvement of Some Biased Estimation in a Linear Regressional Model
..... *Yan Liding*(460)
- A Method for Computing All Eigenvalues and Eigenvectors of Real Symmetric Matrix
..... *Li Baihao, Jiang Changjin*(465)
- A Note on Jacobi Cusp Forms *Li Yunfeng*(470)
- Study on Pressure Variation Behavior in Composite Naturally-Fractured Reservoirs
..... *Ouyang Liangbiao*(475)
- A New Way to Correct Background Interference in ICP-AES With Adaptive Filtering

.....	<i>Shen Lansun, Luo Yalin</i> (481)
Robust Stability Analysis for Multivariable Systems	<i>Pang Guozhong</i> (485)
IR and Raman Spectra of Sm Complex With PMBP and Structural Calculation of Its Chelate Ring	<i>Liu Qingliang, Li Hui</i> (489)
Spectrophotometric Determination of Trace Copper With 4,4'-Bis(phenylazo)diazoaminobenzene	<i>Zhu Yurui, Chen Jun, Jiang Wanquan, Jin Gu</i> (493)
Influence of Grain Direction on Ignition Behavior of Wood	<i>Wang Haihui, Wang Qingan</i> (497)
Study on the Decomposition Potential of Ag- β' -Al ₂ O ₃ and the Change of Its Electric Behaviors After Electrolysis	<i>Yang Jianhua, Yang Pinghua, Meng Guangyao</i> (503)
Teaching Reform	
Teaching Reform for Graduate on Astrophysics	<i>Center of Astrophysics</i> (241)

中国科学技术大学学报编委会

主 编：葛新石

副主编：汪克林 冯克勤 俞书勤

编 委：（以姓氏笔划为序）

王 水	方容川	冯克勤	伍小平	孙德敏
寿天德	吴自勤	汪克林	李志超	陈国良
俞书勤	郦 明	钱景仁	葛新石	潘才元

3 channel recorder

中国科学技术大学学报

Zhongguo Kexue Jishu Daxue Xuebao

（季刊，1965 年创刊）

第 23 卷第 4 期（总第 83 期）1993 年 12 月出版

Journal Of China University of

Science and Technology

（Quarterly, Started in 1965）

Vol. 23 No. 4 （Sum. 83） Dec. 1993

编 辑：《中国科学技术大学学报》编辑部
安徽省合肥市金寨路 96 号（邮政编码 230026）

印 刷：中国科学技术大学印刷厂

国内总发行：合肥市邮局

订 购 处：全国各地邮局

国外总发行：中国国际图书贸易总公司
（中国国际书店，北京 399 信箱）

Edited by: Editorial Board of Journal of China
University of Science and Technology
96 Jinzhai Rd., Hefei 230026, Anhui, China
Printed by: Printing House of University of Science and
Technology of China
Distributed by: China International Book Trading Corporation
(P. O. Box 399 Beijing, China)

国内统一刊号：CN34—1054/N

邮政代号：26—31

国外代号：Q527

定价：3.80 元