

ISSN 0253-2778

中国科学技术大学学报

第19卷

第4期

JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY
OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Vol. 19

No. 4

4

1989

中国科学技术大学学报

第19卷 第4期 (总第64期)

目 录

- RP^n 具有 Lie 群构造的充要条件..... 徐森林 周 坚(411)
- 两种非常规的板元列式方法..... 张 飞(417)
- 常微分方程初值问题的多重网格解法..... 蒋长锦(426)
- 铜系元素与磺基水杨酸络合物稳定常数的测定..... 刘清亮 G. R. Choppin(435)
- Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系中的高温超导电性..... 陈祖耀(442)
- 籍4-(2-噻唑偶氮)间苯二酚螯合物和反相高效液相色谱测定钒和钴..... 林长山等(450)
- 7-亚甲基-1, 4, 6-三氧螺 [4,4] 壬烷的共聚合反应..... 潘才元 王 寅(456)
- CeO_2 上 CO 和 CO_2 吸附表面体的红外光谱研究..... 伏羲路 田扬超 项肖宜(462)
- 用双晶 γ 谱仪研究正负电子对的近阈产生..... 林翔鸿 卞祖和 唐孝威(469)
- 复柔量-蠕变柔量和复模量-松弛模量转换公式的讨论..... 刘孝敏 唐志平 李欣增(476)
- 地理数据库系统 GDBS 的设计与实现..... 陈 涛 吴健康(486)
- 通用反分析描述语言的设计与实现..... 马万里 陈意云 徐永嘉(495)
- 计算半导体表面杂化电子态的简单方法..... 林子敬 湛季强 汪克林(501)

研 究 简 报

- 一个无幂零理想的 nil 环的例..... 佘小铁(508)
- 含有全部 k 元排列的短数列..... 单 樽(512)
- 氧化物超导体 $BiSrCaCuO$ 的霍尔反应..... 何振辉等(515)
- PET 玻璃化转变温度处双重吸热峰的研究..... 马德柱 朱平平(520)
- Tl-Ca-Ba-Cu-O 体系的高温超导电性及其物相..... 陈 健等(524)
- 对气相色谱中半峰宽规律的解释..... 吴宁生 蔡春平(528)
- 关于 C° 阶三角形单元形函数的讨论..... 王秀喜 董玉锋(533)
- 天然丝光沸石对 $NaNO_3$ 的盐包藏研究..... 丁 屹 俞文海(537)

JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Vol. 19 No.4 (Sum No.64)

CONTENTS

- The Sufficient and Necessary Condition of RP^n With a Lie Group
..... Xu Senlin, Zhou Jian (411)
- Sufficient Conditions for the Convergence of Nonconforming Plate
Elements..... Zhang Fei (417)
- A Multigrid Method for Solution of Initial Value Problems in Ordinary
Differential Equations..... Jiang Changjin (426)
- The Determination of Stability Constants for Lanthanide Complexes
With Solfosalicylic Acid.....Liu Qingliang, G.R.Choppin (435)
- High T_c Superconductivity of Bi-Sr-Ca-Cu-O System
..... Chen Zuyao *et al.* (442)
- Determination of Vanadium and Cobalt as 4-(2-Thiazolylazo)resorcinol
Chelates by Reversed-phase High-performance Liquid
Chromatography..... Lin Changshan *et al.* (450)
- Copolymerization of 7-Methylene-1,4,6-Trioxaspiro(4,4) nonane
.....Pan Caiyuan, Wang Yin (456)
- Infrared Study of Surface Species of CO and CO₂ Adsorption on CeO₂
.....Fu Yilu,Tian Yangchao,Xiang Xiaoyi (462)
- Study of the $e^+ e^-$ Pair Production Near Threshold Using Double
Crystal γ -ray Spectrometer
..... Lin Xianghong,Bian Zuhe,Tang Xiaowei (469)
- Discussion on Transformation Formulas Between Complex Compliance
and Creep Compliance, Complex Modulus and Relaxation Modulus
in Linear Viscoelasticity
..... Liu Xiaomin,Tang Zhiping,Li Xinzen (476)
- Design and Implementation of Geographic System GDBS
.....Chen Tao, Wu Jiankang (486)

- The Design and Implementation of the General Unparse Description
 Language.....Ma Wanli,Chen Yiyun,Xu Yongjia (495)
- A Simple Method in Calculating Hybrid Electronic States on
 Semiconductor Surfaces..... Lin Zijing,Cheng Jiqiang,Wan Kelin (501)

Research Notes

- An Exampe for Nil Ring Without Nilpotent Ideals..... She Xiaotie (508)
- Shortest String Containing all k -Element Permutation.....Shan Zun (512)
- Hall Effect of Superconducting Oxide $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$
He Zhenhui *et al.* (515)
- Study on the Double Endothermic Peaks at T_c of PET
 Ma Dezhu, Zhu Pingping (520)
- Superconductivity and Phase in Tl-Ca-Ba-Cu-O System
 Chen Jian *et al.* (524)
- An Explanation of the Relation Between Peak Width at Half Height
 and Capacity Ratio in Gas Chromatography
 Wu Ningsheng, Cai Chunping (528)
- Comments on Shape Functions of C^0 Triangular Finite Elements
Wang Xiuxi, Dong Yufeng (533)
- Study of NaNO_3 Salt Inclusion of Natural Modenite
 Ding Yi, Yu Wenhai (537)

The Sufficient and Necessary Condition of RP^n With a Lie Group*

Xu Senlin Zhou Jian

(Department of Mathematics)

Abstract

The goal of this paper is to prove that 7-dimensional real projective space RP^7 is not a Lie group using $H^3(RP^7) = 0$. Therefore, RP^n is a Lie group (or a topological group) if and only if $n=0,1,3$.

Key words: Lie group, topological group, parallelizable manifold, invariant differential form.

In [2], R. Bott and J. Milnor proved that the unit sphere S^n in R^{n+1} is a parallelizable manifold if and only if $n=1,3,7$. In [10], J. Zhou and S. Xu proved that S^n is a Lie group (or a topological group) if and only if $n=0,1,3$.

Now we consider n -dimensional real projective spaces RP^n .

Theorem 1 RP^n is a parallelizable manifold if and only if $n=1,3,7$.

Proof (\Rightarrow) If RP^n is a parallelizable manifold, there exist C^∞ basic vector fields X_1, \dots, X_n on RP^n . Let $\pi: S^n \rightarrow RP^n$, $\pi(x)=[x]$ be a natural projection. Obviously, the local diffeomorphism π implies $(\pi^{-1})_*X_1, \dots, (\pi^{-1})_*X_n$ are C^∞ basic vector fields on S^n and $n=1,3,7$.

(\Leftarrow) If $n=1,3,7$, C^∞ vector fields X_1, \dots, X_n on S^n for $n=1, 3, 7$, can be constructed respectively as follows:

$$X_{(x_1, x_2)} = (-x_2, x_1)$$

$$X_{(x_1, x_2, x_3, x_4)}^1 = (-x_2, x_1, -x_4, x_3)$$

$$X_{(x_1, x_2, x_3, x_4)}^2 = (-x_3, x_4, x_1, -x_2)$$

Received Jan. 23, 1989.

*Supported partially by TWAS and Chinese Science Fund.

$$\begin{aligned}
X_{(x_1, x_2, x_3, x_4)}^3 &= (-x_4, -x_3, x_2, x_1) \\
X_x^1 &= (-x_2, x_1, -x_4, x_3, -x_6, x_5, x_8, -x_7) \\
X_x^2 &= (-x_3, x_4, x_1, -x_2, -x_7, -x_8, x_5, x_6) \\
X_x^3 &= (-x_4, -x_3, x_2, x_1, -x_8, x_7, -x_6, x_5) \\
X_x^4 &= (-x_5, x_6, x_7, x_8, x_1 - x_2, -x_3, -x_4) \\
X_x^5 &= (-x_6, -x_5, x_8, -x_7, x_2, x_1, x_4, x_3) \\
X_x^6 &= (-x_7, -x_8, -x_5, x_6, x_3, -x_4, x_1, x_2) \\
X_x^7 &= (-x_8, x_7, -x_6, -x_5, x_4, x_3, -x_2, x_1)
\end{aligned}$$

Obviously, $A_* X_x^k = -X_x^k = X_{-x}^k$, here $A: S^n \rightarrow S^n$, $A(x) = -x$. From $\pi_* X_x^k = (\pi \circ A)_* X_x^k = \pi_*(A_* X_x^k) = \pi_* X_{-x}^k$. It follows that the local diffeomorphism π implies $\pi_* X_x^1, \dots, \pi_* X_x^n$ are C^∞ basic vector fields on RP^n and RP^n is a parallelizable manifold for $n=1, 3, 7$.

To prove that RP^7 is not a Lie group, the following three lemmas need to be employed.

Lemma 1 A connected commutative Lie group (by an analytic Lie group we mean) G is a topological product of a torus and an Euclid space, that is, if G is a complex Lie group, G and $(C^m/Z^m + iZ^m) \times C^n$ are isomorphic; if G is a real Lie group, G and $(R^m/Z^m) \times R^n$ are isomorphic.

(See Yan Zhida and Xu Yichao [9] p95, Theorem 1.8.7.)

Lemma 2 The factor space G/H of a Lie group G about its closed subgroup H is an analytic manifold, such that the natural projection $p: G \rightarrow G/H$ is analytic, and if H is normal, then G/H is a Lie Group, which is called a factor group of G about its closed subgroup H .

(See Yan Zhida and Xu Yichao [9] p94, Theorem 1.8.3 and see G. Hochschild [5] p94, Corollary 2.2.)

Lemma 3 The de Rham cohomology of RP^n is

$$H^q(RP^n) = \begin{cases} R, & \text{for } q=0, \\ 0, & \text{for } 0 < q < n \\ R, & \text{for } q=n \text{ odd,} \\ 0, & \text{for } q=n \text{ even.} \end{cases}$$

Proof Let $A: S^n \rightarrow S^n$, $A(x) = A(x_1, \dots, x_{n+1}) = (-x_1, \dots, -x_{n+1}) = -x$ be the antipodal mapping on S^n . The real projective space RP^n is the quotient of S^n by the equivalence relation $x \sim A(x)$ for $x \in R^{n+1}$, i. e. $RP^n = \{[x] | x \in S^n\}$ where $[x] = \{x, A(x) = -x\}$.

An invariant form on S^n is a form ω such that $A\omega = \omega$. We denote $\wedge(S^n)^A = \{\omega | \omega \text{ is a } C^\infty \text{ invariant form on } S^n, \text{ i. e. } A^*\omega = \omega\}$. Obviously, if $\omega \in \wedge(S^n)^A$, then $A^*(d\omega) = d(A^*\omega) = d\omega$ and $d\omega \in \wedge(S^n)^A$. Naturally, the invariant

cohomology $H^*(S^n)^A$ of S^n is defined as follows: Denote

$$Z^q(S^n)^A = \{\omega \in \wedge^q(S^n)^A \mid d\omega = 0\}$$

$$B^q(S^n)^A = \{d\omega \mid \omega \in \wedge^{q-1}(S^n)^A\}$$

Since $dd\omega = 0$, $B^q(S^n)^A \subset Z^q(S^n)^A$. Therefore, We can define

$$H^q(S^n)^A = Z^q(S^n)^A / B^q(S^n)^A$$

Let $\pi: S^n \rightarrow RP^n$ be the natural projection, Consider $\pi^*: \wedge(RP^n) \rightarrow \wedge(S^n)$. Since $\pi \circ A = \pi$, $A^* \circ \pi^* = \pi^*$ and image $\pi^* \subset \wedge(S^n)^A$. Denote $\pi_1^* = \pi^*: \wedge(RP^n) \rightarrow \wedge(S^n)^A$. We define $j: \wedge(S^n)^A \rightarrow \wedge(RP^n) = \{\omega \mid \omega \text{ is a } C^\infty \text{ form on } RP^n\}$ as follows:

$\forall \omega \in \wedge(S^n)^A$, $\forall x \in RP^n$. Take such a small connected coordinate neighborhood V of x that $\pi^{-1}(V)$ has exactly two connected component U_1, U_2 . Then the following figure is commutative:

Obviously, because $\pi|_{U_1}$ and $\pi|_{U_2}$ are all diffeomorphisms

Suppose $\omega \in \wedge(S^n)^A$, set $\zeta|_V = (\pi^{-1})^*(\omega|_{U_1})$. From the commutative figure it follows that $\zeta|_V$ is independent of choice of U_1 . Moreover, $\zeta|_x$ is independent of choice of V . Therefore, we can define $\zeta \in \wedge(RP^n)$. Set $j(\omega) = \zeta$. It

is easy to see that $j \circ \pi_1^* = id_{\wedge(RP^n)}$, $\pi_1^* \circ j = id_{\wedge(S^n)^A}$, π^* , j with d and π_1^* are commutative. This proves $H^*(S^n)^A = H^*(RP^n)$.



Now we prove that the natural mapping $I^*: H^*(S^n)^A \rightarrow H^*(S^n)$, $I^*([\omega]_A) = [\omega]$ is injective. In fact, if $0 = I^*([\omega]_A) = [\omega]$, then $\omega = d\tau \in \wedge(S^n)^A$ and $d(\tau + A^*\tau)/2 = (d\tau + A^*d\tau)/2 = (\omega + A^*\omega)/2 = (\omega + \omega)/2 = \omega$.

From $A^*(\tau + A^*\tau)/2 = (A^*\tau + A^*A^*\tau)/2 = (A^*\tau + \tau)/2 = (\tau + A^*\tau)/2$ it follows that $(\tau + A^*\tau)/2 \in \wedge(S^n)^A$ and $[\omega]_A = 0$. This proves that I^* is injective.

The fact that I^* is injective and $H^q(S^n) = 0$ implies $H^q(S^n)^A = 0$, for $0 < q < n$.

Suppose that $i: S^n \rightarrow R^{n+1}$ is an inclusion mapping and $\eta = \sum_{j=1}^{n+1} (-1)^{i-1} x_j$

$dx_1 \wedge \dots \wedge \widehat{dx}_i \wedge \dots \wedge dx_{n+1}$ is an n -form of everywhere non-zero on R^{n+1} . It is easy to prove that $\xi = \eta|_{S^n} = i^*\eta$ is an n -form of everywhere non-zero on S^n .

From R. Bott and L. W. Tu [3] p36 it follows that

$$H^q(S^n) = \begin{cases} R, & \text{for } q=0, n, \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases}$$

Let $[\sigma]$ be a generator of $H^n(S^n)$, then $[\xi] = r[\sigma]$.

If $r=0$, then $[\xi]=0$ and $\xi = d\tau$. By Stokes' theorem,

$$0 = \int_{\partial S^n} \tau = \int_{S^n} d\tau = \int_{S^n} \xi = \int_{S^n} i^*\eta = \int_{R^{n+1}} d\eta = \int_{R^{n+1}} d\left(\sum_{j=1}^{n+1} (-1)^{i-1} x_j dx_1 \wedge \dots \wedge \widehat{dx}_i\right)$$

$$\begin{aligned} \wedge \cdots \wedge dx_{n+1}) &= \sum_{j=1}^{n+1} (-1)^{j-1} \int_{V^n} dx_1 \wedge \cdots \wedge \widehat{dx}_j \wedge \cdots \wedge dx_{n+1} \\ &= (n+1) \int_{V^n} dx_1 \wedge \cdots \wedge dx_{n+1} = n+1, \end{aligned}$$

this is a contradiction, where $V = \{x \in \mathbb{R}^{n+1} \mid \|x\| = \sqrt{x_1^2 + \cdots + x_{n+1}^2} \leq 1\}$. Therefore, $r \neq 0$ and $[\xi]$ is also a generator of $H^n(S^n)$.

Obviously, $A^*\xi = A^*i^*\eta = (i \circ A)^*\eta = (-1)^{n+1}\eta \mid S^n = (-1)^{n+1}\xi$ and $A^*([\xi]) = (-1)^{n+1}[\xi]$.

If n is odd, $A^*\xi = \xi$ and $\xi \in \wedge(S^n)^A$, $d\xi = 0$. From $I^*(r[\xi]_A) = rI^*([\xi]_A) = r[\xi]$, we know that I^* is surjective. This proves that I^* is an isomorphism and $H^n(S^n)^A \cong H^n(S^n) \cong \mathbb{R}$.

If n is even, and there exists θ such that $0 \neq [\theta]_A \in H^n(S^n)^A$. Since I^* is injective, we have

$$0 \neq I^*([\theta]_A) = [\theta] = r[\xi]$$

and $r \neq 0$. On the other hand,

$$r[\xi] = [\theta] = A^*([\theta]) = rA^*([\xi]) = (-1)^{n+1}r[\xi] = -r[\xi]$$

and $2r[\xi] = 0$, $r = 0$. This is a contradiction. Therefore, $H^n(S^n)^A = 0$. This proves

$$H^q(RP^n) \cong H^q(S^n)^A \cong \begin{cases} \mathbb{R}, & \text{for } q=0, \\ 0, & \text{for } 0 < q < n, \\ \mathbb{R}, & \text{for } q=n \text{ odd}, \\ 0, & \text{for } q=n \text{ even}, \end{cases}$$

where connexity of RP^n implies $H^0(RP^n) = 0$.

Theorem 2 RP^7 is not a Lie group.

Proof From J. Milnor [6] p114 we know that $H^3(G) \neq 0$ if G is a non-abelian compact connected Lie group. (See E. Cartan "La Topologie des Espaces Representatives des Groupes de Lie", Paris, Hermann, 1936.)

Using the above result, we can prove that RP^7 is not a Lie group. In fact, assume that RP^7 is a Lie group, if RP^7 is a non-abelian compact connected Lie group, $H^3(RP^7) \neq 0$, this contradicts $H^3(RP^7) = 0$ in Lemma 3; if RP^7 is an abelian compact connected Lie group, from Lemma 1 it follows that $RP^7 \cong T^7$. By p61 in [8] we obtain

$$\begin{aligned} Z_2 \cong \pi_1(RP^7) = \pi_1(T^7) = \pi_1(S^1 \times S^1 \times S^1 \times S^1 \times S^1 \times S^1 \times S^1) \cong \pi_1(S^1) \oplus \pi_1(S^1) \\ \oplus \pi_1(S^1) \oplus \pi_1(S^1) \oplus \pi_1(S^1) \oplus \pi_1(S^1) \oplus \pi_1(S^1) \cong Z \oplus Z \oplus Z \oplus Z \oplus Z \oplus Z \oplus Z, \end{aligned}$$

this is a contradiction.

Theorem 3 RP^n is a Lie group if and only if $n=0,1,3$.

Proof (\Leftarrow) Obviously, $RP^0 = \{u\}$ is considered a 0-dimensional Lie

group. Using respectively the multiplication of the complex field C and the multiplication of the quaternion field Q we know that S^1 and S^3 are Lie groups. From Lemma 2 it follows that $RP^1 = S^1/\{x, -x\}$ and $RP^3 = S^3/\{x, -x\}$ are Lie groups too.

(\Rightarrow) If RP^n is a Lie group for $n \geq 1$, RP^n is a parallelizable manifold. From Theorem 1 it follows that $n=1,3,7$. But Theorem 2 tells us that RP^7 is not a Lie group, and therefore $n=1,3$.

Theorem 4 RP^n is a topological group if and only if $n=0,1,3$.

Proof (\Leftarrow) Since RP^n is a Lie group, it is a topological group for $n=0,1,3$.

(\Rightarrow) Suppose that the manifold RP^n is a topological group for $n \geq 1$. From A.M. Gleason [4], D. Montgomery and L. Zippin [7], we know that RP^n is a Lie group. According to Theorem 3, $n=1,3$.

The authors wish to express their sincere thanks to Professors J. Eells and A. Verjousky for their interest and encouragement.

References

- [1] Adams J F, On the Non-existence of Elements of Hopf Invariant One, *Ann. of Math.*, 72 (1960), 20-104.
- [2] Bott R and Milnor J, On the Parallelizability of the Spheres, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 64 (1958), 87-89.
- [3] Bott R and Tu L W, *Differential Forms in Algebraic Topology*, Springer-Verlag N.Y. Inc., 1982, p36.
- [4] Gleason A M, Groups Without Small Subgroups, *Ann. of Math.*, 56(1952), 193-212.
- [5] Hochschild G, *The Structure of Lie Groups*, Holden-Day, Inc., San Francisco, London, Amsterdam, 1965, p94.
- [6] Milnor J, *Morse Theory*, Princeton N J, Princeton University Press, 1963, p114.
- [7] Montgomery D and Zippin L, Small Subgroups of Finite-dimensional Groups, *Ann. of Math.*, 56 (1952), 213-241.
- [8] Steenrod N, *The Topology of Fibre Bundles*, Princeton, N.J., Princeton University Press, 1951, p64.
- [9] Yan Zhida and Xu Yichao, *Lie Group and Lie Algebra*, High Educational Press (China), 1985, p94.
- [10] 徐森林、周坚, S^7 上无Lie群构造, 科学通报, 1989年第11期, 903—904页.

RP^n 具有 Lie 群构造的充要条件

徐森林 周 坚

(数学系)

利用 $H^3(RP^7) = 0$ 证明 7 维实射影空间 RP^7 不为 Lie 群。因此, RP^n 为 Lie 群 (或拓扑群) 的充要条件是 $n = 0, 1, 3$ 。

关键词: Lie 群, 拓扑群, 可平行的流形, 不变微分形式。

两种非常规的板元列式方法

张 飞

(数学系)

摘 要

本文给出了非协调板元收敛的三个简单的充分条件,即有限元空间包含分片二次多项式、形函数在单元节点上函数值连续、形函数的法向导数的平均值在两个相邻的单元的交界面上连续。基于这些条件,讨论了两种板元列式方法。数值实验表明新板元对任意网格剖分都较快地收敛。

关键词: 非协调有限元, 三角形板元, 收敛。

1 引言

在求解薄板弯曲问题的有限元方法中,协调元要求 C^1 类的有限元空间,但是构造 C^1 类的分片多项式函数比较困难,且 C^1 类单元的数值结果也不够理想。非协调元则是放松了连续性要求,用非 C^1 类的有限元空间来求解薄板弯曲问题。

我们已熟知的非协调三角形板元有 Morley 元、Veubeke 元和 Zienkiewicz 元(以下简称 Zienk 元)。关于这些板元的详细分析可参见[1]。尽管 Morley 元和 Veubeke 元对任意三角形剖分收敛,但是由于它们利用了边上的自由度,使得有限元方程整体自由度很大。Zienk 元的自由度是节点上的函数值和一阶导数值($w_i, w_{i,x}, w_{i,y}$),总体自由度个数较少。然而 Zienk 元只对三平行线网格剖分收敛,而且收敛的速度也不是很理想。因此,我们自然想寻找一种总体自由度少,方法简单且对任意网格剖分都收敛的非协调板元。关于这方面的工作,近年来我国的一些有限元分析家提出了九参拟协调元和九参广义协调元^[3]。

本文首先给出了非协调板元收敛的充分条件,然后讨论了两种板元的构造方法,最后进行了数值实验。结果说明,新方法列式简单收敛速度快,不失为一种薄板问题和其它要求 C^1 类有限元分析的好方法。

2 收敛的充分条件

考虑固支薄板弯曲问题的变分方程,求 $w \in H_0^2(\Omega)$, 使得

$$a(w, v) = f(v) \quad \forall v \in H_0^1(\Omega) \quad (1)$$

这里 $a(w, v) = \int_{\Omega} [\Delta w \Delta v + (1 - \sigma)(2w_{xy}v_{xy} - w_{xx}v_{yy} - w_{yy}v_{xx})] dx dy$

$$f(v) = \int_{\Omega} f v dx dy$$

对求解区域 Ω 进行正则三角剖分并且定义有限元空间 H_h , 那么变分问题 (1) 的有限元离散形式为: 求 $w_h \in H_h$, 使得

$$a_h(w_h, v_h) = f(v_h) \quad \forall v_h \in H_h \quad (2)$$

其中 $a_h(w, v) = \sum_k \int_k [\Delta w \Delta v + (1 - \sigma)(2w_{xy}v_{xy} - w_{xx}v_{yy} - w_{yy}v_{xx})] dx dy$

$$\text{定义 } \|v_h\|_h = \left(\sum_k |v_h|_{2,k}^2 \right)^{1/2} \quad \forall v_h \in H_h$$

引理 1 方程 (2) 有唯一解的充要条件是 $\|\cdot\|_h$ 构成 H_h 上的一个范数.

以下总假设方程 (2) 有唯一解.

引理 2 设 w 和 w_h 分别是方程 (1) 和 (2) 的解, 则有下列误差估计公式:

$$\|w - w_h\|_h \leq c \left(\inf_{v_h \in H_h} \|w - v_h\|_h + \sup_{v_h \in H_h} \frac{|E_h(w, v_h)|}{\|v_h\|_h} \right)$$

其中 $E_h(w, v_h) = E_1 + E_2 + E_3$

$$E_1 = \sum_k \int_{\partial k} \left[(1 - \sigma) \frac{\partial^2 w}{\partial s^2} - \Delta w \right] \frac{\partial v_h}{\partial n} ds$$

$$E_2 = \sum_k \int_{\partial k} (\sigma - 1) \frac{\partial^2 w}{\partial n \partial s} \frac{\partial v_h}{\partial s} ds$$

$$E_3 = \sum_k \int_{\partial k} \frac{\partial(\Delta w)}{\partial n} v_h ds$$

以上两个引理的证明参见文献 [1]. 下面是本文要用到的主要定理, 它的证明可应用文献 [2] 中的 $F_1 - F_2 - \text{Test}$ 直接得到.

定理 设有限元空间 H_h 满足如下条件: ① H_h 中包含分片二次多项式函数; ② $\forall v_h \in H_h$, v_h 在单元节点上函数值连续; ③ 在相邻单元的交界面上 $\frac{\partial v_h}{\partial n}$ 的平均值连续. 则有限元解 w_h 必按模 $\|\cdot\|_h$ 收敛到问题 (1) 的真解 w .

定理中的条件①、②是很容易被满足的, 关键是条件③. 传统的有限元如 Zienk 元是用节点参数直接来决定形函数的系数, 这样做无法保证形函数法向导数平均值的连续, 因此单元收敛性不好, 甚至不收敛. 而本文则建议修改传统方法, 直接追求条件①、②特别是③. 从下一节将看到, 只要运用一些技巧, 构造满足条件①、②、③的非协调元是不难的, 而定理的意义就在于保证了这些非协调板元的收敛性.

3 应用

为以下计算方便先定义一些记号: 设三角型的三个顶点为

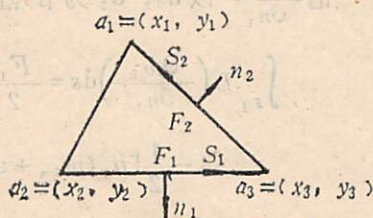
$$a_i = (x_i, y_i) \quad i = 1, 2, 3$$

a_i 对应的边为 F_i , F_i 的单位切向量和单位法向量分别为:

$$S_i = \left(\frac{c_i}{F_i}, \frac{-b_i}{F_i} \right), \quad n_i = \left(-\frac{b_i}{F_i}, -\frac{c_i}{F_i} \right) \quad (F_i \text{ 也表示}$$

边长)。

令



$$\begin{cases} b_1 = y_2 - y_3, & b_2 = y_3 - y_1, & b_3 = y_1 - y_2 \\ c_1 = x_3 - x_2, & c_2 = x_1 - x_3, & c_3 = x_2 - x_1 \end{cases}$$

$$r_1 = \frac{b_2 b_3 + c_2 c_3}{\Delta}, \quad r_2 = \frac{b_1 b_3 + c_1 c_3}{\Delta}, \quad r_3 = \frac{b_1 b_2 + c_1 c_2}{\Delta}$$

$$t_i = \frac{b_i^2 + c_i^2}{\Delta}$$

其中 Δ 是三角形 $a_1 a_2 a_3$ 的面积。

以下都假设三角形单元节点参数为

$$v = (w_1, w_{1x}, w_{1y}, w_2, w_{2x}, w_{2y}, w_3, w_{3x}, w_{3y})^T$$

方法 1 修改二次项系数法

Zienk 元的形函数可以表示为

$$w_h = a_1 L_1 + a_2 L_2 + a_3 L_3 + a_4 L_1 L_2 + a_5 L_2 L_3 + a_6 L_3 L_1 + a_7 (L_1^2 L_2 - L_1 L_2^2) + a_8 (L_2^2 L_3 - L_2 L_3^2) + a_9 (L_3^2 L_1 - L_3 L_1^2) \quad (3)$$

其中 L_1, L_2, L_3 是面积坐标, 系数 a_i 被节点参数 v 唯一决定, 而且有如下关系式:

$$(a_1, a_2, a_3, \dots, a_9)^T = H v \equiv \begin{bmatrix} H_1 \\ H_2 \\ H_3 \end{bmatrix} v \quad (4)$$

其中 $H_i, i = 1, 2, 3$, 都是 3×9 矩阵, 它们的具体表达式见 [4]。于是

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = H_1 v, \quad \begin{pmatrix} a_4 \\ a_5 \\ a_6 \end{pmatrix} = H_2 v, \quad \begin{pmatrix} a_7 \\ a_8 \\ a_9 \end{pmatrix} = H_3 v \quad (5)$$

令 w_h^1 是修改了 w_h 的二次项系数后得到的新的形函数, 即

$$w_h^1 = a_1 L_1 + a_2 L_2 + a_3 L_3 + a_4^1 L_1 L_2 + a_5^1 L_2 L_3 + a_6^1 L_3 L_1 + a_7 (L_1^2 L_2 - L_1 L_2^2) + a_8 (L_2^2 L_3 - L_2 L_3^2) + a_9 (L_3^2 L_1 - L_3 L_1^2) \quad (6)$$

修改的目的是为了使 w_h^1 的法向导数的平均值连续。为此考虑边 F_1 的两个端点 a_2, a_3 , 由微积分知识显然有 (注意 (3) 的定义)

$$\frac{\partial w_h^1}{\partial n_1}(a_2) = -\frac{b_1}{F_1} w_{2x} - \frac{c_1}{F_1} w_{2y},$$

$$\frac{\partial w_h^1}{\partial n_1}(a_3) = -\frac{b_1}{F_1} w_{3x} - \frac{c_1}{F_1} w_{3y}$$

记 $\frac{\partial w_h}{\partial n_1}$ 以 a_2, a_3 为节点的线性插值为 $L\left(\frac{\partial w_h}{\partial n_1}\right)$ 则由梯形积分公式得

$$\int_{F_1} L\left(\frac{\partial w_h}{\partial n_1}\right) ds = \frac{F_1}{2} \left[\frac{\partial w_h}{\partial n_1}(a_2) + \frac{\partial w_h}{\partial n_1}(a_3) \right]$$

$$\equiv -\frac{1}{2} [b_1(w_{2x} + w_{3x}) + c_1(w_{2y} + w_{3y})]$$

为使 $\int_{F_1} \frac{\partial w_h}{\partial n_1} ds$ 在单元交界面上连续, 只须令 $\int_{F_1} \frac{\partial w_h}{\partial n_1} ds = \int_{F_1} L\left(\frac{\partial w_h}{\partial n_1}\right) ds$

即

$$\int_{F_1} \frac{\partial w_h}{\partial n_1} ds = -\frac{1}{2} [b_1(w_{2x} + w_{3x}) + c_1(w_{2y} + w_{3y})] \quad (7)$$

对边 F_2, F_3 进行同样的考虑得

$$\int_{F_2} \frac{\partial w_h}{\partial n_2} ds = -\frac{1}{2} [b_2(w_{1x} + w_{3x}) + c_2(w_{1y} + w_{3y})] \quad (8)$$

$$\int_{F_3} \frac{\partial w_h}{\partial n_3} ds = -\frac{1}{2} [b_3(w_{1x} + w_{2x}) + c_3(w_{1y} + w_{2y})] \quad (9)$$

把 (6) 代入 (7)、(8)、(9) 的左边精确计算并写成矩阵形式如下:

$$A_1 \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} + A_2 \begin{pmatrix} a_4^1 \\ a_5^1 \\ a_6^1 \end{pmatrix} + A_3 \begin{pmatrix} a_7 \\ a_8 \\ a_9 \end{pmatrix} = Gv \quad (10)$$

其中

$$A_1 = \begin{pmatrix} t_1 & r_3 & r_2 \\ r_3 & t_2 & r_1 \\ r_2 & r_1 & t_3 \end{pmatrix} \quad A_3 = \begin{pmatrix} -\frac{t_1}{3} & 0 & \frac{t_1}{3} \\ \frac{t_2}{3} & -\frac{t_2}{3} & 0 \\ 0 & \frac{t_3}{3} & -\frac{t_3}{3} \end{pmatrix}$$

$$A_2 = \begin{pmatrix} \frac{t_1}{2} & -\frac{t_1}{2} & \frac{t_1}{2} \\ \frac{t_2}{2} & \frac{t_2}{2} & -\frac{t_2}{2} \\ -\frac{t_3}{2} & \frac{t_3}{2} & \frac{t_3}{2} \end{pmatrix} \quad A_2^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{t_1} & \frac{1}{t_2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{t_2} & \frac{1}{t_3} \\ \frac{1}{t_1} & 0 & \frac{1}{t_3} \end{pmatrix}$$

$$G = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & b_1 & c_1 & 0 & b_1 & c_1 \\ 0 & b_2 & c_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & b_2 & c_2 \\ 0 & b_3 & c_3 & 0 & b_3 & c_3 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

由 (10) 解出 $(a_4^1, a_5^1, a_6^1)^T$ 并利用 (5) 式得

$$\begin{pmatrix} a_4^1 \\ a_5^1 \\ a_6^1 \end{pmatrix} = A_2^{-1} \left[Gv - A_1 \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} - A_3 \begin{pmatrix} a_7 \\ a_8 \\ a_9 \end{pmatrix} \right] \\ = A_2^{-1} [G - A_1 H_1 - A_3 H_3] v \quad (11)$$

这样，通过修改 Zienk 元形函数的二次项系数得到了一个新的形函数 w_h^1 ，由于 $L_1, L_2, L_2, L_3, L_3, L_1$ 在节点处取值零，因此 w_h^1 仍然保持函数值在节点处的连续性，即 $w_h^1(a_i) = w_h(a_i) = w_i, 1 \leq i \leq 3$ 。但是 w_h^1 的一阶导数值在节点处不再连续了，而代之以法向导数沿单元边界的平均值连续性。另外容易证明 w_h^1 包含完全二次多项式。故定理中的三个条件全部被满足。记修改后的有限元为 MZ1 (Modified Zienk)。

如果选取形函数为

$$w_h = \beta_1 L_1 + \beta_2 L_2 + \beta_3 L_3 + \beta_4 L_1 L_2 + \beta_5 L_2 L_3 + \beta_6 L_3 L_1 \\ + \beta_7 (L - L_2)^2 + \beta_8 (L_2 - L_3)^2 + \beta_9 (L_3 - L_1)^2 \quad (12)$$

按传统的方法令 $w_h(a_i) = w_i, \frac{\partial w_h}{\partial x}(a_i) = w_{i,x}, \frac{\partial w_h}{\partial y}(a_i) = w_{i,y}, 1 \leq i \leq 3$ ，则系数 $\beta_i, 1 \leq i \leq 7$ 被节点参数 v 唯一决定 (证略)，记这个板元为 Borth。虽然高次项 $(L_i - L_{i+1})^2$ 与常应变能量正交，一些有限元分析者曾一度认为这种板元应有良好的收敛性，但是数值实验表明 Borth 元与 Zienk 元几乎等价，对非三平行线网格剖分不收敛。我们用上面描述的方法 1 修改 (12) 式的二次项，得到一个新的板元记为 MB1 (具体列式略)。

方法 2 修改高次项

仍以 Zienk 元为例，设新的形函数有如下形式：

$$w_h^1 = a_1 L_1 + a_2 L_2 + a_3 L_3 + a_4 L_1 L_2 + a_5 L_2 L_3 + a_6 L_3 L_1 \\ + a_7 (L_1^2 L_2 - L_1 L_2^2 + L_1 L_2 L_3) + a_8 (L_2^2 L_3 - L_2 L_3^2 + L_1 L_2 L_3) \\ + a_9 (L_3^2 L_1 - L_3 L_1^2 + L_1 L_2 L_3)$$

其中 $a_i, 1 \leq i \leq 6$ 同 (3) 中一样已固定， a_7, a_8, a_9 待定，使 w_h^1 法向导数平均值连续，仍利用 (7)、(8)、(9)，得

$$A_1 \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} + A_2 \begin{pmatrix} a_4 \\ a_5 \\ a_6 \end{pmatrix} + \bar{A}_3 \begin{pmatrix} a_7 \\ a_8 \\ a_9 \end{pmatrix} = Gv \quad (13)$$

其中 A_1, A_2 同 (10) 中一样。

$$\bar{A}_3 = \begin{pmatrix} -\frac{t_1}{6} & \frac{t_1}{6} & \frac{3t_1}{6} \\ \frac{3t_2}{6} & -\frac{t_2}{6} & \frac{t_2}{6} \\ \frac{t_3}{6} & \frac{3t_3}{6} & -\frac{t_3}{6} \end{pmatrix} \quad \bar{A}_3^{-1} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{t_1} & \frac{5}{t_2} & \frac{2}{t_3} \\ \frac{2}{t_1} & -\frac{1}{t_2} & \frac{5}{t_3} \\ \frac{5}{t_3} & \frac{2}{t_2} & -\frac{1}{t_3} \end{pmatrix}$$

之所以加入 $L_1 L_2 L_3$ 是为了使 \bar{A}_3 非异，由 (13) 得

$$\begin{pmatrix} a'_7 \\ a'_8 \\ a'_9 \end{pmatrix} = \bar{A}_3^{-1} (G - A_1 H_1 - A_2 H_2) v$$

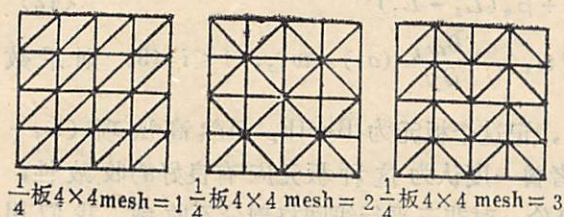
于是我们又得到了 Zienk 元的另一种修改形式，记此元为 MZ2。

容易证明 MB1, MZ2 也都满足定理中的三个条件，故对一切网格剖分收敛。

4 数值实验

模型问题：简支和固支方板，边长 $L=1$ 。施以单位中心集中荷载和单位均布荷载，取泊松比 $\sigma=0.3$ ， $\frac{Et^3}{12(1-\sigma^2)}=1$ 。

由于对称性，只须计算 $\frac{1}{4}$ 方板，对 $\frac{1}{4}$ 方板取 2×2 、 4×4 、 8×4 的剖分，然后再分成三角形，共考虑了三种剖分形式：



作者用 IBM-PC/AT 机共计算了十个力学参量，它们是四周固支单位中心集中荷载：(a) 板中心挠度，(b) 板边中点弯矩 M_x ；四周固支单位均布荷载：(c) 板中心挠度，(d) 板中心弯矩 M_x ，(e) 板边中点弯矩 M_x ；四周简支单位中心集中荷载：(f) 板中心挠度，(g) 角点弯矩 M_{xy} ；四周简支单位均布荷载：(h) 板中心挠度，(i) 板中心弯矩 M_x ，(j) 角点弯矩 M_{xy} 。

表 1 四周固支单位中心集中荷载板中心挠度
(精确解 $W_c \times 1000 = 5.612$)

	mesh = 1			mesh = 2		
	2 × 2	4 × 4	8 × 8	2 × 2	4 × 4	8 × 8
MZ1	5.798	5.691	5.636	5.927	5.728	5.652
	3.3%	1.4%	0.4%	5.6%	2.1%	0.7%
MZ2	4.658	5.317	5.530	4.269	5.263	5.504
	17%	5.2%	1.5%	23.9%	6.2%	1.9%
MB1	5.798	5.691	5.637	5.927	5.728	5.652
	3.3%	1.4%	0.4%	5.6%	2.1%	0.7%
Zienk _c	5.910	5.707	5.645	5.836	5.828	5.799
	5.3%	1.7%	0.6%	4.0%	3.8%	3.3%
Borth	5.909	5.707	5.646	5.837	5.825	5.799
	5.3%	1.7%	0.6%	4.0%	3.8%	3.3%
TGC		5.426	5.562		5.397	5.547
		3.3%	0.8%		3.8%	1.2%

由于篇幅所限只列出了 (a), (c), (d) 的结果, 分别见表 1、表 2、表 3。另外因 mesh=2 与 mesh=3 的情况差不多, 故 mesh=3 结果也未列。表中共列了六种单元的计算

表 2 四周固支单位均布荷载板中心挠度
(精确解 $W_c \times 1000 = 1.265$)

	mesh = 1			mesh = 2		
	2×2	4×4	8×8	2×2	4×4	8×8
MZ1	1.392 10.1%	1.305 3.1%	1.275 0.8%	1.377 8.8%	1.293 2.2%	1.272 0.6%
MZ2	1.161 8.2%	1.239 2.1%	1.260 0.4%	0.988 21.9%	1.210 4.3%	1.251 1.1%
MB1	1.393 10.1%	1.305 3.2%	1.276 0.8%	1.377 8.8%	1.293 2.2%	1.273 0.6%
Zienk	1.481 17.1%	1.321 4.4%	1.282 1.3%	1.401 10.8%	1.334 5.4%	1.311 3.6%
Borth	1.481 17.1%	1.321 4.4%	1.282 1.3%	1.403 10.9%	1.333 5.4%	1.311 3.6%
TGC		1.248 1.3%	1.262 0.2%		1.230 2.8%	1.256 0.7%

表 3 四周固支单位均布荷载板中心弯矩
(精确解 $M_c \times 100 = -2.290$)

	mesh = 1			mesh = 2		
	2×2	4×4	8×8	2×2	4×4	8×8
MZ1	-2.566 12.0%	-2.355 2.8%	-2.299 0.3%	-2.575 12.0%	-2.426 5.9%	-2.325 1.5%
MZ2	-2.752 20.3%	-2.292 0.04%	-2.280 0.5%	-1.946 15.1%	-2.351 2.6%	-2.306 0.7%
MB1	-2.566 12%	-2.35 2.8%	-2.300 0.3%	-2.575 12%	-2.426 5.9%	-2.326 1.5%
Zienk	-1.174 48.7%	-1.867 18.5%	-1.693 26%	-2.348 2.5%	-2.078 9.3%	-1.917 16%
Borth	-1.174 48.7%	-1.867 18.5%	-1.694 26%	-2.347 2.5%	-2.078 9.3%	-1.917 16%
TGC		-2.372 3.5%	-2.305 0.6%		-2.415 5.4%	-2.325 1.5%

结果, 其中 TGC 是用广义协调元方法算的以作比较. 精确解取自 [5].

$$\text{相对误差} = \frac{|\text{精确解 } w - \text{离散解 } w_h|}{|\text{精确解 } w|}$$

5 结论

① Zienk 元与 Borth 元对 mesh = 2, mesh = 3 不收敛, 而 MZ1, MB1 和 MZ2 对三种网格都收敛. 有趣的是 Zienk 与 Borth 数值结果几乎等价, 而 MZ1 与 MB1 的数值结果也几乎相同.

② MZ1 和 MB1 比 Zienk 和 Borth 的收敛速度快得多. MZ2 元效果较差, 但总得来说比 Zienk 好一些.

③ 与广义协调元 TGC 相比, MZ1 和 MB1 要稍好一些. 因此可以为 MZ1 和 MB1 确实是两个高精度的板元, 它们可望在其它要求 C^1 连续的有限元分析中取得成功.

④ 本文方法也可以用到构造长方形板元上, 详细结果将另文讨论.

本文是在我的导师石钟慈教授的指导下完成, 在此深致谢意!

参 考 文 献

- [1] Lascaux P and Lesaint P, Some Nonconforming Finite Elements for the Plate Bonding Problems *RAIRO Anal. Numer.* 9(1975), 9-53.
- [2] Shi, Zhongci The F-E-M Test for Convergence of Nonconforming Finite Elements, *Math. Comput.*, Vol149, 180(1987), 391-405.
- [3] 龙驭球、辛克贵, 广义协调元, 土木工程学报, 1 (1987), 1-14.
- [4] 石钟慈, 两种不协调板元的统一形函数形式, 计算数学, 4 (1986), 428-434.
- [5] 石钟慈, 样条有限元, 计算数学, 1 (1979), 50-72.

Sufficient Conditions for the Convergence of Nonconforming Plate Elements

Zhang Fei

(Department of Mathematics)

Abstract

Three simple sufficient conditions are presented for the convergence of plate elements, that is, the finite element space should contain the piecewise second order polynomials, the shape functions should be continuous at the nodes of elements, and the mean values of the normal derivatives of the shape

functions should be continuous across the sides of two adjacent elements. Based on these conditions, two methods of constructing convergent plate elements are discussed. The numerical experiments indicate that the new elements can converge very rapidly for any meshes.

Key words: nonconforming finite element, triangular plate elements, convergence.

英文摘要

要 摘

关键词

非协调元法在板壳问题中的应用

$$\left. \begin{aligned} u(x) &= \frac{y^2}{2b} \\ v(x) &= (x) \end{aligned} \right\}$$

常微分方程初值问题的多重网格解法

蒋长锦

(数学系)

摘 要

将多重网格方法应用于隐式 Runge-Kutta 公式,得到一种常微分方程初值问题的数值解法。还具体构造了多重网格分量,并分析了方法的阶,给出了一种以分步推进式多重网格方法求第一次近似值的过程。从实例看,应用此法所得的解有非常好的精确度。

关键词: 多重网格方法, 二重网格方法, 多重网格分量, 多重网格迭代。

1 引言

多重网格方法是近十几年来发展起来的新的数值方法。它的特点是快速收敛性,且运算量与离散未知量的个数成正比,不因未知量的个数增加而恶化,是一种“优化”的迭代方法。但此法目前主要处理的是边值问题,对初值问题,特别是对常微分方程的初值问题的使用,文献中尚未发现。为将此法引入常微分方程初值问题的数值解,本文首先用 Runge-Kutta 公式对常微分方程进行离散化,具体选择有关的多重网格分量和光滑松弛方法,即具体构造一个多重网格方法,然后应用它对离散化后的方程组求解,从而得到一种新的常微分方程初值问题的数值解法。此法的建立,为多重网格方法对刚性常微分方程初值问题以及抛物型偏微分方程数值解的应用奠定了基础。

2 网格的加粗方法和多重网格方法的求解过程

设有常微分方程初值问题

$$\begin{cases} \frac{dy}{dx} = f(x, y) \\ y(x_0) = y_0 \end{cases} \quad (1)$$

在 $[a, b]$ 上求解。

1988年12月3日收到。

2.1 网格的加粗方法

取最细网格 (l 层网格) 网孔大小为 $h_l = (b-a)/2^{l-1}$, 用二倍加粗, 则对 i 层网格网孔大小取为 $h_i = 2h_{i+1}$, $i = l-1, l-2, \dots, 2, 1$. i 层网点记为 $x_j^i = a + (j-1)h_i$, i 层网点集合记为 Ω_i , 即 $x_j^i \in \Omega_i, j = 1, 2, \dots, n_i, n_i = 2^{i-1} + 1$.

在网格 Ω_i 的网点上对应的 k, y, d 的值记为 k_i, y_i, d_i 即

$$\begin{aligned} k_i &= (k_i^1, k_i^2, \dots, k_i^{n_i}) \\ y_i &= (y_i^1, y_i^2, \dots, y_i^{n_i}) \\ d_i &= (d_i^1, d_i^2, \dots, d_i^{n_i}) \end{aligned} \quad (2)$$

将一级二阶 Runge-Kutta 公式^[3]记为

$$\begin{cases} L_i k_i = d_i \\ y_j^i = y_j^{i-1} + k_j^i \quad (j = 2, 3, \dots, n_i) \end{cases} \quad (3)$$

即

$$\begin{cases} k_j^i - h_i f\left(x_j^{i-1} + \frac{h_i}{2}, y_j^{i-1} + \frac{1}{2}k_j^i\right) = d_j^i \\ y_j^i = y_j^{i-1} + k_j^i \quad (j = 2, 3, \dots, n_i) \end{cases} \quad (3')$$

称 (3) 为网格方程。这里 L_i 一般是非线性的。约定在最细网格 (l 层网格) 上开始有 $d_l = 0$.

2.2 多重网格方法求解过程

① 松弛步 I

对 k_i 应用 $\nu_1 (\geq 0)$ 次松弛步计算 \bar{k}_i ,

$$\bar{k}_i = \text{Relax}^{\nu_1}(k_i, L_i, d_i, y_i)$$

② 粗网格校正

$$\text{计算亏量} \quad \bar{d}_i = d_i - L_i \bar{k}_i$$

$$\text{限制亏量} \quad \bar{d}_{i-1} = I_{i-1}^t \bar{d}_i$$

$$\text{限制 } y_i \quad y_{i-1} = \bar{I}^{-1} y_i$$

$$\text{限制 } \bar{k}_i \quad k_{i-1} = \hat{I}_i^{-1} \bar{k}_i$$

在粗网格上计算近似解 w_{i-1} , $L_{i-1} w_{i-1} = \bar{d}_{i-1} + L_{i-1} \bar{k}_{i-1}$.

应用 $\gamma (\geq 1)$ 步 l -重网格方法 (使用网格 $\Omega_{i-1}, \Omega_{i-2}, \dots, \Omega_1$), 以 \bar{k}_{i-1} 作为 w_{i-1} 的初始近似, 求得 w_{i-1} 后计算校正量 $v_{i-1} = w_{i-1} - \bar{k}_{i-1}$, 插值校正量 $v_i = I_{i-1}^t v_{i-1}$. 计算校正后的近似值 $\bar{k}_i + v_i$.

③ 松弛步 II

对 $\bar{k}_i + v_i$ 应用 $\nu_2 (\geq 0)$ 步松弛计算 k_i 的新的近似值, 为方便仍记为 k_i ,

$$k_i = \text{Relax}^{\nu_2}(\bar{k}_i + v_i, L_i, d_i, y_i)$$

④ 计算 $y_j^i = y_j^{i-1} + k_j^i \quad (j = 2, 3, \dots, n_i)$.

以上过程参见 [1], [2].

具体选择松弛方法和多重网格分量, 即限制算子 $I_{i-1}^t, \bar{I}_i^{-1}, \hat{I}_i^{-1}$ 和插值算子 I_{i-1}^t 的具体含义在下面详述.

3 关于松弛步

松弛步记为 $\bar{k}_i = \text{Relax}^v(k_i, L_i, d_i, y_i)$, 松弛方法定义为对网格方程

$$k_i - h_i f\left(x_i^{-1} + \frac{h_i}{2}, y_i^{-1} + \frac{k_i}{2}\right) = d_i \quad (j=2, 3, \dots, n_i)$$

用Newton 迭代法求解. 设取 k_i^j 的初始近似为 $k_i^j(0)$, 则 p 次迭代后得到 $k_i^j(p)$ 为

$$k_i^j(p) = k_i^j(p-1) - \frac{k_i^j(p-1) - h_i f\left(x_i^{j-1} + \frac{h_i}{2}, y_i^{j-1} + \frac{k_i^j(p-1)}{2}\right) - d_i}{1 - \frac{h_i}{2} f'_y\left(x_i^{j-1} + \frac{h_i}{2}, y_i^{j-1} + \frac{k_i^j(p-1)}{2}\right)} \quad (4)$$

这里 $p=1, 2, \dots, v$. v 次迭代后得到 $k_i^j(v)$ 记为 \bar{k}_i^j . $y_i^j = y_i^{j-1} + \bar{k}_i^j$.

若记 $v_i^j(p) = k_i^j(p) - k_i^j(p-1)$

$$d_i^{j(p-1)} = d_i^j + h_i f\left(x_i^{j-1} + \frac{h_i}{2}, y_i^{j-1} + \frac{k_i^j(p-1)}{2}\right) - k_i^j(p-1)$$

$$\text{则 } v_i^j(p) = d_i^{j(p-1)} / \left[1 - \frac{h_i}{2} f'_y\left(x_i^{j-1} + \frac{h_i}{2}, y_i^{j-1} + \frac{k_i^j(p-1)}{2}\right)\right] \quad (5)$$

引理 1 约定在最细网格上有 $d_i = 0$, 且取 $k_i^j(0) = 0$, 则有 $d_i^j(p) = o(h_i^3)$, $v_i^j(p) = o(h_i^3)$, 因为限制算子总是取线性的, 从而可得网格方程 (3) 中总有 $d_i^j = o(h_i^3)$.

证 当 $i=l$ 时 $d_i^j = 0$, 网格方程 (3) 为

$$k_l^j - h_l f\left(x_l^{j-1} + \frac{h_l}{2}, y_l^{j-1} + \frac{k_l^j}{2}\right) = 0$$

首先得 $k_l^j = O(h_l)$.

当取 $k_l^j(0) = 0$ 时, 由Newton 迭代得

$$k_l^j(1) = \frac{h_l f\left(x_l^{j-1} + \frac{h_l}{2}, y_l^{j-1}\right)}{1 - \frac{h_l}{2} f'_y\left(x_l^{j-1} + \frac{h_l}{2}, y_l^{j-1}\right)}$$

$$d_l^j(1) = h_l f\left(x_l^{j-1} + \frac{h_l}{2}, y_l^{j-1} + \frac{k_l^j(1)}{2}\right) - k_l^j(1)$$

$$= h_l f\left(x_l^{j-1} + \frac{h_l}{2}, y_l^{j-1} + \frac{k_l^j(1)}{2}\right) - \frac{h_l f\left(x_l^{j-1} + \frac{h_l}{2}, y_l^{j-1}\right)}{1 - \frac{h_l}{2} f'_y\left(x_l^{j-1} + \frac{h_l}{2}, y_l^{j-1}\right)}$$

$$= h_l f\left(x_l^{j-1} + \frac{h_l}{2}, y_l^{j-1}\right) + \frac{h_l k_l^j(1)}{2} f'_y\left(x_l^{j-1} + \frac{h_l}{2}, y_l^{j-1}\right) + O(h_l^3)$$

$$= \frac{h_l f\left(x_l^{j-1} + \frac{h_l}{2}, y_l^{j-1}\right)}{1 - \frac{h_l}{2} f'_y\left(x_l^{j-1} + \frac{h_l}{2}, y_l^{j-1}\right)}$$

$$= \frac{\frac{h_1}{2} f'_y \left(x_i^{j-1} + \frac{h_1}{2}, y_i^{j-1} \right) \left[k_i^{j(1)} - h_1 f \left(x_i^{j-1} + \frac{h_1}{2}, y_i^{j-1} \right) \right] + O(h_1^3)}{1 - \frac{h_1}{2} f'_y \left(x_i^{j-1} + \frac{h_1}{2}, y_i^{j-1} \right)}$$

$$= \frac{\frac{h_1^3}{4} f''_{yy} \left(x_i^{j-1} + \frac{h_1}{2}, y_i^{j-1} \right) f_y^2 \left(x_i^{j-1} + \frac{h_1}{2}, y_i^{j-1} \right) + O(h_1^3)}{\left[1 - \frac{h_1}{2} f'_y \left(x_i^{j-1} + \frac{h_1}{2}, y_i^{j-1} \right) \right]^2} = O(h_1^3)$$

归纳假设 $d_i^{(p)} = o(h_1^3)$, 则

$$k_i^{j(p+1)} = k_i^{j(p)} + \frac{d_i^{j(p)}}{1 - \frac{h_1}{2} f'_y \left(x_i^{j-1} + \frac{h_1}{2}, y_i^{j-1} + \frac{k_i^{j(p)}}{2} \right)} = k_i^{j(p)} + O(h_1^3)$$

$$d_i^{j(p+1)} = hf \left(x_i^{j-1} + \frac{h_1}{2}, y_i^{j-1} + \frac{k_i^{j(p+1)}}{2} \right) - k_i^{j(p+1)}$$

$$= hf \left(x_i^{j-1} + \frac{h_1}{2}, y_i^{j-1} + \frac{k_i^{j(p)} + O(h_1^3)}{2} \right) - (k_i^{j(p)} + O(h_1^3))$$

$$= hf \left(x_i^{j-1} + \frac{h_1}{2}, y_i^{j-1} + \frac{k_i^{j(p)}}{2} \right) - k_i^{j(p)} + O(h_1^3)$$

$$= d_i^{j(p)} + o(h_1^3) = o(h_1^3)$$

故得 $\bar{d}_i^j = o(h_1^3)$ ($j=2, 3, \dots, n_1$), 由于限制 $d_{i-1} = I_{i-1}^{-1} \bar{d}_i$ 是线性的, 得 $d_{i-1}^j = o(h_1^3)$. 一般来说 l 是一个不大的整数, $d_i^j = o(h_1^3)$, 易证 $d_i^{j(0)} = o(h_1^3)$ 则

$$v_i^{j(1)} = \frac{d_i^{j(0)}}{1 - \frac{h_1}{2} f'_y \left(x_i^{j-1} + \frac{h_1}{2}, y_i^{j-1} + \frac{k_i^{j(0)}}{2} \right)} = o(h_1^3)$$

$$k_i^{j(1)} = k_i^{j(0)} + o(h_1^3)$$

类似前面的推导可得 $d_i^{j(p+1)} = o(h_1^3)$, 得 $d_i^j = o(h_1^3)$

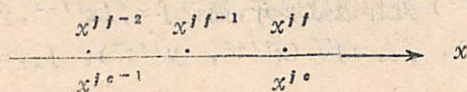
引理 2 使用前面的记号有: $d_i^{j(p)} - d_i^{j-1(p)} = o(h_1^3)$, $d_i^j - d_i^{j-1} = o(h_1^3)$, $d_i^j - d_i^{j-1} = o(h_1^3)$.

证明和引理 1 类似故略去。

4 限制算子和插值算子

由于二重网格方法是多重网格方法的基础, 下面主要分析二重网格方法的收敛阶, 并具体地构造有关的二重网格分量, 当具体的二重网格分量构造出来之后, 即构造出了具体的多重网格方法。

设细网格 (i 层网格) 和粗网格 ($i-1$ 层网格) 网点的对应关系如图:



上方为细网点, 下方为粗网点, 这里分别简记为 $x^{j,j-2}, x^{j,j-1}, x^{j,j}$ 和 $x^{j,e-1}, x^{j,e}$, 且有 $x^{j,j-2}$

$$= x^{i^c-1}, x^{i^f} = x^{i^c}.$$

在细网格上网格方程的 y_i, k_i 的相应的近似值记为 $y^{i^f-2}, y^{i^f-1}, y^{i^f}, k^{i^f-2}, k^{i^f-1}, k^{i^f}$, 且有关系 $y^{i^f-1} = y^{i^f-2} + k^{i^f-1}$, $y^{i^f} = y^{i^f-1} + k^{i^f}$. k_i 的精确值相应记为 $k^{i^f-1} + v^{i^f-1}, k^{i^f} + v^{i^f}$. 不妨设 y^{i^f-2} 是网格方程的精确解, 在此基础上分析二重网格方法的阶, 这时精确值 y^{i^f-1}, y^{i^f} 满足

$$y^{i^f-1} = y^{i^f-2} + k^{i^f-1} + v^{i^f-1}$$

$$y^{i^f} = y^{i^f-1} + k^{i^f} + v^{i^f} = y^{i^f-2} + k^{i^f-1} + v^{i^f-1} + k^{i^f} + v^{i^f}$$

在粗网格上 k_{i-1}, y_{i-1} 的相应的近似值记为 $k^{i^c-1}, k^{i^c}, y^{i^c-1}, y^{i^c}$, 且有关系 $y^{i^c} = y^{i^c-1} + k^{i^c}$. k_{i-1} 的精确值记为 $k^{i^c} + v^{i^c}$.

取限制 $y_{i-1} = \bar{I}_i^{-1} y_i$ 为

$$y^{i^c} = y^{i^f}, y^{i^c-1} = y^{i^f-2} \quad (6)$$

$$\text{则 } k^{i^c} = y^{i^c} - y^{i^c-1} = y^{i^f} - y^{i^f-2} = k^{i^f-1} + k^{i^f} \quad (7)$$

故应取限制 $k_{i-1} = \hat{I}_i^{-1} k_i$ 为 $k^{i^c} = k^{i^f-1} + k^{i^f}$.

定理 1 取限制 $y_{i-1} = \bar{I}_i^{-1} y_i$ 为 $y^{i^c} = y^{i^f}$, 取限制 $k_{i-1} = \hat{I}_i^{-1} k_i$ 为 $k^{i^c} = k^{i^f-1} + k^{i^f}$ 则

① 当取限制 $d_{i-1} = \bar{I}_i^{-1} \bar{d}_i$ 为 $d^{i^c} = d^{i^f} + d^{i^f-1}$ 且取插值 $v_i = \bar{I}_i^{-1} v_{i-1}$ 为 $v^{i^f} = 2d^{i^f} / \left(1 + \frac{d^{i^f} + d^{i^f-1}}{v^{i^c}}\right)$, $v^{i^f-1} = 2d^{i^f-1} / \left(1 + \frac{d^{i^f} + d^{i^f-1}}{v^{i^c}}\right)$, 当 $v^{i^c} = 0$ 时取 $v^{i^f} = v^{i^f-1} = 0$

② 当取限制 $d_{i-1} = \bar{I}_i^{-1} \bar{d}_i$ 为 $d^{i^c} = d^{i^f}$, 且取插值 $v_i = \bar{I}_i^{-1} v_{i-1}$ 为 $v^{i^f} = 2d^{i^f} / \left(1 + \frac{d^{i^f}}{v^{i^c}}\right)$, $v^{i^f-1} = 2d^{i^f-1} / \left(1 + \frac{d^{i^f}}{v^{i^c}}\right)$ (当 $v^{i^c} = 0$ 时取 $v^{i^f} = v^{i^f-1} = 0$)

则由以上多重网格分量构成的二个二重网格方法皆有三阶精确度.

证 在细网格上离散算子记为 L_h , 在粗网格上离散算子记为 L_H . 在细网格点 x^{i^f-1} , x^{i^f} 有

$$L_h(k^{i^f} + v^{i^f}) - L_h k^{i^f} = d^{i^f} \quad (8)$$

$$L_h(k^{i^f-1} + v^{i^f-1}) - L_h k^{i^f-1} = d^{i^f-1} \quad (9)$$

在粗网格点 x^{i^c} 上有

$$L_H(k^{i^c} + v^{i^c}) - L_H k^{i^c} = d^{i^c} \quad (10)$$

这里 $H = 2h$. (8) 即为

$$v^{i^f} - h \left[f\left(x^{i^f-1} + \frac{h}{2}, y^{i^f-1} + \frac{k^{i^f} + v^{i^f}}{2}\right) - f\left(x^{i^f-1} + \frac{h}{2}, y^{i^f-1} + \frac{k^{i^f}}{2}\right) \right] = d^{i^f}$$

注意到 $x^{i^f-1} + \frac{h}{2} = x^{i^f-2} + \frac{3h}{2}$, $y^{i^f-1} = y^{i^f-2} + k^{i^f-1}$, $k^{i^f} = o(h)$, $k^{i^f-1} = o(h)$, $d^{i^f} = o(h^3)$, 上式在 (x^{i^f-2}, y^{i^f-2}) 处作级数展开, 简记 $f = f(x^{i^f-2}, y^{i^f-2})$, $f_x = f'_x(x^{i^f-2}, y^{i^f-2})$, $f_y = f'_y(x^{i^f-2}, y^{i^f-2})$, $f_{xx} = f''_{xx}(x^{i^f-2}, y^{i^f-2})$, $f_{xy} = f''_{xy}(x^{i^f-2}, y^{i^f-2})$, $f_{yy} = f''_{yy}(x^{i^f-2}, y^{i^f-2})$ 得

$$v^{i'} - h \left\{ f + \frac{3h}{2} f_x + \left(k^{i'-1} + \frac{k^{i'} + v^{i'}}{2} \right) f_y + \frac{1}{2!} \left[\left(\frac{3h}{2} \right)^2 f_{xx} + 2f_{xy} \left(\frac{3h}{2} \right) \left(k^{i'-1} + \frac{k^{i'} + v^{i'}}{2} \right) + \left(k^{i'-1} + \frac{k^{i'} + v^{i'}}{2} \right)^2 f_{yy} \right] - \left[f + \frac{3h}{2} f_x + \left(k^{i'-1} + \frac{k^{i'}}{2} \right) f_y \right] - \frac{1}{2!} \left[\left(\frac{3h}{2} \right)^2 f_{xx} + 2f_{xy} \left(\frac{3h}{2} \right) \left(k^{i'-1} + \frac{k^{i'}}{2} \right) + \left(k^{i'-1} + \frac{k^{i'}}{2} \right)^2 f_{yy} \right] \right\} + O(h^4) = d^{i'}$$

即
$$v^{i'} \left(1 - \frac{h}{2} f_y \right) - \frac{h}{2!} \left[\frac{3h v^{i'}}{2} f_{xy} + \left(2k^{i'-1} + k^{i'} + \frac{v^{i'}}{2} \right) \frac{v^{i'}}{2} f_{yy} \right] + O(h^4) = d^{i'}$$

首先可以看出 $v^{i'} = O(h^3)$, 进而可得

$$v^{i'} \left(1 - \frac{h}{2} f_y \right) + O(h^4) = d^{i'} \quad (11)$$

同理由 (9) 和 (10) 得

$$v^{i'-1} \left(1 - \frac{h}{2} f_y \right) + O(h^4) = d^{i'-1} \quad (12)$$

$$v^{i^0} (1 - h f_y) + O(h^4) = d^{i^0} \quad (13)$$

若 $v^{i^0} \neq 0$, 得 $h f_y (x^{i'-2}, y^{i'-2}) = 1 - \frac{d^{i^0} + O(h^4)}{v^{i^0}}$, 代入 (11) 得

$$v^{i'} = \frac{d^{i'} + O(h^4)}{1 - \frac{h}{2} f_y} = \frac{d^{i'} + O(h^4)}{1 - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{d^{i^0} + O(h^4)}{v^{i^0}} \right)} = (2d^{i'} + O(h^4)) / \left(1 + \frac{d^{i^0} + O(h^4)}{v^{i^0}} \right)$$

由于 $d^{i'} = O(h^3)$ 故有

$$v^{i'} = \frac{2d^{i'}}{1 + \frac{d^{i^0}}{v^{i^0}}} + O(h^4)$$

同理

$$v^{i'-1} = \frac{2d^{i'-1}}{1 + \frac{d^{i^0}}{v^{i^0}}} + O(h^4)$$

①. 若取 $d^{i^0} = d^{i'} + d^{i'-1}$ 则

$$v^{i'} = \frac{2d^{i'}}{1 + \frac{d^{i'} + d^{i'-1}}{v^{i^0}}}$$

$$v^{i'-1} = \frac{2d^{i'-1}}{1 + \frac{d^{i'} + d^{i'-1}}{v^{i^0}}} \quad (14)$$

②. 若取 $d^{i^0} = d^{i'}$ 则

$$v^{i'} = \frac{2d^{i'}}{1 + \frac{d^{i'}}{v^{i^0}}}$$

$$v^{i'-1} = \frac{2d^{i'-1}}{1 + \frac{d^{i'}}{v^{i^0}}} \quad (15)$$

它们都有三阶精确度。若 $v^{i^0} = 0$, 则取 $v^{i'} = 0, v^{i'-1} = 0$, 这时①和②仍有三阶精确度。

由于 (11), (12), (13) 可以简记为

$$\begin{aligned} v^{i'} &= d^{i'} + O(h^4) \\ v^{i''} &= d^{i''} + O(h^4) \\ v^{i^c} &= d^{i^c} + O(h^4) \end{aligned} \quad (16)$$

由引理 2, $d^{i''} = d^{i''-1} + O(h^4)$ 可得

则 **定理 2** 取限制 $y_{i-1} = I_{i-1}^{-1} y_i$ 为 $y^{i^c} = y^{i'}$, 取限制 $k_{i-1} = \hat{I}_{i-1}^{-1} k_i$ 为 $k^{i^c} = k^{i''-1} + k^{i'}$

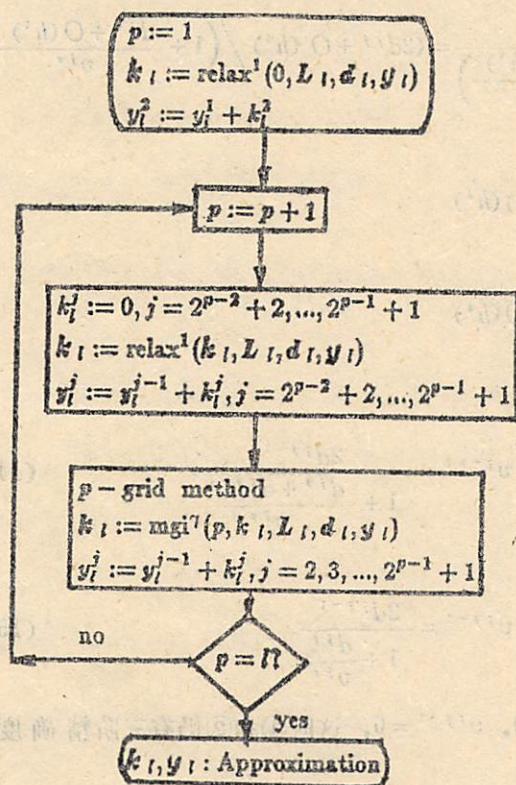
① 当取限制 $d_{i-1} = I_{i-1}^{-1} d_i$ 为 $d^{i^c} = d^{i'} + d^{i''-1}$, 取插值 $v_i = I_{i-1}^{-1} v_{i-1}$ 为 $v^{i'}$ = $\frac{1}{2} v^{i^c}$, $v^{i''-1} = \frac{1}{4} (v^{i^c} + v^{i^c-1})$.

②. 当取限制 $\bar{d}_{i-1} = \bar{I}_{i-1}^{-1} d_i$ 为 $d^{i^c} = d^{i'}$, 取插值 $v_i = I_{i-1}^{-1} v_{i-1}$ 为 $v^{i'}$ = v^{i^c} , $v^{i''-1} = \frac{1}{2} (v^{i^c} + v^{i^c-1})$. 则所得的二重网格方法皆有三阶精确度.

5 分步推进的计算过程

考虑到初值问题的特点, 按 x 增加的方向用分步推进的方法进行. 即在求得部分新值时就引入多重网格方法. 具体说明如下:

设最细网点 $x_j^i = x_0 + (j-1)h_i$, $j=1, 2, \dots, n, n=2^{i-1}+1$, $h_i = (b-a)/2^{i-1}$.



这里 $n_p = 2^{p-2} + 2$.

由初值问题知 $x_1^1 = x_0$, $y_1^1 = y_0$.

第一步在 x_2^1 用一次松弛法求 k_2^1 , 取 k_2^1 的初值为 0, 求得 k_2^1 后计算 $y_2^1 = y_1^1 + k_2^1$.

设前 $p-1$ 步已完成, 即已在 $x_1^1, x_2^1, \dots, x_{n_p}^{n_p-1}$ 上求得了 $k_2^1, k_3^1, \dots, k_{n_p}^{n_p-1}$ 和 $y_2^1, y_3^1, \dots, y_{n_p}^{n_p-1}$.

第 p 步如下进行:

首先在 x_j^1 ($j = n_p, n_p+1, \dots, n_{p+1}-1$) 上取 k_j^1 的值为 0, 用一次松弛求 k_j^1 , 求得 k_j^1 后计算

$$y_j^1 = y_j^{j-1} + k_j^1$$

接着对 x_j^1 ($j = 1, 2, \dots, n_{p+1}-1$) 作一次 p 重网格迭代, 它用到 $\Omega_1, \Omega_{i-1}, \dots, \Omega_{i-p+1}$ 层网格的部分网点.

当 p 进行到 $p=l$ 时, 实际已得到了非常好的近似解, 从计算实例中可以看到这一点. 如对精确度不满意, 则可进行一次

l 重网格迭代。

6 计算实例

对常微分方程初值问题

$$\begin{cases} \frac{dy}{dx} = \frac{1}{(1+100y)^2} \\ y(0) = 0 \end{cases}$$

在 $[0, 2]$ 上求数值解。取步长 $h_l = 2/2^{l-1}$, $l = 6, 7, 8, 9$, 在微机上用单精度计算。此方程有解曲线 $y + 100y^2 + \frac{10000}{3}y^3 = x$, 由此可求得在网点 x_i 上解的精确值 $y(x_i)$ 。

对一阶二阶隐式 Runge-Kutta 用公式 Newton 迭代法求解, 取 $k_i^{(0)} = 0$, 算得 y_i 后计算 $\max_{1 \leq i \leq n} |y(x_i) - y_i|$ 得结果如表 1。在计算中第五次以后迭代误差基本和第五次结果相同故从略。

表 1

迭代次数	$l=6$	$l=7$	$l=8$	$l=9$
1	8.4099—03	4.2346—03	1.7525—03	5.6760—04
2	1.4195—04	1.9191—04	5.5191—04	3.9682—05
3	5.2750—04	3.0225—04	1.3192—04	4.6439—05
4	6.1224—04	3.0736—04	1.3203—04	4.6439—05
5	6.1238—04	3.0736—04	1.3203—04	4.6440—05

分别用定理 1 的两种多重网格方法和定理 2 的两种多重网格方法, 并分别取 $v_1 = 0$, $v_1 = 1, v_2 = 1, \gamma = 1$ (V 循环), $\gamma = 2$ (W 循环)。取 $k_i^{(0)} = 0$ 用一次分步推进式多重网格过程所得结果, 表 2 给出了 $\max_{1 \leq i \leq n} |y(x_i) - y_i|$ 的值, 由表 2 可见它们和表 1 第 5 次迭代结果完全相同。

迭代次数	重 数			
	$l=6$	$l=7$	$l=8$	$l=9$
1	6.1238—04	3.0736—04	1.3203—04	4.6440—05

由此可见, 为节省运算量, 可取 $v_1 = 0, \gamma = 1$ (V 循环), 并用定理 2 中第二种多重网格方法, 即取 $d^{i,c} = d^{i,f}, v^{i,f} = v^{i,c}, v^{i,f-1} = \frac{1}{2}(v^{i,c} + v^{i,c-1})$ 。

参 考 文 献

- [1] Staben K and Trottenberg U, Multigrid Methods: Fundamental Algorithms, Model Problem Analysis and Applications, in Lecture Notes in Math. No. 960, Springer-Verlag, 1982.
- [2] Hackbusch. W., Multi-grid Methods and Applications, Springer-Verlag, NY, 1985, p80-110,
- [3] 何旭初, 苏煜诚, 包雪松, 计算数学简明教程, 第十一章, 人民教育出版社, 1980.

A Multigrid Method for Solution of Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations

Jiang Changjin

(Department of Mathematics)

Abstract

A new method is introduced for solution of initial value problems in ordinary differential equations, which was developed by applying the multigrid methods to Runge-Kutta method. The multigrid components were chosen, and the order of the the two-grid method was analysed. A succesively forward procedure for computing approximation is also described. The example given show that the solutions obtained by using the method are of suffcient accuracy.

Key words: multigrid methods, two-grid methods, multigrid components, multigrid methods iteration (MGI).

镧系元素与磺基水杨酸络合物 稳定常数的测定

刘清亮

G. R. Choppin

(中国科学技术大学)

(佛罗里达州立大学)

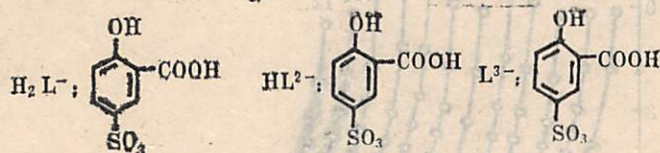
摘要

对镧系元素与磺基水杨酸 (H_3SSA) 络合物生成的条件进行了估算, 用电位滴定的方法测定了 MHL , $M(HL)_2$, ML 和 ML_2 (M = 镧系离子, $L = SSA^{3-}$) 络合物的稳定常数, 并对它们随镧系原子序数的变化进行了讨论。

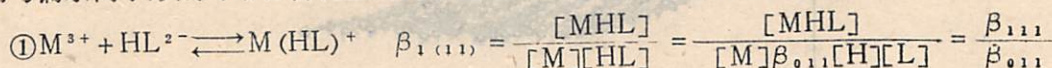
关键词: 镧系元素, 稳定常数, 络合物, 磺基水杨酸。

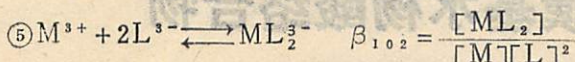
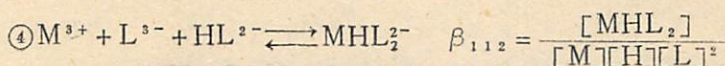
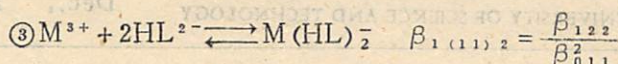
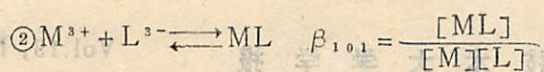
1 前言

磺基水杨酸有三个可以离解的氢, 分别从属于磺酸基、羧基和酚基。磺酸基上的氢极易被离解, 为很强的酸; 羧基上的氢和酚基上的氢电离常数的负对数, 也就是 pK_{a_2} 和 pK_{a_3} (本文用生成常数的对数 $\log \beta_{0,21} = pK_{a_2} + pK_{a_3}$, $\log \beta_{0,11} = pK_{a_3}$) 分别为 2.49 和 11.47^[1]。阴离子结构分别为



它们与镧系离子形成的络合物就显得比较复杂一些。其反应如下:





为了使实验和以后的计算不致于太复杂，我们忽略掉反应④。在一定的条件下，这四种络合物可同时存在。Alberto Cassol 等^[2]用电位滴定的方法测定了 ML 和 ML₂ 络合物 (M = Th⁴⁺ 和镧系离子) 的稳定常数，但在实验和计算中没有考虑 MHL 和 M(HL)₂ 络合物存在带来的影响，实验结果偏低。C. R. Kanekar 等^[3,4]使用紫外光谱法确定了 MHL 的稳定常数，然后作为已知值代入到电位滴定的计算程序中去，得到 ML 和 ML₂ 的稳定常数，方法合理。由紫外光谱测定稳定常数的方法误差很大，使 ML 和 ML₂ 稳定常数的数值随镧系原子序数的变化规律性极差。根据这种情况，我们先用 H₂L⁻ 和 HL²⁻ 组成的缓冲溶液滴定相近 pH 的镧系离子溶液 (见图 1，图中 1~12 分别表示 Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及 Lu)，用一个较简单的计算程序 MFIT，求得 β_{1,(1),1} 和 β_{1,(1),2} (即 MHL 和 M(HL)₂ 的稳定常数)。然后，用标准的 NaOH 去滴定金属离子和配位体组成的混合溶液 (见图 2，图中 1~12 的表示与图 1 相同)，把得到的 β_{1,(1),1} 和 β_{1,(1),2} 作为已知值和滴定的其他数据一起输入到另一个较复杂的 CFIT 程序中去，可计算出 β_{1,0,1} 和 β_{1,0,2} 值。由于电位滴定的精度较高，同时又考虑了 MHL 和 M(HL)₂ 的存在，结果比较满意。

2 滴定条件的确定

MHL 是一种弱酸，能离解出氢离子，即

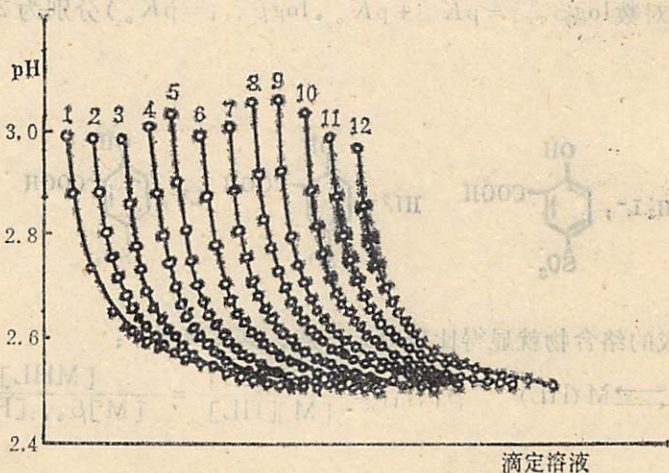
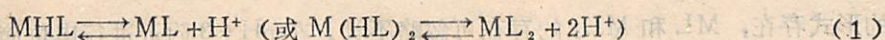


图 1 配位体缓冲溶液对镧系离子溶液的滴定曲线



其离解常数

$$K_{a_{111}} = \frac{[\text{ML}][\text{H}^+]}{[\text{MHL}]} = \frac{[\text{ML}][\text{H}^+]}{\beta_{111}[\text{M}][\text{H}^+][\text{L}]} = \frac{\beta_{101}}{\beta_{111}} \quad (2)$$

$$(\text{或 } K_{a_{122}} = \frac{\beta_{102}}{\beta_{122}})$$

在溶液中, ML, MHL, ML₂ 和 M(HL)₂ 四种络合物同时存在, 可进行下面简单地推导:

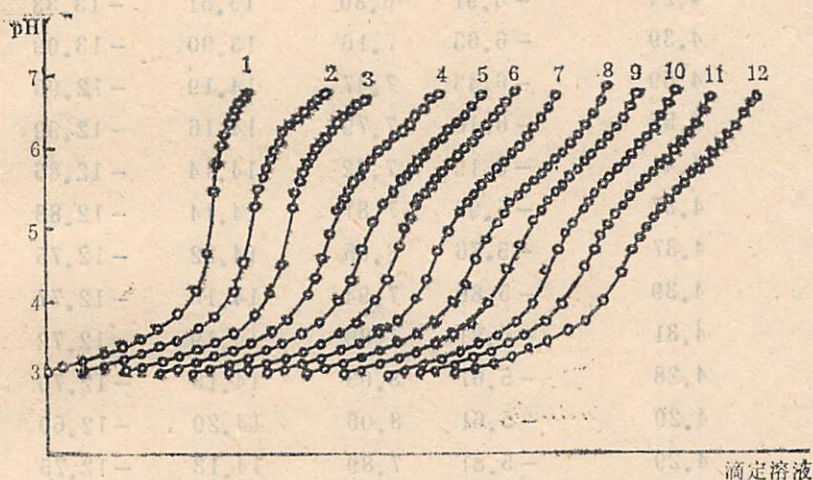


图 2 标准 NaOH 对镧系离子和配位体混合溶液的滴定曲线

$$\begin{aligned} & [\text{ML}] + [\text{MHL}] + [\text{ML}_2] + [\text{M}(\text{HL})_2] \\ &= \beta_{101}[\text{M}][\text{L}] + \beta_{111}[\text{M}][\text{H}][\text{L}] + \beta_{102}[\text{M}][\text{L}]^2 + \beta_{122}[\text{M}][\text{H}]^2[\text{L}]^2 \\ &= \beta_{101}[\text{M}][\text{L}] \left(1 + \frac{\beta_{111}[\text{H}]}{\beta_{101}}\right) + \beta_{102}[\text{M}][\text{L}]^2 \left(1 + \frac{\beta_{122}[\text{H}]^2}{\beta_{102}}\right) \\ &= \beta_{101}[\text{M}][\text{L}] \left(1 + \frac{[\text{H}]}{K_{a_{111}}}\right) + \beta_{102}[\text{M}][\text{L}]^2 \left(1 + \frac{[\text{H}]^2}{K_{a_{122}}}\right) \quad (3) \end{aligned}$$

由 (3) 式可知, 当 $[\text{H}] \gg K_{a_{111}}$ 和 $[\text{H}] \gg \sqrt{K_{a_{122}}}$ 时,

$$[\text{ML}] + [\text{MHL}] + [\text{ML}_2] + [\text{M}(\text{HL})_2] \cong [\text{MHL}] + [\text{M}(\text{HL})_2] \quad (4)$$

当 $[\text{H}] \ll K_{a_{111}}$ 和 $[\text{H}] \ll \sqrt{K_{a_{122}}}$ 时,

$$[\text{ML}] + [\text{MHL}] + [\text{ML}_2] + [\text{M}(\text{HL})_2] \cong [\text{ML}] + [\text{ML}_2] \quad (5)$$

当 $[\text{H}] \sim K_{a_{111}}$ 和 $[\text{H}] \sim \sqrt{K_{a_{122}}}$ 时,

$$[\text{ML}] + [\text{MHL}] + [\text{ML}_2] + [\text{M}(\text{HL})_2] \cong 2[\text{ML}] + 2[\text{ML}_2] \quad (6)$$

只有当 $[\text{MHL}] \sim [\text{ML}]$ 和 $[\text{M}(\text{HL})_2] \sim [\text{ML}_2]$ 时, 才能达到 (6) 的等式。

实验结果表明 (见表 1), 对镧系离子而言, $K_{a_{111}} = 10^{-5.6} \sim 10^{-6.9}$, $\sqrt{K_{a_{122}}} = 10^{-6.2} \sim 10^{-6.7}$, 因此, 在较低的 pH 情况下, 例如 pH=3 左右, 络合物主要以 MHL 和 M(HL)₂ 形式存在。

的形式存在, ML 和 ML_2 的存在可忽略不计. 在 $pH=3$ 附近进行电位滴定, 可直接得到 MHL 和 $M(HL)_2$ 络合物的稳定常数. 在很高的 pH 情况下, 如 $pH>8$, 尽管络合物主要以 ML 和 ML_2 存在, 在镧系离子的水解, 会给实验带来误差. 根据工作的实验条件和文献已

表 1 各络合物的稳定常数和电离常数

	$\log \beta_{1(11)}$	$\log \beta_{1(11)2}$	$\log K_{a111}$	$\log \beta_{101}$	$\log \beta_{102}$	$\log K_{a122}$
La	2.35	4.12				
Pr	2.41	4.24	-6.91	6.80	13.51	-13.33
Nd	2.49	4.39	-6.63	7.16	13.90	-13.09
Sm	2.60	4.59	-6.43	7.47	14.19	-12.99
Eu	2.59	4.55	-6.10	7.79	14.16	-12.99
Gd	2.51	4.41	-6.19	7.62	14.14	-12.86
Tb	2.44	4.37	-5.93	7.81	14.14	-12.83
Dy	2.51	4.37	-5.76	8.05	14.22	-12.75
Ho	2.44	4.39	-5.80	7.94	14.18	-12.77
Er	2.39	4.31	-5.81	7.88	14.19	-12.72
Tm	2.40	4.28	-5.67	8.03	14.18	-12.70
Yb	2.37	4.20	-5.61	8.06	14.20	-12.60
Lu	2.40	4.29	-5.81	7.89	14.13	-12.75

经考虑了 MHL 和 $M(HL)_2$ 络合物生成带来的影响.

3 实验部分

试剂 磺基水杨酸是美国 Aldrich Chemical Company, Inc., 制造的, 纯度大于 98%, 熔点为 $108^{\circ}C \sim 110^{\circ}C$. 用标准 NaOH 进行电位滴定确定配制溶液的浓度. 缓冲溶液由 $\frac{1}{2}[H_2L^-] + \frac{1}{2}[HL]^{2-}$ 组成, 配位体总浓度为 $5 \times 10^{-2} M$. 稀土氧化物的纯度为 99.9%, 由美国的 Aldrich Chemical Company, Inc.; American Potash E Chemical Corp. 和 Merr-Mcgee Chemical Corp. 出品, 按文献[3]所示的方法配制和标定稀土离子的溶液, 各稀土离子浓度约为 $1 \times 10^{-2} M$, pH 控制在 3 附近, 离子强度均维持在 0.1.

仪器 电位计是 pHM Research 84pH Meter, 用一个组合电极测量 pH 值, [5] 给出的镧系三价离子水解产物的离子积, 可推算出镧系离子水解的 pH 值约为 7~8.

化学方程式 (5) 表明, 在 $pH=6.5$ 左右, 镧系离子和磺基水杨酸能形成 ML, MHL, ML_2 和 $M(HL)_2$ 四种络合物, 其比例随 pH 值变化. 如果我们用标准的 NaOH 去滴定镧系离子和磺基水杨酸混合溶液, 并且控制在 $pH=7$ 以下, 按照道理, 既能防止水解, 又能计算出 β_{101} , β_{111} , β_{102} 和 β_{122} . 根据牛顿方法^[6]和 Simplex 程序^[7]设计的“CFIT”程序, 同时计算出上述四个参量需要很长时间或不能给出结果. 因此我们用 H_2L^- 和 HL^{2-} 缓冲溶液在 $pH=3$ 左右滴定镧系离子溶液, 用“MFIT”程序计算出 $\beta_{1(11)}$ 和 $\beta_{1(11)2}$, 并

作为已知值输入到“CFIT”程序中去，能较容易地得到稳定常数 $\beta_{1,0,1}$ 和 $\beta_{1,0,2}$ ，这时得到的 $\beta_{1,0,1}$ 和 $\beta_{1,0,2}$ 值，读数可达 0.001。

4 结果和讨论

图 1 给出了配位体缓冲溶液对金属离子的滴定曲线，络合物的生成使 pH 值降低。图 2 是标准 NaOH 对金属离子和配位体混合溶液的滴定曲线，络合物的生成使 pH 值远远偏离 NaOH 对纯配位体的滴定曲线。表 1 列出了所有的络合物稳定常数的数值。根据 pH 值的测量和计算过程中误差，可以估计 $\log \beta_{1,0,1}$ 和 $\log \beta_{1,0,2}$ 的误差分别为 0.03 和 0.08，而 $\log \beta_{1,0,1}$ 和 $\log \beta_{1,0,2}$ 的误差会更大一些。

以稳定常数的对数对镧系元素原子序数作图，会发现 MHL 和 ML 具有完全不同的变化规律（图 3）。前者与其他单羧酸配位体的络合物相一致，即在 Sm 处有一极大值，而在 Ho 或 Er 处有一最小值，曲线呈一个横卧的 S。文献 [8] 指出，镧系离子与单羧基的配位体的成键属于离子型键，也就是说它们稳定常数的对数与 pKa 作图是一个线性关系。但是，如果在羧基的邻位上有一个羟基，往往偏离这一线性关系。图 4 给出某些羧酸与钆形成络合物的稳定常数 pKa 与的关系，图中各点 (1-18) 所表示的配位体分别为甲酸、乙酸、丙酸、异丁酸、氯代乙酸、碘代乙酸、2-糠酸、N-乙酰甘氨酸、甲氧基醋酸、2-噻吩甲酰甲酸、邻位和间位甲氧基苯甲酸、苯甲酸、马来酸、2,3-双甲氧基丙酸、间苯二酸、邻苯二酸、环丁烷-1,1-二羧酸和磺基水杨酸的 MHL。磺基水杨酸与钆形成的 MHL 络合物稳定常数的对数与的 pKa 点偏在直线的左上方。这种偏离可能是由于镧系离子与 OH 基有一个较弱的键造成的。

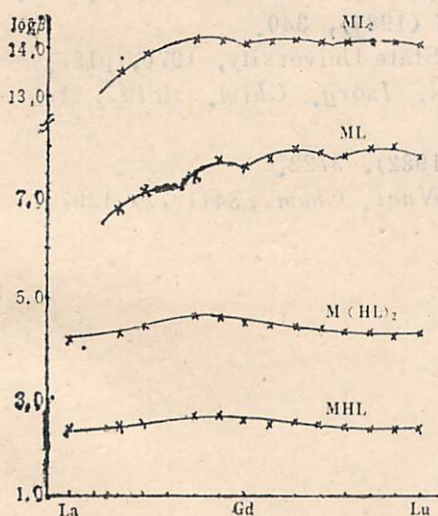


图 3 络合物稳定常数随镧系原子序数的变化

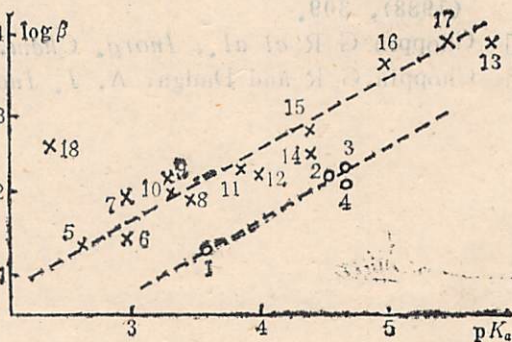


图 4 某些羧酸与钆形成的络合物的稳定常数与 pKa 的关系

ML 具有很高的络合物稳定常数，并且其对数与原子序数的变化具有四分组效应。我们知道，在 ML 络合物内镧系离子与配位体的成键是和 MHL 不同的，当磺基水杨酸进一步再失去羟基上的氢离子时，阴离子 L^{3-} 具有很强的成键能力。一方面它具有很高的负电荷，即在羧基上和羟基上各有一个负电荷，增加了成键的静电引力；另一方面，羧基上的两个氧

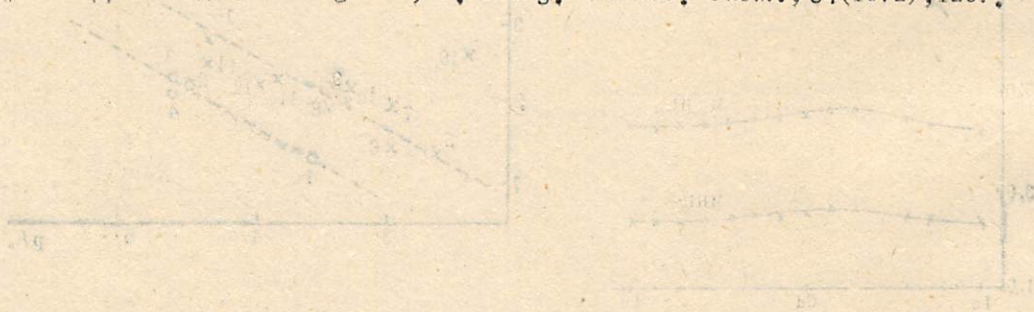
原子和羟基上的一个氧都能和镧系离子配位成键，形成一个具有双六元环的立体三角锥形螯合键，这些都导致了 ML 络合物较大的稳定常数。出现四分组效应的原因尚不清楚， $\log \beta_{1,01}$ 随原子序数变化的形成与 EDTA，扁桃酸相似[1,11]。

5 结束语

在确定了磺基水杨酸与镧系离子形成络合物的条件后，用两种不同条件的电位滴定测定了 MHL 和 ML 型络合物的稳定常数。前者无论在数值上还是随原子序数的变化形式上都与单羧酸络合物相似。后者具有较大的数值和四分组效应，这可能是 MHL 和 ML 具有不同的成键结构造成的。

参 考 文 献

- [1] Martell A E and Smith R M, *Critical Stability Constants*, Volume 3: Other Organic Ligands, Plenum Press, New York, 1977, p. 135.
- [2] Alberto Cassol *et al.*, *Gazzetta Chimica Italiana*, **102** (1972), 1118.
- [3] Kanekar C R, Thakur N V and Jogdeo S M, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **158** (1968), 759.
- [4] Thakur N V, Jogdeo S M and Kanekar C R, *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, **28** (1966), 2297.
- [5] Baes Charles F Jr and Mesmer C R, *The Hydrolysis of Cations* New York-Wiley, 1976, p. 131.
- [6] Sokolnikoff I S and Sokolnikoff E S, *Higher Mathematics for Engineers and Physicists*, McGrawhill Book Company, Inc., London, 1941, p. 476.
- [7] Caceci M S and Cacheris W P, *Byte*, **5** (1984), 340.
- [8] Pascual E, Ph. D Dissertation, Florida State University, 1976, p127.
- [9] Choppin G R, Liu Q L and Rizkalla E N, *Inorg. Chim. Acta.*, **145** (1988), 309.
- [10] Choppin G R *et al.*, *Inorg. Chem.*, **21** (1982), 3722.
- [11] Choppin G R and Dadgar A, *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, **34**(1972), 1297.



The Determination of Stability Constants for Lanthanide Complexes With Solfosalicylic Acid

Liu Qingliang

(China University of Science and Technology)

G. R. Choppin

(Florida State University)

Abstract

The complexation condition of lanthanide with sulfosalicylic acid is worked out roughly, and then the stability constants of complexes, including MHL , $M(HL)_2$, ML and ML_2 (M = lanthanide ions) are determined. The regularities of the stability constants with the number of lanthanide atoms are also discussed.

Key words: lanthanide complex, stability constant, complexation, sulfosalicylic acid.

Bi-Ca-Sr-Cu-O体系中的高温超导电性

陈祖耀 陈健 钱逸泰 潘国强 周贵恩* 孙式方**

夏健生** 方明虎** 张其瑞**

(应用化学系)

摘 要

本文报道掺 Pb 和不掺 Pb 的 Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系中高温超导电性的变化规律, 讨论了体系组成、制备条件、物相与超导电性的关系。在合适的制备条件下, Bi-Pb-Ca-Sr-Cu-O 体系中所形成的 T_c 为 103K 的物相, 除个别衍射峰外, 几乎与纯铋系的 4334 相完全一致。

关键词: 复合氧化物, Bi(Pb)-Ca-Sr-Cu-O 体系, 高温超导电性。

1 引言

Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系超导材料的发现^[1-4], 为非稀土元素体系具有更高 T_c 超导材料的研究开创了一个崭新的局面。该体系不仅具有较好的力学性质和明显的层形结构, 而且一般认为其中包括 30K、85K、100K 和 100K 以上的多种超导电性^[5-7]。因此, 分离或稳定该体系中各超导物相, 则是十分有趣的。事实上, 该体系的物相状况十分复杂。虽然掺杂有利于改善体系的超导电性, 但也使体系物相复杂化, 很不容易制得单相化合物。

本文讨论 Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系组成、Pb 的掺杂、制备条件、物相与超导电性的关系, 获得了 T_c 为 103K 的 Bi(Pb)-Ca-Sr-Cu-O 体系几乎完全类似于 $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_7$ 的单相化合物。

2 实验部分

样品制备方法采用传统的陶瓷工艺, 即用高纯的 Bi_2O_3 、 PbO_2 、 CaCO_3 、 SrCO_3 和 CuO 粉末为原料, 通过固相反应来制备 Bi(Pb)-Ca-Sr-Cu-O 体系的样品。原料经充分研磨混合后, 在 820℃ 下预烧 10~24h, 然后重新研磨后压成条状, 在空气或氧气气氛下烧结, 时间在数小时到几十小时, 烧结温度控制在 800℃—900℃ 范围内。

1988年8月18日收到。

*结构成分分析中心

**物理系

分别采用互感法和四引线法测量样品的交流磁化率和直流电阻与温度的关系。电阻测量所用数字电压表的灵敏度为 10^{-8} V, 样品温度测量使用经过标定的 Ge 电阻温度计。交流磁化率所用互感电桥的灵敏度优于 $0.01 \mu\text{H}$, 用铂电阻温度计和铜—康铜热电偶同时检测样品所处的温度。物相分析应用 D/MAX-rA 转靶 X 射线衍射仪, Cu(K α) 靶, 工作电压 40kV, 管流 20mA。在 Apple II plus 微机上进行 X 射线粉末衍射图的指标化, 并算出晶胞参数。

3 结果和讨论

3.1 Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系组成与超导电性的关系

实验证明, 很易在 Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系中获得 $T_{c0} = 80\text{K}$ 的超导体, 并在电阻或交流磁化率与温度关系曲线中, 出现另外的拐点, 预示存在高温超导电性^[6]。作者大幅度地改变 Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系的名义组成和实验制备条件, 测量该体系电学性质的变化。表 1 列出了主要的实验结果。由表可知, 当体系组成在一个很宽的范围变化时, 尽管制备条件相同, 体系的电学性质还是差别很大。即使同一名义组成的体系, 情况也是如此。图 1 显示 Bi、Ca、Sr、Cu 摩尔比为 1:1:1:3 时制备条件与电学性质的关系 (曲线 1, 2, 3 和 4 表示的烧结温度和烧成时间分别为 $885^\circ\text{C}, 17\text{h}; 880^\circ\text{C}, 17\text{h}; 855^\circ\text{C}, 42\text{h}; 950^\circ\text{C}, 5\text{h}$), 烧成温度低于 845°C 时, 材料不超导, 845°C 烧成, 主要出现 $T_c(\text{mid}) = 80\text{K}$ 超导相。随着烧成温度提高, 有可能出现高温超导电性或半导体性质。但是, 总的来说, 只要制备条件合适, 每一个组成体系都能制得 T_{c0} 为 $70\text{—}80\text{K}$ 超导材料。十分有趣的是, 在 170K 左右, 曲线 3 (A 部) 的电阻变化出现明显的非线性变化, 实验表明, 这种现象有时能重复出现, 看来不能简单地用实验误差来解释。

应该指出, 不同名义组成所显示出的高温超导电性的情况是不同的。图 2 给出不同名义组成的 Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系高温超导电性的情况 (曲线 1-8 的名义组成分别是: 1-BiCaSrCu₂O_y, 2-BiCaSrCu₃O_y, 3-BiCaSrCu₄O_y, 4-BiCaSrCu₅O_y, 5-BiCaSr₂Cu₂O_y, 6-Bi₃Ca₂Sr₂Cu₄O_y, 7-Bi₂CaSr₂Cu₂O_y, 8-典型样品的磁测量), 有的显著, 有的不显著, 其

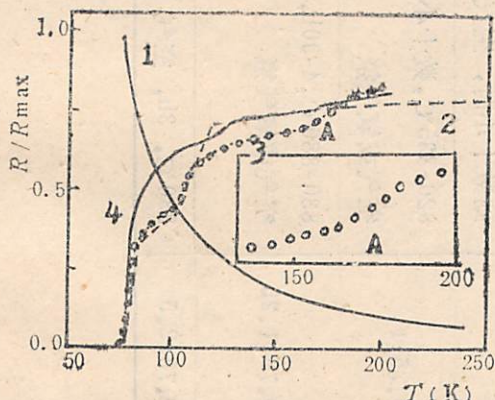


图 1 名义组成为 BiCaSrCu₃O_y 体系在空气下烧成的制备条件与电性

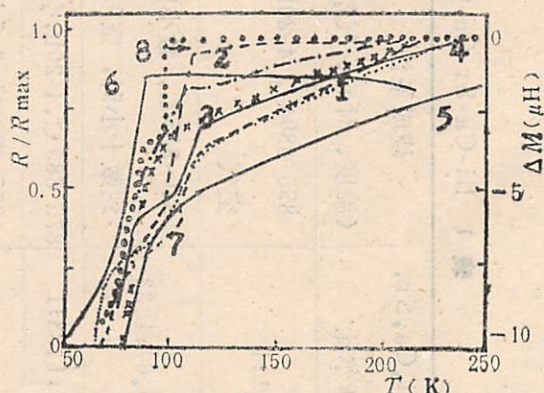


图 2 Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系中不同组成样品的高温超导电性 (箭头所指的曲线为交流磁化率测量, 其它均为电测量)

中含有高铜的体系, 如 Bi、Ca、Sr、Cu 摩尔比为 1:1:1:5 (曲线 4) 时, 超导临界转变温度可达 120K 以上, 其它组成比的体系也会在 100K 左右, 只是高温相的幅度有大有小。一般来说,

表 1 Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系不同名义组成试样的烧成条件与超导电性的关系

No	体系中 Bi, Ca, Sr, Cu 组成摩尔比	烧成条件 (温度、时间、气氛)	体系的电学性质
1	1:0.5:1:1	855-880°C, 4-20h, 空气	880°C, 4h 为金属导电相。时间增加, 出现 $T_c(\text{mid})$ 80K 超导相。 855°C, 12h 空气淬火, 有明显高温超导相, 且有 $T_{ce} = 75\text{K}$ 低温超导相
2	1:0.67:0.67:1.33	840-885°C, 数小时到数十小时, 空气	885°C, 16h 为半导体, 一般出现 $T_c(\text{mid}) = 80\text{K}$ 超导。高于 845°C, 出现高温超导相
3	1:0.67:1.33:1	875-885°C, 4-20h, 空气	880°C, 4h 为半导体, 一般有 $T_c(\text{mid}) = 85\text{K}$, $T_{ce} = 80\text{K}$, 无明显高温超导相
4	1:0.67:0.67:2.67	855-880°C, 0.5小时到数十小时, 空气	均有超导趋势, $T_c(\text{mid}) = 80\text{K}$; 860°C 的 $T_c(\text{onset}) > 100\text{K}$
5	1:0.75:0.75:1	820-835°C, 数十小时空气或氧气氛	820°C, 72h 为金属导电相。一般有 $T_c(\text{mid}) = 80\text{K}$ 超导; 835°C, 84h, 在氧气氛下也为 $T_c(\text{mid}) = 80\text{K}$ 超导相
6	1:0.75:0.75:1.25	830-880°C, 4-90h, 空气或氧气氛	在空气气氛下, 860°C 以上出现 $T_c(\text{mid}) = 80\text{K}$ 超导, 温度更高, 出现半导体、金属导电性, 有时会出现半导体→超导转变; 在氧气氛下, 830°C 长时间热处理, 也可出现 $T_c(\text{mid}) = 80\text{K}$ 超导。有明显的高温超导相
7	1:0.75:0.75:2.5	830°C, 3h, 空气	有 $T_c(\text{mid}) = 81\text{K}$ 的超导, 有明显的高温相

8	1:1:1:1	820-855°C, 10-70h, 空气或氧气	一般为金属导电; 高温下氧处理 70h, 出现 $T_c(\text{mid}) = 80\text{K}$, 无高温超导相
9	1:1:1:1,5	845-885°C, 5-40h, 空气	885°C, 17h 为半导体, 其它均有 $T_c(\text{mid}) = 80\text{K}$ 超导; 855°C, 42h 有明显的高温超导相; 样品经 950°C 处理, 出现 $T_c(\text{mid}) = 80-85\text{K}$ 超导, 个别情况下有高温超导相存在
10	1:1:1:2	830-890°C, 10h 以上, 空气或氧气	890°C, 10h 为半导体, 在氧气气氛下, 830°C, 84h 有显著高温相, 并有 $T_c(\text{mid}) = 80\text{K}$ 低温超导相
11	1:1:1:3	820-855°C, 20h 以上, 空气	均出现显著的高温超导相, 特别是在反复退火的条件下。
12	1:1:1:4	840-885°C, 4-40h, 空气	880-885°C, 16-20h 为半导体, 其它均有明显的高温超导相
13	1:1:1:5	855°C-885°C, 4-42h, 空气	880-885°C, 16-20h 空气淬火或自然冷却, 均为半导体, 其它都有超导趋势, 并有显著的高温超导相
14	1:1:2:6	880°C, 15h 空气	有 $T_c(\text{mid}) = 80\text{K}$ 超导
15	1:2:1:2	855-885°C, 20h 以 上, 空气	885°C, 16h 为半导体, 其它均有超导趋势, $T_c(\text{mid}) = 80\text{K}$

表 2 Bi(Pb)-Ca-Sr-Cu-O 体系不同名义组成试样的烧成条件与超导电性的关系

No	名义组成	烧成条件 (温度、时间、气氛)	体系电学性质
1	$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_6\text{O}_y$	855-890°C, 10min-70h, 空气或氧气	860°C, 10min, 即出现 $T_c(\text{mid}) = 85\text{K}$ 超导, 无明显高温超导相, 时间和氧气氛有助于高温超导相; 890°C, 数分钟即出现半导体→超导转变; 一般随时间增加, 出现 $T_c(\text{mid}) = 85\text{K}$, $T_{c0} = 80\text{K}$ 超导体, $T_c(\text{onset})$ 为 105-110K
2	$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$	855-880°C, 0.5-70h, 空气或氧气	$T_c(\text{mid}) < 70\text{K}$, 无明显高温相, 但临界超导转变温度大于 110K
3	$\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$	830-880°C, 0.5h-84h, 空气或氧气	在空气气氛下, 880°C, 0.5h 有 $T_c(\text{mid}) < 70\text{K}$ 的超导, 无明显高温超导相, 850°C, 4h 为半导体, 830°C, 48h, 则 $T_c(\text{mid}) = 107\text{K}$, 在 100K 处只剩下极小的残余电阻. $T_{c0} = 88.5\text{K}$; 在氧气气氛下 855°C, 6h $T_c(\text{mid}) = 92\text{K}$, 但 $T_{c0} = 69\text{K}$, 降低温度到 830°C, 60h, $T_c(\text{mid}) = 103\text{K}$, $T_{c0} = 97\text{K}$. 835°C, 84h $T_{c0} = 103\text{K}$
4	$\text{Bi}_{1.2}\text{Pb}_{0.8}\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$	830-855°C, 45-70h, 空气	一般均为半导体, 金属导电性质
5	$\text{BiPbCa}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$	830-855°C 45-70h	一般均为金属导电性质
6	$\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{1.2}\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$	835-855°C, 45-70h, 氧气	一般均为半导体或金属导电性

当出现明显的高温超导性时, 该体系的 T_c 比较低, 只在 70K 左右. 反之, 对 T_c 高于 80K 的体系, 有时几乎观察不到高温超导电性. 总的说来, 要在该体系中具有性能较好的, 或具有高温超导电性的样品的制备条件比较苛刻, 尤其是烧成温度的范围相当窄.

3.2 铅对 Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系高温超导电性的影响

表 2 列出 Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系中铅的添加量以及相应制备条件与其超导电性之间的关系. 由表可知, 铅的适当添加不但很容易使 Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系获得 T_c 为 80K 左右的超导电性, 而且还有助于相应体系出现高温超导电性(图 3). 图中, 曲线 1-7 的名义组成和制备条件分别是: 1-Bi_{1.5}Pb_{0.5}Ca_{1.5}Sr_{1.5}Cu₂O₇, 烧成温度, 830°C, 烧成时间 48h, 氧气氛; 2-Bi_{1.5}Pb_{0.5}Ca_{0.5}Sr_{1.5}Cu₂O₇, 835°C, 72h, O₂; 3-Bi_{1.5}Pb_{0.5}Ca_{1.5}Sr_{1.5}Cu₂O₇, 835°C, 84h, O₂; 4-Bi_{1.8}Pb_{0.2}Ca₂Sr₂Cu₆O₇, 865°C, 0.25h, 空气; 5-Bi_{1.8}Pb_{0.2}Ca₂Sr₂Cu₆O₇, 875°C, 0.5h 空气; 6-Bi_{1.8}Pb_{0.2}Ca₂Sr₂Cu₆O₇, 875°C, 4h, 空气, 反复烧成 4 次; 7-典型样品的磁测量. 当铅量过小或过大时, 在同样制备条件下, 却不能获得明显的高温超导电性. 实验表明, 试样的烧结温度和时间的长短是获得高温超导电性的重要因素. 830-835°C 范围内长期热处理, 有益于提高超导电性的获得. 温度过高只能获得 T_c (mid) 为 85K 的超导电性. 值得指出的是曲线 1A 处(约 190K 左右)也有电阻的非线性偏离, 但其幅度比纯 Bi 系的对应变化要小. 它们的实质都有待于进一步实验论证.

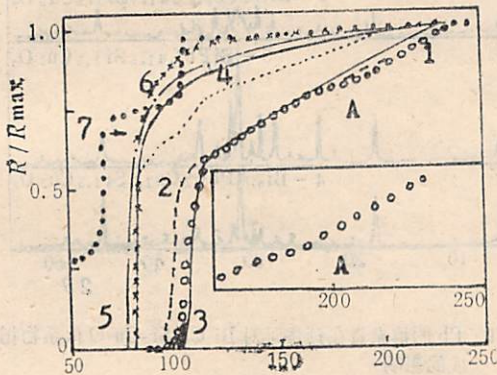


图 3 Bi-Pb-Ca-Sr-Cu-O 体系中的制备条件与高温超导电性的关系(箭头所指的曲线为交流磁化率测量, 其它为电测量)

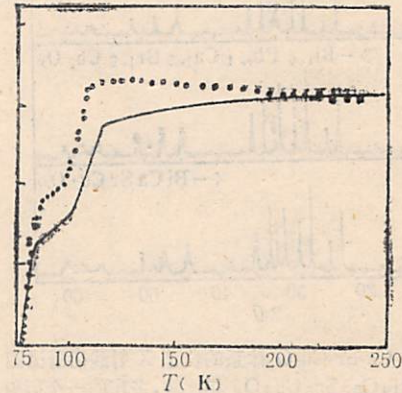


图 4 名义组成为 BiCaSrCu₃O_y 的样品在空气或氧气气氛条件下, 烧成后的超导电性

3.3 烧结气氛对制备高温超导电性的影响

无论是掺铅或不掺铅的 Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系, 为了获得高温超导电性, 除了烧结温度和时间有很大影响外, 烧结时的气氛对高温超导电性的出现也有很重要的作用. 图 4 显示 Bi, Ca, Sr, Cu 摩尔比为 1:1:1:3 体系同类样品在不同气氛下烧成的高温超导电性的比较(图 4 实线为氧气氛, 点线为空气气氛). 显然, 试样在氧气气氛下烧成比在空气气氛下烧成的性能要好. 前者高温超导电性显然要比后者好得多.

仔细分析图 3 所示的制备条件与超导电性的关系, 也可以认为, 通氧烧结有助于提高体系的零电阻温度, 对名义组成为 Bi_{1.5}Pb_{0.5}Ca_{1.5}Sr_{1.5}Cu₂O₇ 体系来说, 当在空气中烧结 48h 后, 虽然 T_c (onset) 和 T_c (mid) 分别可达 115K 和 107K. 而且在 100K 时, 电阻几乎完全降到零, 只剩下极少的剩余电阻, 但真正的零电阻温度却延伸至 88.5K. 但一旦改在氧气氛

中烧结, T_c 很容易达到 97K。随着烧结时间进一步增加, T_c 继续提高到 103K。磁化率测量也给出了相应的结果。由此可见, 体系氧含量可能仍与高温超导电性有密切的关系。

3.4 Bi(Pb)-Ca-Sr-Cu-O 体系的物相结构与高温超导电性关系

实验证明, 对 Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系来说, 只要烧结条件合适以及样品不与衬板反应, 则该体系的主要物相就是 $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_7$ 相 (图5-1)。属于正交晶系, 晶胞参数分别为 $a = 5.39 \text{ \AA}$, $b = 27.03 \text{ \AA}$, $c = 30.60 \text{ \AA}$ 。

作者已经制得了名义组成分别为 $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_7$ 和 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_7$ 的单相化合物, 正交晶系, 晶格常数分别为 $a = 5.37 \text{ \AA}$, $b = 27.13 \text{ \AA}$, $c = 30.56 \text{ \AA}$ 。其 X-射线谱图与 $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_7$ 的类似 (图5-2), 唯一不同之处是前者多了一个 d 值为 2.80 左右的额外衍射峰。图 6 说明 Pb 的不同掺杂量在预烧时对 Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系

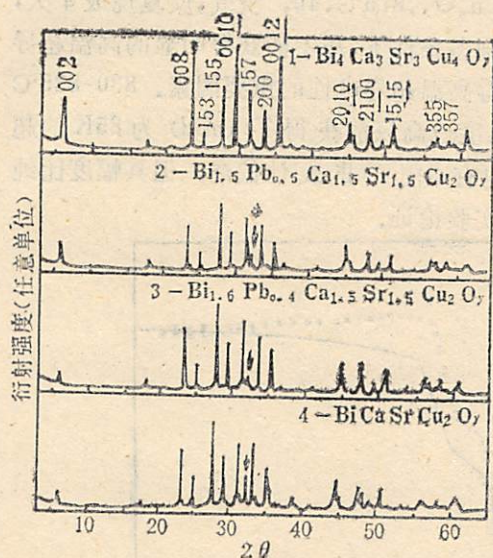


图 5 Bi-Pb-Ca-Sr-Cu-O 体系的典型 X 射线衍射谱图
* 与 $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_7$ 相比较, 多出的一个衍射峰 ($d = 2.80 \text{ \AA}$)

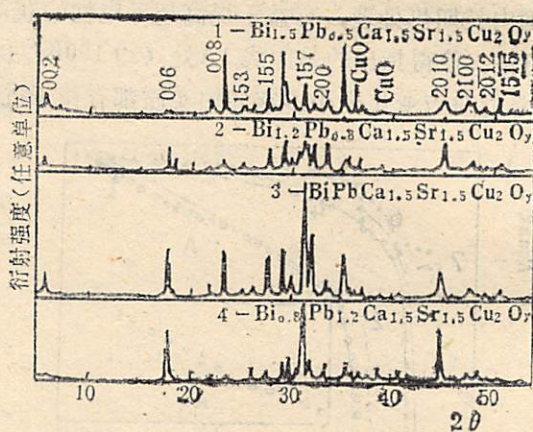


图 6 Pb 的掺杂量在预烧时对 Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系物相形成的影响

4334 物相形成的影响。随着 Pb 量的增加, 虽然 006、157 和 2010 衍射峰强度不断增强, 但 2.80 衍射峰却无显著变化。事实上, Pb 量大幅度增加并不能提高体系的高温超导电性 (表 2 №4-6), 有关物相的详细分析工作, 目前正在深入进行之中, 但是已可初步认为: (1) Pb 在 Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系中取代 Bi 的位置。(2) 掺 Pb 前后的“4334 相”, 虽然基本相同, 但超导电性却有显著的区别, 或许正是 $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_7$ 和 $\text{Pb}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_7$ 两者是一种很好的固溶体系, 虽然并不影响晶胞参数, 但是由于 Pb 有可能部分高价态, 形成变价体系, 稳定了高温超导电性。

4 结论

①只要制备条件合适, 在不同名义组成的 Bi-Ca-Sr-Cu-O 体系中均能观察到超导临界转变温度高于 100K 的现象, 但是这些体系的制备条件特别是烧结温度的范围相当窄。

②Pb的掺杂有利于高温超导电性,目前已能获得 T_c 高于103K的超导材料,且具有强烈的抗磁性。过量掺杂一般使体系具有金属导电性质。③掺Pb与不掺Pb两者4334相的X-射线衍射图谱基本类似,唯一不同的是前者多了一个 d 值为2.80的衍射峰。其解释有待进一步研究。目前有关该体系的工作已在深入进行之中。

参 考 文 献

- [1] Michel C et al., *Z. Phys.* **B68** (1987), 421.
- [2] Maeda H et al., *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **27**(1988), L209.
- [3] Chu C W et al., *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 941.
- [4] Hazen R M et al., *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 1174.
- [5] Zandbergen H W et al., *Nature*, **333**(1988), 620.
- [6] Torrance J B et al., *Solid State Commun.* **66**(7) (1988), 703.
- [7] 陈祖耀、陈健、钱逸泰等, 高温超导体全国超导学术会议论文集宝鸡稀有金属加工研究所出版, 1988年4月。

High T_c Superconductivity of Bi-Sr-Ca-Cu-O System

Chen Zuyao Chen Jian Qian Yitai Pan Guoqiang, Zhou, Guien
Sun Shifang Xia Jiansheng FanMinfu Zhang Qirui
(Dept of Applied Chemistry)

Abstract

High T_c superconductivity of undoped and Pb-doped Bi-Sr-Ca-Cu-O system is reported. The relationships between nominal composition of the system, preparation condition, phase and superconductivity are also discussed. At appropriate preparation condition the phase of $T_c = 103\text{K}$, obtained in Bi-Pb-Ca-Sr-Cu-O System, is almost identical with 4334 phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O system except for individual diffractions.

Key words: Complex oxide; Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O System; High T_c superconductivity.

籍4-(2-噻唑偶氮)间苯二酚螯合物 和反相高效液相色谱测定钒和钴

林长山 张孝松 李广春 梁树权*

(用应化学系)

摘 要

研究反相高效液相色谱法分离和测定钒(V)和钴(II)的4-(2-噻唑偶氮)间苯二酚螯合物的诸条件;提出用液相色谱法同时测定这二个元素的新方法,并探讨了异离子对此新方法的影响。校正曲线的线性范围是0.05—5.0ppm钒(V)和0.05—3.0ppm钴(II);其绝对检出限(以信噪比=2:1计)分别是0.3和0.4ng。本法方已应用于实际样品中的钒和钴的测定。

关键词: 钒和钴的测定, 4-(2-噻唑偶氮)间苯二酚, 反相高效液相色谱, 合金钢和催化剂回收液分析。

高效液相色谱法(HPLC)通常用于有机化合物和生物活质的分离和测定。近年来,用其分离和测定痕量金属离子受到广泛的注视。这个方法是将金属离子与有机试剂生成螯合物,借适宜的键合固定相和流动相进行分离,继以紫外-可见光度、荧光或电化学法检测,以达到多元素同时测定的效果。有关这方面的研究工作已有评述^[1-3]。

反相高效液相色谱法(RPHPLC)具有通用、灵敏、方便和重现性好的优点^[4-5]。采用柱前衍生的多元素的螯合物,借HPLC分离和同时测定,就更为经济、快速、可靠而适用。最常用作柱前衍生的螯合剂有二硫代氨基甲酸盐、双硫脲、8-羟基喹啉^[1-3]、4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚(PAR)^[6-11]和有关偶氮染料^[12-14]。

许多用于光度法测定金属离子的高灵敏的偶氮染料,也适用于其金属螯合物的HPLC分离和光度检测。4-(2-噻唑偶氮)间苯二酚(TAR)的螯合体系与PAR相似,但试剂本身及其金属螯合物更难溶于水,而溶解于与水互溶的有机溶剂的水溶液中。TAR已广泛用作

1988年9月2日收到。

* 中国科学院化学研究所。

许多金属离子的光度法测定^[1-5]，其螯合物也较稳定，估计它将适合于HPLC的研究。

本文研究钒(V)和钴(II)与TAR螯合物的柱前衍生和RPHPLC分离的各种条件。结果表明，RPHPLC测定ppb级的钒和钴是可行的。

1 实验部分

1.1 仪器

液相色谱实验均在配有SPD-1型紫外-可见分光光度检测器、R-122T型记录仪和C-R2A型积分仪的LC-4A型HPLC仪(均为日本岛津公司产品)上进行；用UV-240型记录式分光光度计(日本岛津公司)进行螯合物吸收光谱测量；用721型分光光度计(上海分析仪器三厂)作螯合物的吸光度测定；用pH S-2型酸度计作试样溶液和流动相的pH测量。色谱柱为粒径 $10\mu\text{m}$ 的Shim-pack PNH₂型， $250\text{mm} \times 4.6\text{mm}$ (日本岛津公司)。

1.2 试剂和溶液

钒(V)标准溶液：准确称取 NH_4VO_3 (分析纯)，溶解于 1M NaOH溶液中，用硫酸调节至微酸性后，稀释至一定体积。钴(II)标准溶液：称取一定量的金属钴片(99.99%)溶解于浓盐酸-硝酸中，蒸发至近干后，用水温热至盐完全溶解并稀释至一定体积。TAR(纯度97%，Aldrich Chemical Inc., USA)配制成 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 的甲醇溶液。流动相是含 0.01M Li_2SO_4 和 0.01N HAc-NaAc缓冲剂(pH 5.0)的甲醇-水(25:75, V/V)溶液。所用其它试剂和溶剂均为分析纯级。

1.3 实验步骤

于含 $0.5\text{--}50\mu\text{g}$ 钒(V)和 $0.5\text{--}30\mu\text{g}$ 钴(II)的微酸性溶液(体积不大于 2ml)中，加入 2.0ml 0.1M HAc-NaAc缓冲溶液(pH 5.0)、 1ml 1%盐酸羟胺溶液、 2ml $1 \times 10^{-3}\text{M}$ TAR溶液。置混合溶液于沸水浴中加热 20min 。待溶液冷却后，加入 5ml 甲醇，用水稀释至 10.0ml 并摇匀。用 $0.45\mu\text{m}$ 孔径的过滤膜将所得溶液过滤，吸取其 $20\mu\text{l}$ 注入色谱柱上，用上述流动相，以流速 $1.0\text{ml}/\text{min}$ 淋洗。淋出液中的螯合物于 545nm 处检测。钒和钴的量借测量各自的峰高来测定。

2 结果与讨论

2.1 螯合物的柱前衍生条件和检测波长的选择

于含盐酸羟胺的pH 4.5-5.5的 0.02M HAc-NaAc缓冲溶液中，钒(V)和钴(II)均与TAR生成稳定且具恒定吸光度的红色螯合物，其最大吸收分别在 550nm 和 520nm 处，此与文献^[1,6,7]报道相符，也与液相色谱的停流波长扫描结果完全一致。选用 545nm 作此二螯合物的检测波长。无盐酸羟胺下，钒(V)不与TAR反应。于上述条件下，二者反应甚慢，需 180min ，其反应方可完全，因此须置于沸水浴中 $15\text{--}30\text{min}$ 。盐酸羟胺和加热对钴(II)-TAR螯合物的吸光度影响甚微。因试剂本身和此二螯合物都微溶于水，试样溶液中的甲醇浓度不应小于50%。TAR浓度于 $1 \times 10^{-4}\text{--}1 \times 10^{-3}\text{M}$ 范围，对各含 1ppm 的钒(V)和钴(II)的同时测定的峰高无影响，这样所制得的螯合物溶液至少一星期内测得的峰高无明显变化。

2.2 流动相中甲醇浓度的影响

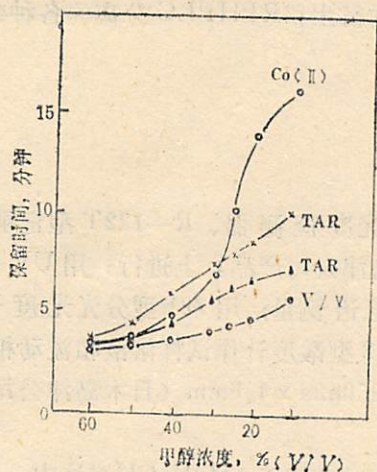


图1 甲醇浓度对保留的影响

25% (V/V) 甲醇。

2.3 流动相中 Li_2SO_4 浓度的影响

为改变各组分的疏水性，增加它们在柱上的保留，从而改善它们的分离度，并减少它们在柱上的分解，于含 0.01M HAc-NaAc 缓冲剂 (pH 5.0) 的甲醇-水 (25:75, V/V) 流动相中，分别加入不同浓度的硫酸钠、硫酸锂、磷酸盐、溴化四丁基胺和十六烷基三甲溴化胺，研究了它们对各组分保留的影响，发现硫酸锂能在甲醇浓度低于 60% 时使钒 (V)-TAR 螯合物出峰，且钴 (II)-TAR 螯合物与未反应的 TAR 的峰完全分离开；二螯合物的峰形也大为改善。这是由于硫酸锂于此色谱体系中起着盐析剂的作用，减少二螯合物峰的拖尾现象。最宜的硫酸锂浓度为 0.01M (见图 2)。

2.4 流动相中缓冲剂及其 pH 的影响

试验了含 0.01M Li_2SO_4 的 25% 甲醇-75% 水流动相中，分别加入不同 pH 的各种缓冲剂，如 HAc-NaAc、三(羟基甲基)氨基甲烷 (Tris) 和 KH_2PO_4 - Na_2HPO_4 ，对各组分保留的影响。结果表明，以 0.01M HAc-NaAc 为佳；流动相的 pH 对各组分的保留影响都不大；于 pH 4.5-6.0 范围，二螯合物的峰达到不变的最大峰高，估计是于此缓冲条件下抑制了螯合物在流动相中的离解。其最宜的 pH 为 5.0。

2.5 色谱图和校正曲线

图 3 是依实验步骤所得的钒 (V) 和钴 (II) 与 TAR 生成的螯合物的色谱分离图，其

于 Shim-pack PNH₂ 色谱柱上，研究了多种溶剂，如甲醇、乙腈和四氢呋喃与水的二元混合溶液及其三元体系，作流动相，发现甲醇-水体系适宜于钒 (V) 和钴 (II) 的 TAR 螯合物的分离，但任何改变甲醇的浓度也难将钴 (II)-TAR 螯合物与未反应的试剂分离开，且甲醇浓度不足 60% 时，钒 (V)-TAR 螯合物不出峰。因此，于流动相中加入各含 0.01M 的 Li_2SO_4 和 HAc-NaAc 缓冲剂 (pH 5.0)，研究其中甲醇浓度对各组分保留的影响 (图 1)。(图中流速为 1.0 ml/min)。各组分的保留时间随甲醇浓度的增加而减少，这与 RPHPLC 理论是一致的。最宜结果为

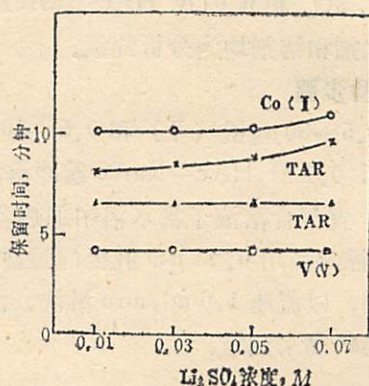


图 2 Li_2SO_4 浓度对保留的影响

保留时间分别是 4.35 和 10.13 min; 两种不同质子形态的未反应的试剂的保留时间分别是 6.49 和 8.03min. 可见都已达到基线分离的程度。

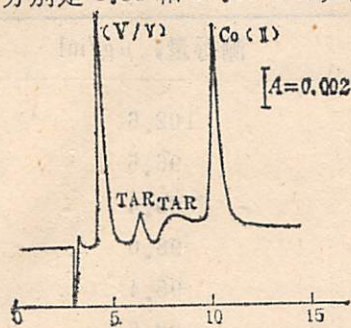


图 3 色谱分离图

同时测定钒和钴的校正曲线, 经回归分析得到的结果列于表 1. 二校正曲线的截距都甚小, 可知此二螯合物在本色谱条件下是很稳定的. 此方法的绝对检出限, 以试剂为背景, 于各螯合物之保留处的信噪比 2:1 时, 为 0.3ng 钒和 0.4ng 钴 (检测器的全量程为 0.01 吸光度单位)。

表 1 测定钒和钴的校正曲线的回归分析

参 数	金 属 离 子	
	V (V)	Co(II)
浓度范围, ppm	0.05 - 5.0	0.05 - 3.0
进样量, ng	1 - 100	1 - 60
斜率, 吸光度 ml/ μ g	0.013	0.010
截距, 吸光度	-0.00048	-0.00028
相关系数	0.9994	0.9996

2.6 异离子的影响

于上述条件下, 逐一研究了异离子的影响. 对各 5 μ g 钒和钴的同时测定, 干扰不大于 $\pm 5\%$ 时, 下述离子的容许量 (μ g) 是: Al(III), Ca(II), Ga(III), Mg(II), Pd(II), Zn(II), 100; Cd(II), Hg(II), 50; Fe(II, III), 30; Cu(II), 25; Ni(II), Mn(II), Pb(II), Pt(II), 20; Ce(III), Mo(VI), W(VII), 10; Ti(IV), 5. 所试验的异离子中, 仅 Cr(III, VI) 引起严重干扰, 产生负误差. 可见此方法的选择性是很高的。

2.7 样品分析

为检验本方法的重现性和准确度, 将此方法应用于实际样品的分析. 合金钢和钒碲试样, 依作者以前报告^[1]的步骤处理; 催化剂回收液, 经适当稀释并调节至微酸性后, 按上述实验步骤分别进行螯合物的衍生和液相色谱测定. 所得结果分别列于表 2 和 3。

表 2 合金钢和钒碲中钒的测定

样 品	本方法测得量*, %	标准值, %
合金钢 19#	0.29	0.29
钒碲	1.93	-

* 五次分析的平均值

表 3 催化剂回收液中钴的测定

测定次数	测得量, $\mu\text{g/ml}$
1	102.6
2	96.5
3	99.4
4	98.6
5	95.4
平均值	98.5
标准偏差	3.8
相对标准偏差, %	2.8

3 结论

高灵敏的偶氮染料与金属离子所生成的螯合物, 用 RPHPLC 分离和光度检测, 较之光度法测定更灵敏, 也更具选择性, 可实施痕量多元素的同时测定。TAR 与许多过渡金属离子生成稳定的螯合物, 预见用其它键合固定相还可实现某些多元素的分离和测定。

参 考 文 献

- [1] Schwedt G, *Chromatographia*, **12** (1979), 613.
- [2] O'Laughlin J W, *J. Liq. Chromatogr.*, **7** (1984), 127.
- [3] Steinbrech B, *J. Liq. Chromatogr.*, **10** (1987), 1.
- [4] Snyder L R, Kirkland J J, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 2nd ed., Wiley, New York, 1979, Chapter 7.
- [5] Melander W R, Horvath C, *High-performance Liquid Chromatography*, Vol. 2 (ed. by Horvath C.), Academic Press, New York, 1980, pp. 114—120.
- [6] 星野仁、四ツ柳隆夫、青村和夫, *分析化学 (日)*, **27** (1978), 315.
- [7] 渡边英三郎、中岛英充、蝦名毅、星野仁、四ツ柳隆夫, *分析化学 (日)*, **32** (1983), 469.
- [8] Hoshino H, Yotsuyanagi T, *Anal. Chem.*, **57** (1985), 625.
- [9] Roston D A, *Anal. Chem.*, **56** (1984), 241.
- [10] Zhang Xiaosong, Zhu Xiangping, Lin Changshan, *Talanta*, **33** (1986), 838.
- [11] 林长山、张孝松、朱祥平, *分析化学*, **1** (1987), 1000.
- [12] Shijo Y, Sakai K, *J. Chromatogr.*, **333** (1985), 133.
- [13] Lin Changshan, Zhang Xiaosong, *Analyst*, **112** (1987), 1659.
- [14] 张孝松、林长山, *分析化学*, **16** (1988), 122.
- [15] *CRC Handbook of Organic Analytical Reagents* (Cheng K L, Ueno K, Imamura T. Eds.), CRC Press, Boca Raton, Fl, 1982, pp. 203-212.
- [16] Murthy R N, Dash R, Rao D V, *J. Indian Chem. Soc.*, **61** (1984), 181,

Determination of Vanadium and Cobalt as 4-(2-Thiazolylazo) resorcinol Chelates by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography

Lin Changshan Zhang Xiaosong Li Guangchun Liang Chuchuan

(Department of Applied Chemistry)

Abstract

The reversed-phase high-performance liquid chromatographic determination of vanadium (V) and cobalt (II) chelates with 4-(2-thiazolylazo) resorcinol is investigated. The metal chelates in 50% methanol solution are separated within 12 min on an aminobonded stationary phase by using methanol-water (25:75, *V/V*) containing 0.01 *M* each of Li_2SO_4 and HAc-NaAc buffer (pH 5.0) as the mobile phase at a flow-rate of 1.0 ml/min and are detected at 545 nm. The detection limits for vanadium and cobalt are 0.3 and 0.4 ng, respectively. The method is applied to the determination of vanadium in alloy steel and vanadium slag, and cobalt in catalyst recovery solution.

Key words: vanadium determination, cobalt determination, 4-(2-thiazolylazo) resorcinol, reversed-phase high-performance liquid chromatography, alloy steel analysis, catalyst recovery solution analysis.

7-亚甲基-1,4,6-三氧螺 [4,4]壬烷的共聚反应*

潘才元 王寅

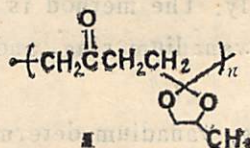
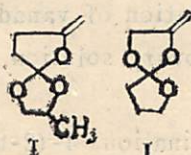
(材料科学与工程系)

摘 要

叙述了7-亚甲基-1,4,6-三氧螺[4,4]壬烷与给电子单体醋酸乙烯酯(VA)、受电子单体丙烯酸甲酯(MA)和丙烯腈(AN)的自由基共聚合反应。分析共聚物的红外、核磁共振氢谱和碳谱,确定了共聚物的结构。该螺环单体能与VA很好共聚,共聚物的组成比和产率受温度的影响。当与MA、AN共聚时,投料比影响共聚物产率,而不影响共聚物组成比。通过对CT络合物研究,探讨了共聚反应机理。对取代基影响共聚活性,共聚物结构作了初步研究。

关键词: 7-亚甲基-1,4,6-三氧螺[4,4]壬烷共聚反应, CT络合物, 自动共聚反应。

2-甲基-7-亚甲基-1,4,6-三氧螺[4,4]壬烷(I)在自由基引发剂存在下,能进行开环



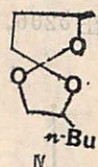
聚合反应,得到分子量较高的聚合物^[1]。与2-亚甲基-1,4,6-三氧螺[4,4]壬烷(II)比较,单位I的聚合活性较高,生成了结构式(III)所示的聚合物^[1]。而单体II生成的聚合物中,90%以上为加成聚合结构单元^[2]。这说明单体的聚合活性、聚合物的结构等与取代基的位置有着密切的关系。另外,单体I的环醚氧具有推电子作用,双键上电子云密度增大,是给电子单体。研究它与其它单体的共聚反应是十分有意义的。

* 1988年11月12日收到。

* 中国科学院科学基金资助课题。

1 实验部分

丙烯腈、丙烯酸甲酯和醋酸乙烯酯用减压蒸馏方法除去阻聚剂，然后放在冰箱内待用。单体 I 和 2-*J* 基-7-亚甲基-1,4,6-三氧螺[4,4]壬烷 (IV) 按照文献[1]的步骤合成。



1.1 共聚合反应

与VA、MA和AN的共聚合反应是在封管内进行的。将单体 I (或IV)、AN和引发剂以一定比例均匀混合，放在10ml封管中。在高真空下除去聚合反应体系内的空气，最后充氮、封管，放在预先恒定在一定温度的油浴中。到预定的时间后，将反应混合物倒入正庚烷中，沉淀出粗产物。再溶解在二氯甲烷中，逐滴加入正庚烷，收集精制的聚合物，将其放在50°C真空烘箱中干燥48h。待测共聚物的结构和性能。

1.2 紫外吸收光谱的测定

单体IV (或I) 与AN溶解在1,2-二氯乙烷中，总浓度保持在0.3mol/l，每个组分的浓度从0.05mol/l改变到0.25mol/l。混合液放在样品池中，单体IV的溶液(浓度与混合液中单体IV相同)放在参比光路中扫描，得到一张吸收光谱图。再减去以1,2-二氯乙烷为参比，与混合液中AN浓度相同的AN溶液的吸收值，就可得到一张纯CT(电荷转移)络合物的紫外吸收谱。

2 结果与讨论

2.1 共聚合反应及共聚物结构

表1 单体 I、IV与VA、MA和AN的共聚合反应

实验号	共聚单体		引发剂 (Mol%)	共聚合反应		聚合物产率 (%)	M ₁ 的克分子百分数 (mol%)	
	M ₁	M ₂		T(°C)	t(h)		投料	共聚物 ^a
1	I	VA	DTBP(2)	120	18	52	50.0	46
2	I	VA	AIBN(2)	60	32	29	50.0	33
3	I	MA	AIBN(1)	60	1.0	80	50.0	29
4	I	MA	AIBN(1)	60	2.0	40	66.7	31
5	I	AN	AIBN(1)	60	10.0	75	50.0	46
6	I	AN	AIBN(1)	60	10.0	30	66.7	47
7	IV ^b	AN	—	20	—	—	50.0	—
8	IV	AN	—	60	50	10	50.0	47
9	IV ^c	AN	AIBN(2)	60	50	28	50.0	48

a 根据元素分析结果的计算值，核磁共振氢谱数据作核对。

b 无引发剂，在室温下，与空气接触，没有得到聚合物。

c 在氯苯中的溶液聚合(0.5g单体/ml)。

我们研究了单体 I、IV 与 VA、MA 和 AN 的共聚合反应，结果列于表 1。

由表 1 可见，单体 I 与 VA 能很好共聚。聚合物经纯化后，得到的核磁共振碳谱如图 1 所示。在 $\delta 206, 109\text{ppm}$ 处存在的吸收峰，分别是由酮基碳、缩酮碳造成的。说明单体 I 在自由

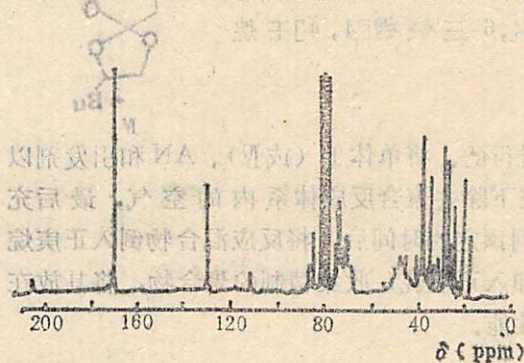
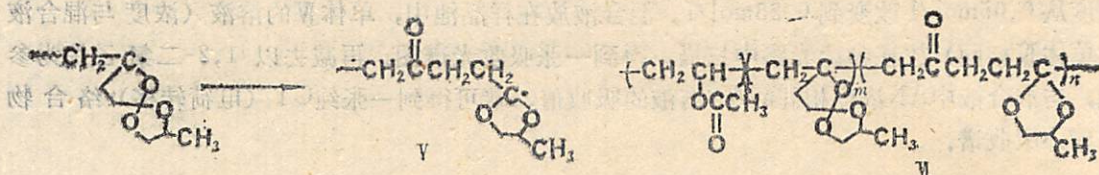


图 1 单体 I 与 VA 共聚物的核磁共振碳谱 (CDCl_3)

基引发剂存在下，发生了如式 1 所示的单开环反应，继而进行链增长，生成了具有酮基和缩酮基的结构单元 (III)。 $\delta 172\text{ppm}$ 的吸收峰是由 VA 中酯基碳造成的。除以外，没有发现其它酯基碳吸收峰。说明自由基 V 没有进一步开环，生成主链上含酯基的聚合物。在 $\delta 131\text{ppm}$ 处的螺环碳吸收峰证明了共聚物中存在单体 I 的加成结构单元。因此，该共聚物具有 VI 所示的结构式。

当单体 I 与受电子单体 AN 和 MA 共聚，得到的聚合物碳谱图分别见图 2、3。在 $\delta 210\text{ppm} - 150\text{ppm}$ 之间无酮基和酯基碳吸收峰。



在 $\delta 131\text{ppm}$ 、 $\delta 83\text{ppm}$ 处的吸收峰分别是由螺环碳和主链上的环碳原子造成的。在图 2 上，

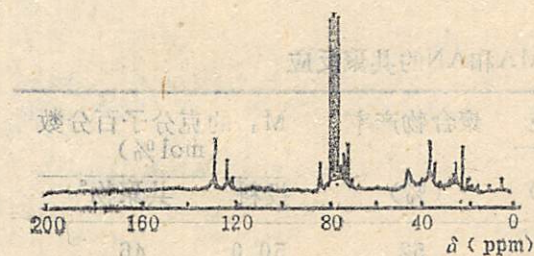


图 2 单体 I 与丙烯腈共聚物的核磁共振碳谱 (CDCl_3)

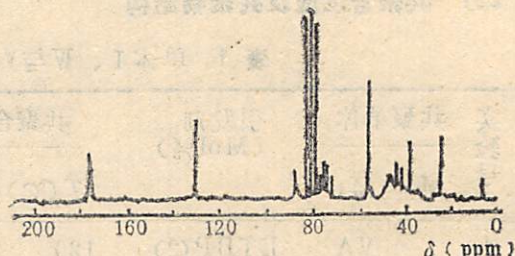


图 3 单体 I 与丙烯酸甲酯共聚物核磁共振碳谱 (CDCl_3)

$\delta 123\text{ppm}$ 是腈基碳吸收峰。在 $\delta 170\text{ppm}$ 处有 MA 的酯基碳吸收峰，说明这两个共聚物的结构式如 VII、VIII 所示。

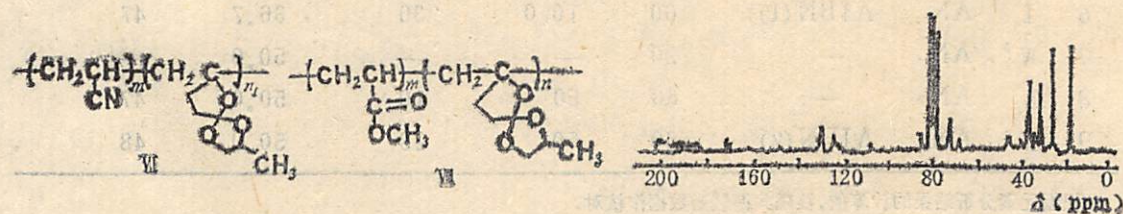
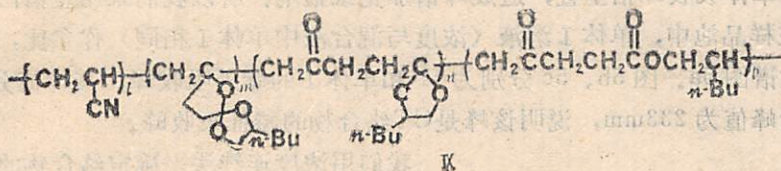


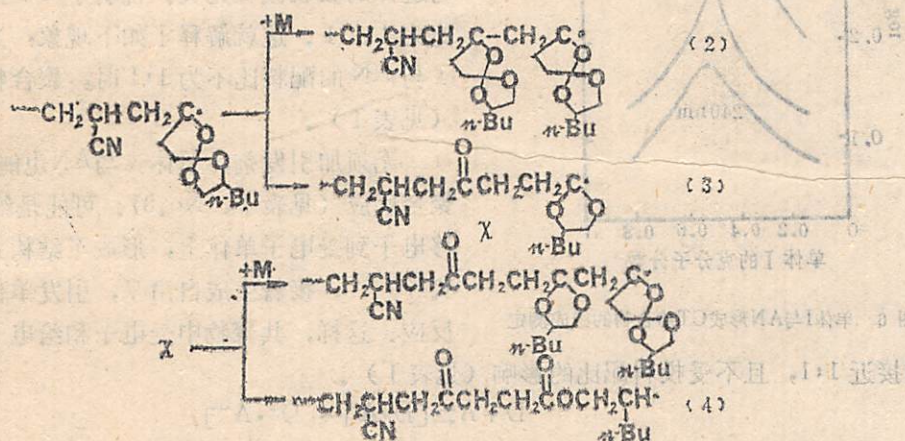
图 4 单体 IV 与丙烯腈共聚物的核磁共振碳谱 (CDCl_3)

当 2-J 基取代的单体 IV 与 AN 共聚时, 测定其核磁共振碳谱 (见图 4), 可以发现在 $\delta 207\text{ppm}$ 、 173ppm 、 128ppm 和 107ppm 处有吸收峰, 分别说明共聚物中存在酮基、酯基、螺环和缩酮基。 $\delta 123\text{ppm}$ 是腈基碳吸收峰。 这些事实说明共聚物具有式 IX 所示的结构。



除核磁共振碳谱外, 红外和核磁共振氢谱也支持共聚物 I-VA、I-AN、I-MA 和 IV-AN 分别具有 VI、VII、VIII、和 IX 所示的结构。

由结构式 IX 可以推测, 单体 IV 在共聚过程中进行了如式 (2)、(3) 和 (4) 所示的加成和开环反应:



2.2 CT络合物及共聚反应机理

单体 I 与 VA 的共聚活性较低, 共聚物组成比受聚合温度影响。 而 I 与 AN、MA 共聚时, 活性较高, 共聚物组成比基本不受单体配比的影响 (见表 1), 说明后两单体对之间存

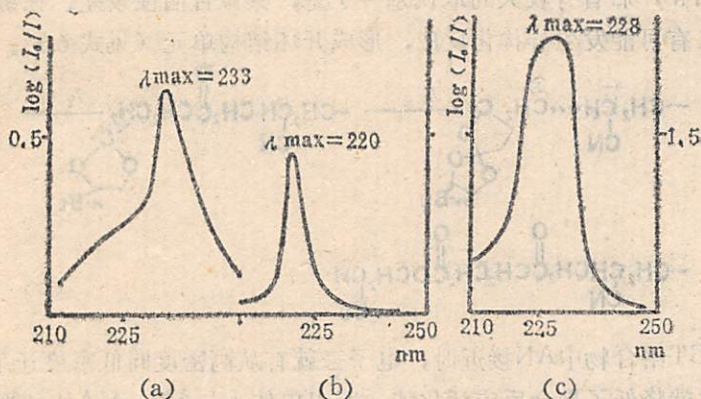


图 5 (a) 单体 I-AN 混合液 (二氯乙烷作溶剂) 与含相同浓度的单体 I 的紫外差谱; (b) AN 溶液 (二氯乙烷) 的紫外吸收谱; (c) 单体 I 溶液 (二氯乙烷) 的紫外吸收谱

在研究过程中,本校柯玉萍和朱清仁同志分别测定了聚合物的核磁共振氢谱和碳谱,陈昆松同志测定了红外光谱,在此表示感谢

参 考 文 献

- [1] Pan C Y, Wang Y and Huang W Y, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **7** (1986), 627.
- [2] Bailey W J, *Polymer J.*, **17** (1985), 85.
- [3] McGlynn S P, *Chem. Rev.*, **58** (1958) 1113.
- [4] Fukuda H, Hirota M, Endo T, Okawara M and Bailey W J, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **20** (1982), 2935.

Copolymerization of 7-Methylene-1, 4, 6-Trioxaspiro(4, 4)nonane

Pan Caiyuan Wang Yin

(Department of Materials Science and Engineering)

Abstract

This paper describes the copolymerization of 7-methylene-2-methyl (or *n*-butyl) -trioxaspiro (4,4) nonane (MTN) with vinyl acetate (VA), or methyl acrylate (MA), or acrylonitrile (AN). The structure of copolymers is identified by analyses of IR, ^1H and ^{13}C NMR spectra of copolymers. The results indicate that the copolymerization of MTN and VA takes place, the repeating units and their relative amount affected by copolymerization temperature. In the copolymerization of MTN with MA, or AN, the feed composition affects the yields of the copolymers, but does not affect the composition of copolymers. The CT complex may participate the copolymerization. The copolymerization mechanism, and the effect of substituents on the reactive activity of MTN, and the structure of copolymers are discussed.

Key words: 7-methylene-1,4,6-trioxaspiro[4,4]nonane, copolymerization, CT complex, spontaneous copolymerization.

CeO₂上CO和CO₂吸附表面体的 红外光谱研究

伏义路 田扬超 项肖宜

(中国科学技术大学)

(安徽大学)

摘 要

应用红外光谱技术研究了CO, CO₂等在氧化态和还原态CeO₂上表面吸附体的形成及反应, 归属了所观察到的红外吸收带, 证实在表面上存在HCO₃⁻, HCOO⁻, 及两种不同键合方式的CO₃²⁻等表面物种. 观察到HCO₃⁻有两种存在形式, 一种在较高的温度下稳定, 一种在较低温度下稳定. 在不同温度下HCOO⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻三种表面物种之间可相互转化, 在氧化态样品上, CO最终氧化生成CO₂气体.

关键词: CO吸附, CO₂吸附, 表面吸附体, 表面红外光谱.

1 前言

CeO₂是常见的稀土氧化物之一, 目前正被大力开发利用. 它具有相当强的氧化还原能力及储氧功能, 许多氧化还原催化剂利用这种性质改善催化性能^[1-3]. Yao等^[1]研究了CeO₂在汽车排气净化催化剂中的储氧能力, 证明表面氧和晶格氧分别在500°C和750°C析出, 存在着Ce⁴⁺ ↔ Ce³⁺的平衡. ESR研究^[2]证明CeO₂经真空处理后出现较高缺陷浓度的CeO_{2-x} (0 < x < 0.5). 至今尚未见到关于CeO₂表面上CO, CO₂吸附的表面体的研究报道. 在不同氧化物表面上CO, CO₂的吸附的红外光谱研究报道已有很多, Busca和Lorenzelli对此有过详细的综述^[4]. 在各种氧化物上尽管有一些共性, 但是不同氧化物和不同处理条件下, 吸附后形成何种表面体及其红外吸收带位置均存在着差异. 尽可能详细地了解CeO₂表面上CO, CO₂吸附的表面物种及其转变, 对于搞清CeO₂在有关的催化反应中所起的作用, 会是有益的. 本文较系统地研究和鉴定了在不同条件下甲酸、CO和CO₂吸附于氧化态和还原态CeO₂表面上的吸附物种, 以及这些吸附体在不同温度和气氛下的反应和

1988年11月28日收到.

变化规律,为更好地利用这一我国丰产的稀土资源提供一些信息。

2 实验部分

2.1 仪器

实验所用的流动—真空系统及原位红外池同[5]。红外池的窗片是 CaF_2 单晶片。所用红外光谱仪是岛津产IR-435型,可对谱图进行差谱操作。

2.2 样品制备

样品是用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR级,上海跃龙化工厂生产)在管式炉中 500°C 和流动 O_2 气氛下焙烧2h分解而成的。自支撑的红外样品薄片是将样品磨细后用压片的方法制得的,压力一般为 $140\sim 160\text{ kg/cm}^2$ 。

2.3 样品预处理条件

氧化态样品预处理条件:样品首先在 450°C 下用流动 O_2 氧化1.5h,然后 450°C 下抽空30min,并在抽空下冷至室温,待真空度达到 $1 \times 10^{-2}\text{ torr}$ ($1\text{ torr} = 133.3\text{ Pa}$)左右记下本底谱。

还原态预处理条件:先经过同氧化态样品相同的氧化处理后,抽真空并通入 H_2 ,在 450°C 分别还原1h或5h,再在 450°C 抽空30min,冷至室温,抽空到 $1 \times 10^{-2}\text{ torr}$ 记下本底谱。

2.4 气体

实验用的 CO 是化工部光明化工所生产的,纯度为99.95%的色谱标定气。使用时用401脱氧剂脱氧和5A分子筛脱水。 CO_2 为钢瓶气,使用时未作进一步的处理。 H_2 为钢瓶气,使用时用105脱氧剂脱氧,5A分子筛脱水。实验用的甲酸蒸气是由分析纯的甲酸(浓度为98%,上海化学试剂总厂生产)真空汽化而成的。使用前预先在真空中除去溶解杂质。

3 结果与讨论

3.1 氧化态样品上的吸附情况

CO_2 吸附 样品经氧化处理后,通入流动的 CO_2 (流量为 26 ml/min),30min后抽空至 CO_2 压力为30torr于红外池中摄谱,不同温度下吸附的红外光谱见图1。 $2000\text{ cm}^{-1}\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 区域除气相的 CO_2 吸收带外,未见到其它吸收带,故图中略去未画。室温至 200°C ,只有 1580 cm^{-1} 、 1300 cm^{-1} 和 1400 cm^{-1} 三个较宽的吸收带,按照文献[4], CO_3^{2-} (碳酸根离子)在表面有三种键合形式,即对称的 CO_3^{2-} (非键合的或物理吸附的形式),单齿(Unidentate)的 CO_3^{2-} 和双齿(Bidentate)的 CO_3^{2-} 。自由 CO_3^{2-} 的红外吸收带为 1415 cm^{-1} 、 879 cm^{-1} 、 680 cm^{-1} ,形成单齿或双齿吸附后, 1415 cm^{-1} 的吸收带便会发生分裂,形成一对相距一定波数的吸收带。对于单齿吸附通常 $\Delta\tilde{\nu}\sim 100\text{ cm}^{-1}$,双齿则为 $\Delta\tilde{\nu}\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 。据此,我们把 1400 cm^{-1} 的弱吸收带归属为表面上对称 CO_3^{2-} 的吸收带^[4],而 1580 cm^{-1} 、 1300 cm^{-1} 两吸收带($\Delta\tilde{\nu}\sim 280\text{ cm}^{-1}$)归属为双齿吸附的 CO_3^{2-} 的两个吸收带^[4]。

甲酸吸附 为确定 HCOO^- (甲酸根离子)的红外吸收带位置,直接进行了甲酸的吸附。甲酸在 CeO_2 表面上吸附很强,稍高压就会使吸收带重迭而不能分辨,故实验时吸附压力取得很低,只有 0.12 torr 。在不同温度下吸附的红外光谱见图2。室温,有 1548 cm^{-1} 、

1368cm^{-1} 、 1358cm^{-1} 三个吸收带出现，它们分别对应于 HCOO^- 中的反对称 $\nu_{as}(\text{COO})$ ，C—H 面内变形振动 $\delta(\text{OCH})$ 及对称的 $\nu_s(\text{COO})$ 。由于样品在 $4000\text{cm}^{-1}\sim 2500\text{cm}^{-1}$ 区域内透过率较低，故 HCOO^- 中的 C—H 键伸缩振动的 $\nu(\text{CH})$ 的吸收带未能观察到。180℃ 时，三个吸收带均略有位移，它们分别位于 1560cm^{-1} 、 1370cm^{-1} 和 1360cm^{-1} 。265℃， HCOO^-

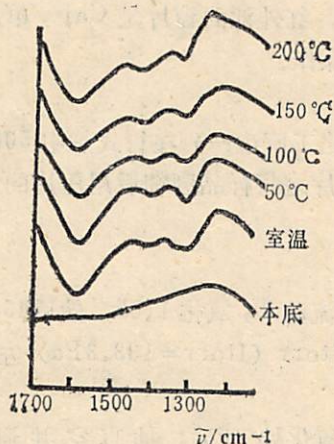


图 1 CO_2 在氧化态样品上吸附的红外光谱

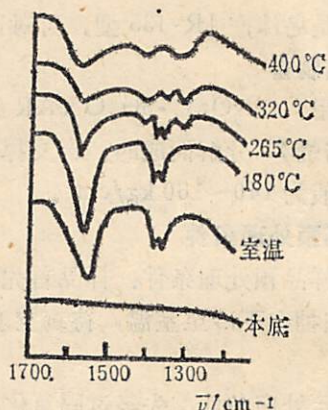


图 2 甲酸在氧化态样品上吸附的红外光谱

开始分解，由谱图可以看出分解时表面上有 CO_3^{2-} 吸附体产生（这时可见 1400cm^{-1} 、 1300cm^{-1} 两吸收带出现）， 1567cm^{-1} 较宽的吸收带可能是双齿 CO_3^{2-} 的吸收带和 $\nu_{as}(\text{COO})$ 重叠在一起而形成的。400℃ 时，只有 CO_3^{2-} 表面吸附体存在（ 1570cm^{-1} 、 1400cm^{-1} 、 1300cm^{-1} ），这和 CO_2 吸附时光谱基本一致，可见此时 HCOO^- 已基本完全分解。

Trillo 等人^[6]综述了甲酸在一些金属氧化物上吸附的实验结果，表明除 SiO_2 外，甲酸在氧化物表面上均发生离解吸附，由实验结果可以看出甲酸在 CeO_2 表面上同样也是离解吸附。

CO 吸附 CO 吸附压力为 38torr，不同温度吸附的红外差谱见图 3。室温，表面上首先出现双齿 CO_3^{2-} 吸附体^[4]（ 1560cm^{-1} 、 1300cm^{-1} ）；100℃，对称的 CO_3^{2-} 表面吸附体开始出现（ 1400cm^{-1} ）；150℃ 表面上出现少量 HCOO^- 表面吸附体（ 1548cm^{-1} 、 1360cm^{-1} ），由于表面上 HCOO^- 的量较少，故此时 HCOO^- 吸附体的 $\delta(\text{OCH})$ （ 1370cm^{-1} ）吸收带未能显露；200℃~235℃， HCOO^- 和 CO_3^{2-} 吸附体的各吸收带均有增强，这时可以看出 CO_3^{2-} 的一个吸收带和 HCOO^- 的 $\nu_{as}(\text{COO})$ 吸收带相重叠且移至 1570cm^{-1} 。因为此时二者的量都较大，且这两吸收带的波数相接近，故容易重叠在一起。同时还可以看出 HCOO^- 的 $\nu_s(\text{COO})$ （ 1360cm^{-1} ）重叠在 $\delta(\text{OCH})$ （ 1370cm^{-1} ）吸收带上；280℃， HCOO^- 表面吸附体的量达到最大值， CO_3^{2-} 吸附体的量也有所增加；350℃， HCOO^- 表面吸附体的量减少；400℃，在气相中检测到气体 CO_2 生成（ 2349cm^{-1} ），这说明由于 CeO_2 具有较强的氧化还原能力，此时 CO 已被晶格中的氧彻底氧化为 CO_2 气体，与此同时， Ce^{4+} 应部分被还原为 Ce^{3+} 。

(CO + H₂) 共吸附 当 $\text{CO}:\text{H}_2$ 为 (1:1)（体积比）时，总压力为 35torr 下测定不同温度时的红外差谱示于图 4。在 2143cm^{-1} 附近未见到分子态 CO 吸附体存在，故图中仅示出 $1700\text{cm}^{-1}\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 范围谱图。室温，明显有双齿 CO_3^{2-} 吸附体存在^[4]（ 1560cm^{-1} 、

1300 cm^{-1} 吸收带)。同时, 1420 cm^{-1} 吸收带和 1620 cm^{-1} 的肩峰从整个吸附随温度变化的过程来看, 它们是 HCO_3^- (碳酸氢根离子) 的两个吸收带^[4, 5], 说明此时有少量的 HCO_3^- 表面吸附体生成。据文献[4] HCO_3^- 在 1230 cm^{-1} ~1290 cm^{-1} 应还有一吸收带, 它出现于更高

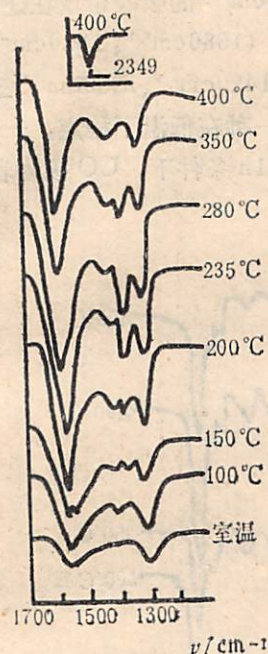


图3 CO在氧化态样品上吸附的红外差谱

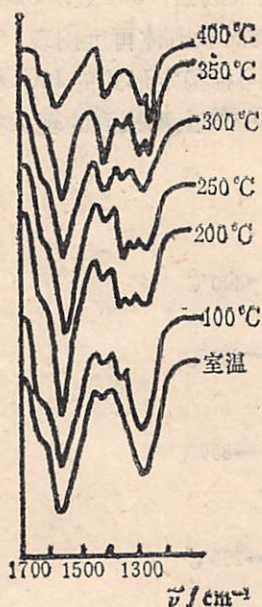


图4 CO+H₂ (1:1) 在氧化态样品上共吸附的红外差谱

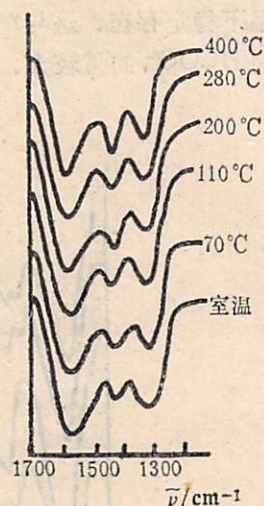


图5 H₂还原1h样品上CO₂吸附的红外差谱

的吸附温度; 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 除上述物种外, 1360 cm^{-1} 开始出现吸收带, 说明有 HCOO^- 表面体生成。 HCOO^- 的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ (1560 cm^{-1}) 吸收带恰好和 CO_3^{2-} 的一个吸收带重叠在一起。在共吸附的条件下, 甲酸根离子的出现比单纯 CO 吸附提前了约 50 $^{\circ}\text{C}$, 说明 H_2 的参与对 HCOO^- 表面体的产生有促进作用; 在 200 $^{\circ}\text{C}$ ~250 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间, 似乎只有 HCO_3^- 和 HCOO^- 表面体, CO_3^{2-} 表面体极少 (已看不到 1300 cm^{-1} 的吸收带), 而 HCO_3^- 的 1280 cm^{-1} 吸收带显露。 1360 cm^{-1} ~1370 cm^{-1} 处的宽吸收带应是 HCOO^- 的 $\delta(\text{OCH})$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 两吸收带在一起而形成的。此温度下, HCOO^- 表面体的吸收带最强。 1340 cm^{-1} 吸收带目前尚未找到与之相对应的表面吸附体; 350 $^{\circ}\text{C}$, HCO_3^- 的量明显增大, 1280 cm^{-1} 吸收带位移到 1275 cm^{-1} , 且明显增强, HCOO^- 的量开始减少。 CO_3^{2-} 表面体又重新出现。 1560 cm^{-1} 吸收带位移至 1570 cm^{-1} 。 400 $^{\circ}\text{C}$, 基本上已完全分解。双齿 CO_3^{2-} -1570 cm^{-1} 吸收带位移至 1580 cm^{-1} 。整个过程中 HCO_3^- 的量始终随温度升高而增大。

3.2 还原态样品上吸附的情况

CO₂ 吸附 CO₂ 常温下流动吸附 30min, 留有 15torr CO₂ 于红外池中摄谱得图 5。从室温至 400 $^{\circ}\text{C}$, 都存在有双齿的 CO_3^{2-} 表面体, 可能有少量 HCO_3^- 存在, 但在这种还原条件下都只有观察到 1620 cm^{-1} 和 1560 cm^{-1} 重叠而宽化的吸收带、1420 cm^{-1} 吸收带。 HCO_3^- 在 1275~1280 cm^{-1} 之间的吸收带未能明显观察到 (但可见到 1300 cm^{-1} 吸收带加宽)。

CO 吸附 无论样品还原时间长短, 室温时均有双齿 CO_3^{2-} 和少量 HCO_3^- 表面体生成。

但是，其它温度下不同还原时间结果有所不同。样品还原1h测得不同温度下CO吸附(40torr)的红外差谱见图6。100℃，即有 HCOO^- 表面体产生，可见在这种还原条件下，有利于 HCOO^- 表面体的生成；150℃(图中未画出)， HCO_3^- 表面体消失；200℃~250℃(250℃图中未画出)，似乎只有 HCOO^- 表面吸附体存在，1340 cm^{-1} 的吸收带现在还很难归属；250℃时， HCOO^- 的吸收带最强；300℃， CO_3^{2-} 重新出现(1580 cm^{-1} 、1320 cm^{-1} 两吸收带出现)；350℃， HCO_3^- 表面吸附体再度出现(1620 cm^{-1} 、1420 cm^{-1} 、1290 cm^{-1} 三吸收带显露)。因此，在表面存在两种稳定形式的 HCO_3^- 表面体。一种在低温下稳定，一种是在高温下稳定存在。这与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[5]上观察到的现象类似。还原1h条件下，CO吸附表面上总的 HCOO^- 的量较大。

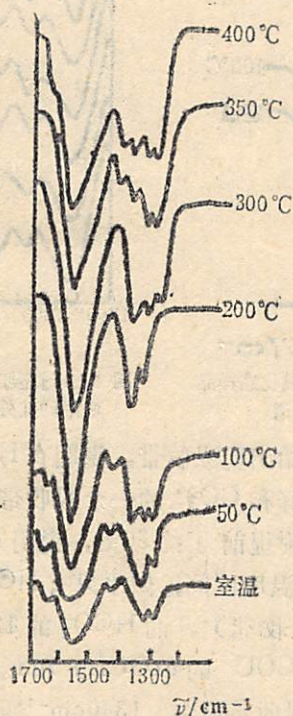


图6 H_2 还原1h样品上CO吸附的红外差谱

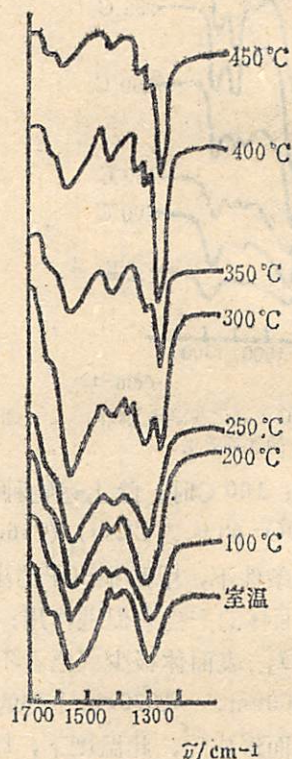


图7 H_2 还原5h样品上CO吸附的红外差谱

还原5h的红外差谱见图7。此时，CO的吸附压力为35torr，除了300℃有少量的 HCOO^- 生成外，在其它温度下，几乎观察不到 HCOO^- 表面体。室温至250℃， CO_3^{2-} 的量始终是随温度的升高而增大。在这种还原条件下，低温稳定存在的 HCO_3^- 较还原1h的少；但是，300℃，观察到的 HCO_3^- 量明显增大， CO_3^{2-} 的量减少；高于300℃时，表面上 HCO_3^- 的吸收带很强(例如1270 cm^{-1} 吸收带)。这时， HCO_3^- 的量随温度升高不断增大。而 CO_3^{2-} 随温度升高减少。

由不同还原时间样品上CO吸附的实验结果可以看出： CO_3^{2-} 、 HCOO^- 和 HCO_3^- 三种表面体之间有转化关系。在整个过程中，若 HCOO^- 表面体的量小，则 HCO_3^- 表面体的量就较大，反之亦然。特别是经5h还原的样品上高温稳定的 HCO_3^- 明显增大。这可能是由于生

成 HCO_3^- 表面体的 OH^- 与生成 HCOO^- 表面体的 OH^- 不同,还原时间短有利于高温稳定的 HCO_3^- 的 OH^- 存在。

4 结论

(1) 在氧化态样品表面上 CO_2 吸附,只有 CO_3^{2-} 吸附体存在。 CO 吸附时,有 CO_3^{2-} 及 HCOO^- 吸附体生成。高温时 CO 可氧化生成气态 CO_2 。 $\text{CO} + \text{H}_2$ 共吸附时,有 CO_3^{2-} 、 HCOO^- 、 HCO_3^- 吸附体存在。

(2) 在还原态样品上 CO_2 吸附时,主要为 CO_3^{2-} 吸附体,可能有少量的 HCO_3^- 存在。 CO 吸附时,存在有 CO_3^{2-} 、 HCOO^- 及 HCO_3^- 三种表面体。但是,还原时间长的样品表面 HCOO^- 吸附体的量减少,高温稳定的 HCO_3^- 吸附体的量增大。

(3) 无论氧化态或还原态样品,在一定条件下,均能观察到 HCO_3^- 表面体,且该表面体有两种稳定存在形式,一种是在低温下稳定存在,另一种是在高于 300°C 的表面上稳定存在。

参 考 文 献

- [1] Yao H C and Yu Yao Y F, *J. Catal.*, 86 (1984), 254.
- [2] 张效龙、占瑞云、吴越,第四届全国催化学术报告会论文集(详细摘要),天津,1988年,1-E-17.
- [3] 刘志坚、关玉穗,第四届全国催化学术报告会论文集(详细摘要),天津,1988年,2-A-15.
- [4] Busca G, Lorenzlli V, *Material Chem.*, 7 (1982), 89.
- [5] 伏羲路、范立、项肖宜,中国科学技术大学学报,18 (1988), 165.
- [6] Trillo J M, Munuera G and Criado J M, *Catal. Rev.*, 7 (1972), 51.

Infrared Study of Surface Species of CO and CO₂ Adsorption on CeO₂

Fu Yilu Tian Yangchao

(University of Science and Technology of China)

Xiang Xiaoyi

(Anhui University)

Abstract

The formation and reaction of surface species of CO and CO₂ adsorption on oxidized and reduced CeO₂ samples were studied by infrared spectroscopy. The bands obtained were assigned. The HCO₃⁻, HCOO⁻ and CO₃²⁻ species existed on the surface of samples. Two forms of HCO₃⁻ species were detected, one was stable at low temperature, the other was stable at high temperature. HCO₃⁻, CO₃²⁻ and HCOO⁻ species could transform each other at different temperature. It was observed that CO was oxidized to produce CO₂ gas on the oxidized sample.

Key words: surface adsorption species, CO adsorption, CO₂ adsorption, surface infrared spectroscopy.

用双晶 γ 谱仪研究正负电子对的近阈产生*

林翔鸿 卞祖和 唐孝威

(近代物理系)

摘 要

用活度仅为 $2.7\mu\text{Ci}$ 的 ^{60}Co 弱 γ 源代替强源,测量了 ^{60}Co 源 γ 光子在Al、Zn、Sn、Pb四种物质中电子对产生近阈截面。验证了在近阈条件下,对产生截面满足 $\sigma = (Z^2 + aZ^4)\sigma_0$ 关系式,求得对 ^{60}Co γ 光子 $a = (1.62 \pm 0.30) \times 10^{-4}$,并用与 ^{22}Na 源对比测量方法求得四种物质对产生的绝对截面值。测量结果与国外用 ^{60}Co 强源的测量值在测量误差范围内是一致的,并达到同等水平的测量精度。

关键词: 电子对效应, 截面, 湮灭。

1 引言

当光子能量大于 1.022MeV 时,可在物质中发生电子对效应。在 $E_\gamma \gg 1.022\text{MeV}$ 条件下,实验测量的截面值与Bethe-Heitler平面波近似计算值相符合^[1],且满足 Z^2 依赖关系。但在近阈条件下,实验值与理论值有较大偏差。文献[2]用球面波函数求解,得出 $\sigma = (Z^2 + aZ^4)\sigma_0$,其中 a 与入射光子能量有关。Hahn等人最先采用符合闪烁能谱仪对近阈条件下对产生截面进行实验研究^[3]。文献[4]—[6]也采用了类似的实验安排。在近阈条件下,对产生截面急剧减小,为了得到足够计数,必须使用很强的 γ 放射源($\sim 1\text{Ci}$)。这使源屏蔽变得十分笨重,增加了实验的困难。

在前人的实验测量中,一般都是从强源引出准直的 γ 光子束,轰击待研究的靶物质,再通过测量正电子在靶中湮灭光子的产额得到对效应产生的正负电子数。由于受到源对靶立体角的限制,从放射源发出的 γ 光子只有很少一部分得到有效利用。

参考Avignone等人的经验^[7],我们改变了传统的实验安排,采取将放射源夹在两块靶样品之间的做法,使源对靶的立体角增加到 4π ,因此大大提高了符合计数率,便有可能用弱源代替强源进行对产生截面的测量。

采用这种新技术后,用活度仅为 $2.7\mu\text{Ci}$ 的 ^{60}Co 弱 γ 源测量了Al、Zn、Sn、Pb四种样品

1988年10月25日收到。

*国家自然科学基金资助项目

的电子对近阈产生截面，测量结果与前人用强源得到的结果^[4-6]相符合，并达到同等水平的测量精度。

2 测量装置

测量装置由⁶⁰Co放射源、待测样品、两个NaI(Tl)探测器、线性放大器、单道分析器、符合电路和多道分析器等组成。实验安排如图1所示。

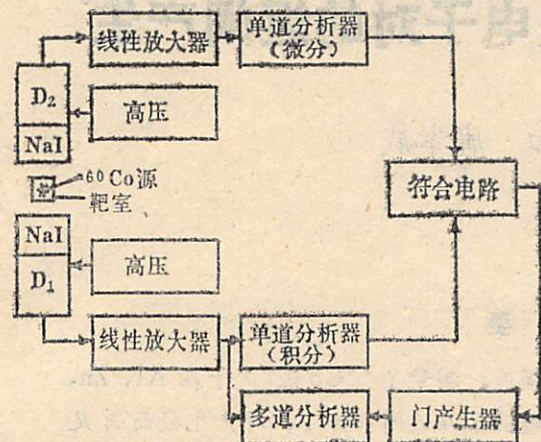


图1 实验安排原理方框图

从 $2.7\mu\text{Ci}$ ⁶⁰Co弱 γ 源发出的 1.17MeV 和 1.33MeV 的 γ 光子在靶中通过电子对效应产生正负电子。动能很小的正电子立即在靶中发生湮灭，两个能量为 0.511MeV 的湮灭光子向相反方向射出。当一对湮灭光子分别进入成 180° 放置的NaI(Tl)闪烁探测器 D_1 和 D_2 时，符合电路输出开门脉冲信号，启动多道分析器记录来自探测器 D_1 的另一路输出信号，并得到湮灭光子的符合谱。

为了减小本底计数， D_1 和 D_2 的输出信号在送入符合电路之前，先用单道分析器进行幅度选择。当 D_1 输出超过一定阈值幅度的信号，同时 D_2 输出对应能量为 0.428MeV — 0.582MeV 的信号，才能产生符合输出。

样品物质选用Al、Sn、Zn、Pb，除Pb以外皆为粉末材料。测量时，将粉末样品装在大小为 $25\text{mm} \times 30\text{mm}$ ，壁厚 0.4mm 的聚四氟乙烯圆柱形容容器内，放射源置于样品中间。样品质量分别为：Pb, 40.12g ；Al, 18.09g ；Sn, 58.82g ；Zn, 52.28g 。样品至探测器 D_1 和 D_2 的距离分别为 3.8cm 和 4.7cm 。 D_1 和 D_2 NaI(Tl)晶体尺寸均为 $\phi 50\text{mm} \times 50\text{mm}$ ，它们对 1.33MeV γ 射线的能量分辨率分别为 6.2% 和 9.2% 。

3 结果与修正

图2(a)是用样品Pb实际测量的符合谱， 0.511MeV 湮灭光子峰在图上明显可见。但由于

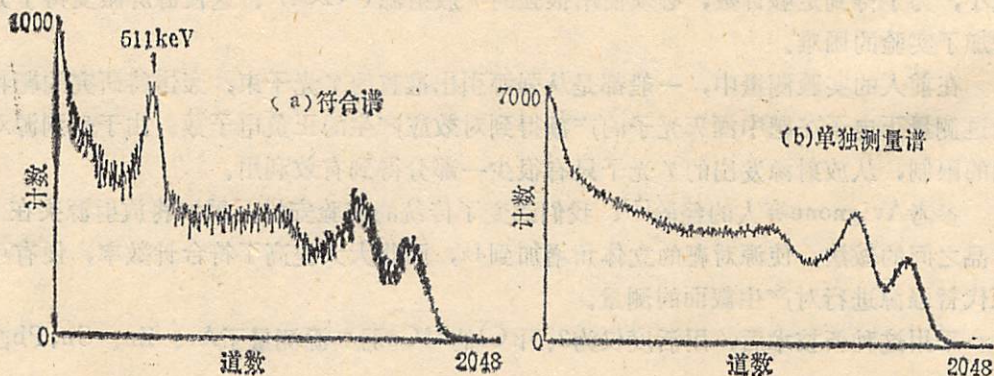


图2 实验测量的湮灭光子符合谱和单独测量谱

^{60}Co 源同时发射1.17MeV和1.33MeV两个光子,当1.17MeV (或1.33MeV) γ 光子进入 D_1 ,另一个光子进入 D_2 并且在 D_2 中产生的输出脉冲幅度正好落在单道分析器设定的道宽范围内时,也可能产生符合计数.因此在多道分析器实际记录的符合谱上也出现了1.17MeV和1.33MeV的全能峰.为了从符合谱求出0.511湮灭光子全能峰面积计数,我们在相同的几何条件下,用 D_1 单独进行一次无符合能谱测量,测得能谱如图2(b)所示.最后选择0.7MeV—1.5MeV能区将符合谱与单独测量谱归一,再从归一后的符合谱减去单独测量谱,就可获得干净的湮灭光子谱和相应的峰面积计数.用这种方法得到在Al、Zn、Sn、Pb四种样品中湮灭光子峰面积计数测量值在表1中列出.

由于测量用的是厚靶,它对光子的吸收不可忽略,并且由于各种靶物质的吸收系数不同,它们对光子的吸收各不相同,因此必须对吸收效应进行修正,才能对各种靶的测量结果进行有意义的比较.为此,我们用Monte Carlo方法进行了模拟计算.图3为模拟程序的结构框图.模拟计算的过程是:先对电子对产生位置进行抽样,产生的正电子动能很小,几乎在原地湮灭.湮灭光子是各向同性的.首先跟踪其中一个光子,如果这个光子直接或经过散射后进入一个探测器,并且虽然由于探测系统有限能量分辨率引起能量分散,仍能落入符合条件所要求的能量范围,则转而跟踪与其同时

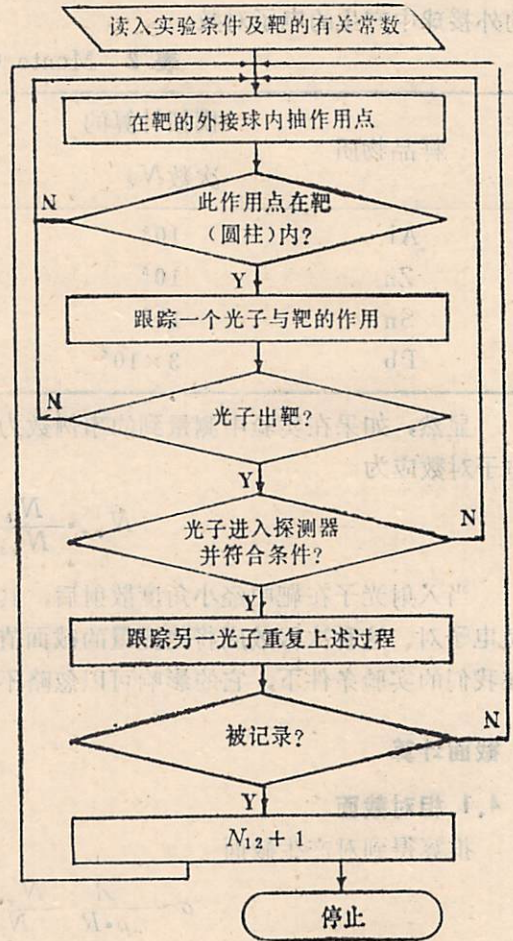


图3 Monte Carlo模拟程序的结构框图

表1 0.511MeV湮灭光子峰面积计数的测量值

样品物质	测量时间 (Sec)	峰面积计数 (Nex)
Al	148412	7418 ± 463
Zn	100011	10825 ± 435
Sn	100388	19274 ± 436
Pb	70536	20940 ± 370

产生的另一向相反方向运动的光子.若第二个光子进入第二个探测器,且满足符合条件,则

认为记录到一个符合事例。模拟计算的结果在表 2 中列出, 其中模拟计算的次数 N_c 为在靶的外接球中产生的电子对数。

表 2 Monte Carlo 模拟计算结果

样品物质	模拟计算的次数 N_c	在靶中产生的电子对数 N_e	探测到的符合事例数 N_{12}
Al	10^5	49041	3709
Zn	10^5	41938	1733
Sn	10^5	42356	1457
Pb	3×10^5	40072	1909

显然, 如果在实验中测量到的事例数为 N_{12} , 则经过吸收修正后得到实际在靶中产生的电子对数应为

$$N_{e, \text{实际}} = \frac{N_{12}}{N_c} \cdot N_e \quad (1)$$

当入射光子在靶中经小角度散射后, 其能量仍有可能高于阈值, 并可能再在靶中产生正负电子对。这种次级效应将使测量的截面值增大。对这种次级效应进行了估算, 结果表明, 在我们的实验条件下, 它的影响可以忽略不计。

4 截面计算

4.1 相对截面

推算得到对产生截面

$$\sigma \sim \frac{A}{\rho \cdot R} \frac{N_{e, \text{实际}} \cdot N_c}{N_{12} \cdot t} \equiv \phi \quad (2)$$

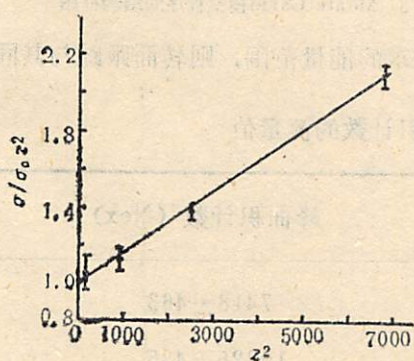


图 4 电子对产生截面随样品原子序数的变化关系(实线为拟合曲线)

其中, A 为靶物质原子量, ρ 为靶物质密度, R 为靶的外接球半径, t 为测量时间, N_e 为 Monte Carlo 模拟计算抽样数, N_{12} 为实验测量的正负电子对产生数原初数值。

Jaeger 的理论计算有

$$\phi/Z^2 = \phi_0(1 + aZ^2) \quad (3)$$

图 4 表示 ϕ/Z^2 的实验点及其拟合曲线。由图可见, 在近阈条件下, 对产生截面在实验误差范围内满足 $\sigma = (Z^2 + aZ^4)\sigma_0$ 关系式。我们用最小二乘法求得 $a = (1.62 \pm 0.30) \times 10^{-4}$, $\phi_0 = (4.91 \pm 0.50) \times 10^{-7}$ 。

4.2 绝对截面

在求绝对截面时, 为了避免效率测量与修正的困难以及由此引进的误差, 我们采用与 ^{22}Na 源进行对比测量的方法。具体做法是: 用参考活度为 Y 的 ^{22}Na 源代替 ^{60}Co 源, 测量正

电子湮灭光子的符合谱, 求出 $0.400\text{MeV}-0.622\text{MeV}$ 能区湮灭光子峰面积计数 $N_{22\text{Na}}$, 而实际进入探测器的湮灭光子数为 $Y \cdot \Omega / 4\pi$ (Ω 是探测器对源的立体角)。如用 ^{60}Co 测量时测得同一能区湮灭光子计数为 N_{Co} , 则应有 $N_{\text{Co}} \cdot \frac{Y \cdot \Omega / 4\pi}{N_{22\text{Na}}}$ 个湮灭光子进入探测器, 在靶中实际产生的电子对数为

$$N_{\text{Co}} \cdot \frac{N_b}{N_{12}} \cdot \frac{Y \cdot \Omega / 4\pi}{N_{22\text{Na}}} \quad (4)$$

再用一个探测器分别测量 ^{60}Co 源和 ^{22}Na 源的光子谱。假设探测器对 ^{60}Co 源 1.33MeV γ 光子和 ^{22}Na 源 1.27MeV γ 光子有相同的探测效率, 通过测量 1.33MeV 和 1.27MeV 全能峰面积计数, ^{60}Co 的活度可用 ^{22}Na 的活度 Y 和几何因子的积来表示。在计算的对产生绝对截面表达式中, 包括了 N_{Co} 和 ^{60}Co 活度 Y 的比, 从而参考活度可以消去, 避免了对 ^{60}Co 活度的测量以及对 ^{60}Co γ 光子产生的电子对强度的绝对测量。

利用上述关系式计算得到 ^{60}Co 源 γ 光子在 Al、Zn、Sn、Pb 四种物质中的对产生绝对截面值在表 3 中列出。上述测量值与国外用 ^{60}Co 强源的测量值在测量误差范围内是一致的 (见表 4)。

表 3 ^{60}Co 源 γ 光子在各种样品中电子对效应绝对截面的测量值

样品物质	绝对截面 (b)
Al	0.0033 ± 0.0003
Zn	0.0186 ± 0.0008
Sn	0.0625 ± 0.0020
Pb	0.260 ± 0.008

表 4 本实验对 Pb 样品的截面测量值与国外用 ^{60}Co 强源测量结果的比较

测量者	σ/σ_0	a
Hahn ^[3]	2.08 ± 0.06	1.61×10^{-4}
Dayton ^[4]	2.07 ± 0.06	1.59×10^{-4}
Schmid ^[5]	2.02 ± 0.06	1.52×10^{-4}
Rao ^[6]	2.052 ± 0.103	1.50×10^{-4}
本实验	2.02 ± 0.06	1.62×10^{-4}

5 讨论

①用 ^{60}Co 弱 γ 源和相对测量方法测量 Al、Zn、Sn、Pb 四种样品的电子对产生绝对截面值, 结果在测量误差范围内与国外用强源得到的结果相符合, 并且验证了在近阈条件下的 Jaeger 关系式, $\sigma = (Z^2 + aZ^4)\sigma_0$, 求得对于 ^{60}Co γ 射线的 a 值为 1.62×10^{-4} 。

②实验误差主要来源于统计误差。由于 ^{60}Co 源同时发射 1.17MeV 和 1.33MeV 级联 γ

光子, 造成较大的本底计数和误差。另外, 由于模拟计算抽样次数有限, 也带来一定误差。因此, 选用单能 γ 源进行测量和增加模拟抽样次数都可以改善测量误差。

③由于NaI(Tl)闪烁探测器有限能量分辨率的影响, 在计算湮灭光子峰面积计数时带来较大误差, 对于Al等轻元素样品尤为突出。为此, 我们正改善实验条件, 准备采用NaI(Tl)与Ge(Li)探测器符合测量的方法继续上述实验研究。

在测量工作中得到粒子物理研究室其它同志的有益帮助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Bethe H A and Heitler W, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A146** (1934), 83.
- [2] Jaeger J C, *Nature, Lond.*, **148**(1941), 86.
- [3] Hahn B *et al.*, *Helv. Phys. Acta*, **25**(1952), 505.
- [4] Dayton I E, *Phys. Rev.*, **89**(1953), 544.
- [5] Schmid P, *Helv. Phys. Acta*, **27**(1954), 152.
- [6] Rao J R, *India J. Pure Appl. Phys.*, **1**(1963), 199.
- [7] Avignone F T *et al.*, *Phys. Rev.*, **A10**(1974), 793.

Study of the e^+e^- Pair Production Near Threshold Using Double Crystal γ -ray Spectrometer

Lin Xianghong Bian Zuhe Tang Xiaowei

(Department of Modern Physics)

Abstract

The Pair cross section near the threshold of γ -photons in the elements Al, Zn, Sn and Pb has been determined using a $2.7 \mu\text{Ci } ^{60}\text{Co}$ weak source

instead of a strong intense source. The results show that the pair cross section near the threshold is represented by the equation $\sigma = (Z + aZ^4)\sigma_0$. We obtained the value $a = (1.62 \pm 0.30) \times 10^{-4}$ for ^{60}Co source. We also obtained the absolute pair cross section of the four elements mentioned above by comparing ^{60}Co weak source with ^{22}Na source. The measuremental results are in agreement with the published values abroad using ^{60}Co intense source in the error range. The accuracy of the measurements is roughly the same.

Key words: pair effect, cross section, annihilation.

复柔量-蠕变柔量和复模量-松弛模量 转换公式的讨论

刘孝敏 唐志平 李欣增

(近代力学系)

摘 要

在分析和评价 J.J.Aklonis 和 W.J.Macknight, W.Flugge, F.J.Lockett 以及 J.D.Ferry 等人转换公式的基础上, 给出一组适用于所有线粘弹材料的一维普适公式. 这组公式, 可以或者在一定条件下与现有转换公式等价或相互转化.

关键词: 粘弹理论, 复柔量, 复模量, 蠕变柔量, 松弛模量.

1 引 言

在线粘弹理论中通常采用三类方程来描述材料的应力应变关系. 一维时, 这三类方程分别是:

1) 本构微分方程

$$P(D)\sigma = Q(D)\varepsilon \quad (1)$$

式中, 微分算子 $P(D) = \sum_{k=0}^m p_k \frac{d^k}{dt^k}$, $Q(D) = \sum_{k=0}^n q_k \frac{d^k}{dt^k}$, $n \geq m$.

2) 本构积分方程

$$\varepsilon(t) = \sigma(0)J(t) + \int_0^t J(t-\tau) \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (2a)$$

$$\sigma(t) = \varepsilon(0)Y(t) + \int_0^t Y(t-\tau) \frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (2b)$$

式中, $J(t)$ 为蠕变柔量, $Y(t)$ 为应力松弛模量.

3) 复数型本构关系^[1,2]

$$\varepsilon(t) = G(i\omega)\sigma(t) \quad (3a)$$

$$\sigma(t) = E(i\omega)\varepsilon(t) \quad (3b)$$

仅用于描写稳定振动中的应力应变关系. 式中 $E(i\omega)$ 为复模量, $G(i\omega)$ 为复柔量, 它们

被定义为:

$$E(i\omega) = \mathcal{Q}(i\omega) / \mathcal{P}(i\omega) \quad (4a)$$

$$G(i\omega) = \mathcal{P}(i\omega) / \mathcal{Q}(i\omega) \quad (4b)$$

其中, 算子 $\mathcal{P}(i\omega) = \sum_{k=0}^m p_k (i\omega)^k$,

$$\mathcal{Q}(i\omega) = \sum_{k=0}^n q_k (i\omega)^k \quad (5)$$

材料函数 $J(t)$ 、 $Y(t)$ 、 $G(i\omega)$ 和 $E(i\omega)$ 从不同角度描述了材料的力学性质, 它们之间存在一定的联系, 通过转换公式由一个可以求出其它。

在线粘弹理论中, 复柔量-蠕变柔量和复模量-松弛模量的转换公式存在多种形式, 各书不一, 且有的公式具有一定的局限性, 不便于引用。为理论上的完整性和严密性起见, 本文列举了有代表性的 J.J.Aklonis—W.J.Macknight^[3], W.Flugge^[4], F.J.Lockett^[2] 和 J.D.Ferry^[5] 转换公式, 指出每组转换公式适用的范围和局限性。在分析和评价这些转换公式的基础上给出一组适用于所有线粘弹材料的一维普适转换公式。

Aklonis—Macknight, Flugge, Lockett 和 Ferrk 转换公式的局限性

J.J.Aklonis 和 W.J.Macknight 的松弛模量-复模量转换公式*为

$$E'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} \sin \omega s E(s) ds \quad (6a)$$

$$E''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} \cos \omega s E(s) ds \quad (6b)$$

式中 $E(i\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega)$ 为复模量, $E(s)$ 为松弛模量。

W.Flugge 的复柔量—蠕变柔量转换公式为

$$J(t) = G_1(0) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} G_2(\omega) \cos \omega t \frac{d\omega}{\omega} \quad (7a)$$

$$J(t) = -t \lim_{\omega \rightarrow 0} [\omega G_2(\omega)] + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} G_1(\omega) \sin \omega t \frac{d\omega}{\omega} \quad (7b)$$

式中 $G(i\omega) = G_1(\omega) + iG_2(\omega)$ 为复柔量, $J(t)$ 为蠕变柔量。

F.J.Lockett 的复模量—松弛模量转换公式为

$$\begin{cases} E_1(\omega) = \Phi_{\infty} + \omega \int_0^{\infty} [\Phi(t) - \Phi_{\infty}] \sin \omega t dt \end{cases} \quad (8a)$$

$$\begin{cases} E_2(\omega) = \omega \int_0^{\infty} [\Phi(t) - \Phi_{\infty}] \cos \omega t dt \end{cases} \quad (8b)$$

$$\begin{cases} \Phi(t) = E_0 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega^{-1} [E_1(\omega) - E_0] \sin \omega t dt \end{cases} \quad (8c)$$

$$\begin{cases} \Phi(t) = E_0 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega^{-1} E_2(\omega) \cos \omega t d\omega \end{cases} \quad (8d)$$

式中 $E_1(\omega)$ 和 $E_2(\omega)$ 分别是储能模量和损耗模量, $\Phi(t)$ 是松弛模量, $\Phi_{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} \Phi(t)$,

*公式(6)-(9)中的符号与被引用文献中使用的符号相同。

$E_1 = \dot{E}_1(0) = \dot{\Phi}_\infty$. 复柔量—蠕变柔量转换公式为

$$J_1(\omega) = \Psi_\infty + \omega \int_0^\infty \left[\Psi(t) - \Psi_\infty - \frac{t}{\eta} \right] \sin \omega t dt \quad (8e)$$

$$\left\{ \begin{aligned} J_2(\omega) &= \frac{1}{\eta\omega} - \omega \int_0^\infty \left[\Psi(t) - \Psi_\infty - \frac{t}{\eta} \right] \cos \omega t dt \end{aligned} \right. \quad (8f)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \Psi(t) &= J_0 + \frac{t}{\eta} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \omega^{-1} [J_1(\omega) - J_0] \sin \omega t d\omega \end{aligned} \right. \quad (8g)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \Psi(t) &= J_0 + \frac{t}{\eta} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \omega^{-1} \left[J_2(\omega) - \frac{1}{\eta\omega} \right] (1 - \cos \omega t) d\omega \end{aligned} \right. \quad (8h)$$

式中, 复柔量为 $J(i\omega) = J_1(\omega) - iJ_2(\omega)$; $\Psi(t)$ 是蠕变柔量, 当 $t \rightarrow \infty$ 时, $\frac{d\Psi}{dt} \rightarrow \frac{1}{\eta}$, $\Psi - \frac{t}{\eta}$

$\rightarrow \Psi_\infty$, $J_0 = J_1(0) = \Psi_\infty$.

J. D. Ferry 的复模量—松弛模量转换公式为

$$\left\{ \begin{aligned} G'(\omega) &= G_e + \omega \int_0^\infty [G(t) - G_e] \sin \omega t dt \end{aligned} \right. \quad (9a)$$

$$\left\{ \begin{aligned} G''(\omega) &= \omega \int_0^\infty [G(t) - G_e] \cos \omega t dt \end{aligned} \right. \quad (9b)$$

$$\left\{ \begin{aligned} G(t) &= G_e + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [(G' - G_e)/\omega] \sin \omega t d\omega \end{aligned} \right. \quad (9c)$$

$$\left\{ \begin{aligned} G(t) &= G_e + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty (G''/\omega) \cos \omega t d\omega \end{aligned} \right. \quad (9d)$$

复柔量—蠕变柔量转换公式为

$$\left\{ \begin{aligned} J'(\omega) &= J_e^0 - \omega \int_0^\infty \left[J_e^0 - J(t) + \frac{t}{\eta_0} \right] \sin \omega t dt \end{aligned} \right. \quad (9e)$$

$$\left\{ \begin{aligned} J''(\omega) &= \omega \int_0^\infty \left[J_e^0 - J(t) + \frac{t}{\eta_0} \right] \cos \omega t dt + \frac{1}{\omega\eta_0} \end{aligned} \right. \quad (9f)$$

$$J(t) = J_e + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [J' - J_e]/\omega \sin \omega t d\omega + \frac{t}{\eta_0} \quad (9g)$$

$$\left\{ \begin{aligned} J(t) &= J_e + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left(\frac{J''}{\omega} - \frac{1}{\omega^2\eta_0} \right) (1 - \cos \omega t) d\omega + \frac{t}{\eta_0} \end{aligned} \right. \quad (9h)$$

式中 $G(i\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ 为复模量, $G(t)$ 为松弛模量, G_e 为平衡模量, $J(i\omega) = J'(\omega) - iJ''(\omega)$ 为复柔量, $J(t)$ 为蠕变柔量, $\frac{1}{\eta_0}$ 为 $t \rightarrow \infty$ 时的蠕变柔量变化率, J_e 为瞬

时柔量, J_e^0 为平衡柔量, $J_e^0 = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[J(t) - \frac{t}{\eta_0} \right]$.

在使用转换公式 (6) - (9) 的过程中有以下几个问题引起了我们的注意:

1) J. J. Aklonis 转换公式 (6a, b) 只适用于粘弹性流体.

以弹性材料、粘性材料、Maxwell 材料和 Kelvin 材料 (图 1) 的应力松弛模量代入 (6a)、(6b) 式进行校验. 可以看到, 弹性材料的松弛模量为—常数 q_0 , 导致积分 $E'(\omega)$

$= \omega q_0 \int_0^{\infty} \sin \omega t dt$ 和 $E''(\omega) = \omega q_0 \int_0^{\infty} \cos \omega t dt$ 不收敛; Kelvin 材料的松弛模量 $(Y(t) = q_0 + q_1 \delta(t))$ 中含有一常数 q_0 , 积分 $E'(\omega) = \omega q_0 \int_0^{\infty} \sin \omega t dt$ 和 $E''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} \cos \omega t [q_0 + q_1 \delta(t)] dt$ 也不收敛; 至于其它粘弹性固体, 由于都具有弹性后效特性, 当 $t \rightarrow \infty$ 时其松弛模量都趋于一不为零的常数, 因而都将导致转换公式中的积分不收敛. 显然, J. J. Aklonis 转换公式对线粘弹固体是失效的.





本构模型	本构方程	蠕变柔量 $J(t)$	松弛模量 $Y(t)$
 a 弹簧	弹 簧 $\sigma = q_0 \dot{\epsilon}$	$1/q_0$	q_0
 b 粘壶	粘 壶 $\sigma = q_1 \dot{\epsilon}$	t/q_1	$q_1 \delta(t)$
 c Maxwell 流体	Maxwell $\sigma + p_1 \dot{\sigma} = q_1 \dot{\epsilon}$	$(p_1 + t)/q_1$	$\frac{q_1}{p_1} e^{-t/p_1}$
 d Kelvin 固体	Kelvin $\sigma = q_0 \epsilon + q_1 \dot{\epsilon}$	$\frac{1}{q_0} (1 - e^{-q_0 t/q_1})$	$q_0 + q_1 \delta(t)$

图 1

2) W. Flugge 转换公式 (7a) 只适用于线粘弹性固体.

将图 1 所示的四种基本模型的复柔量 $G(i\omega)$ 代入 (7a) 和 (7b) 进行校验, 可以看出, 对于粘性流体, 当由 (7b) 式得到 $J(t) = \frac{t}{q_1}$ 时, 由 (7a) 却得到 $J(t) = \frac{t}{q_1} - \frac{2}{\pi q_1} \cdot \infty$; 对于 Maxwell 流体, 当由 (7b) 式得到 $J(t) = \frac{p_1}{q_1} + \frac{t}{q_1}$ 时, 由 (7a) 却得到了 $J(t) = \frac{p_1}{q_1} + \frac{t}{q_1} - \frac{2}{\pi q_1} \cdot \infty$; 对于其它粘弹性流体, 都有 $\lim_{\omega \rightarrow 0} [\omega G_2(\omega)]$ 等于常数, 因而都将导致 (7a) 式的积分结果中出现 $-\frac{2}{\pi q_1} \cdot \infty$ 项, 并随之导致 (7a) 和 (7b) 式的不等价. 所以 Flugge 转换公式对线粘弹流体是失效的. 进一步的分析表明, 在粘弹流体情况下, (7a) 和 (7b) 式的不等价是由于 (7a) 式失效引起的, 至于 (7b) 式, 则是普适的.

3) 式 (8c) 和 (9c) 只适用于有瞬态弹性响应材料.

无瞬态 (弹性) 响应材料的松弛模量中皆含有 Dirac 函数项, 但通过 F. J. Lockett 的公式 (8c) 和 J. D. Ferry 转换公式 (9c) 是得不出 $\delta(t)$ 有关项的. 因此, Lockett 和 Ferry 的公式 (8c)、(9c) 对无瞬态响应材料是失效的.

4) F. J. Lockett 的公式 (8) 和 J. D. Ferry 的公式 (9) 从形式上看完全相同, 因而两组公式中各对应符号应当具有相同的物理意义. 但式 (8h) 中的 J_0 和与之对应的式 (9h) 中的 J_e 却被赋予了不同物理意义. 在式 (8h) 中, $J_0 = \Psi_{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} [\Psi(t) - \frac{t}{\eta}]$; 而在式 (9h) 中, 相对应的 J_e 却表示瞬时柔量, $J_e = J(t)|_{t=0}$. 显然, 式 (8h) 和式 (9h) 中只能有一个正确的.

3 复模量-松弛模量转换公式的讨论

下面, 我们从本构微分方程出发导出普适的复模量-松弛模量转换公式.

对本构微分方程 (1) 作 Laplace 变换, 可得

$$\mathcal{P}(s)\bar{\sigma}(s) = \mathcal{Q}(s)\bar{\varepsilon}(s) \quad (10)$$

其中 s 是 Laplace 变量, 算子 $\mathcal{P}(s) = \sum_{k=0}^m p_k s^k$, $\mathcal{Q}(s) = \sum_{k=0}^n q_k s^k$. 利用算子 $\mathcal{P}(s)$ 和 $\mathcal{Q}(s)$

可将松弛模量的变换表示为

$$\bar{Y}(s) = \frac{\mathcal{Q}(s)}{s \mathcal{P}(s)} \quad (11)$$

若取 $s = i\omega$, 则有

$$\bar{Y}(i\omega) = \frac{\mathcal{Q}(i\omega)}{i\omega \mathcal{P}(i\omega)} \quad (12)$$

而由复模量的定义知 $\frac{\mathcal{Q}(i\omega)}{\mathcal{P}(i\omega)} = E(i\omega)$, 因此有

$$E(i\omega) = i\omega \bar{Y}(i\omega) \quad (13)$$

这是基于单边 Laplace 变换的松弛模量—复模量转换公式, 为了进一步分离 $E(i\omega)$ 的实部和虚部以求得储能模量和损耗模量, 需要把它改写为基于 Fourier 变换的转换公式. 为此, 首先分析 Fourier 变换和单边 Laplace 变换的关系.

对于任意函数 $f(t)$, 其单边 Laplace 变换为

$$L(s) = \mathcal{L}[f(t)] = \int_0^{\infty} f(t) e^{-s't} dt \quad (s = a + i\omega) \quad (14)$$

Fourier 变换为

$$F(\omega) = \mathcal{F}[f(t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (15)$$

可以看出, $L(s)$ 和 $F(\omega)$ 之间有如下关系:

$$\mathcal{L}[f(t)] = \mathcal{F}[f(t)H(t)e^{-a't}] \quad (16)$$

其中 $H(t)$ 是单位阶跃函数.

从已知的单边 Laplace 变换求 Fourier 变换时, 根据收敛边界不同, 可按以下三种情况分别处理.

① $a_0 > 0$ (拉氏变换收敛边界落于 s 平面右半边), 这种情况下不存在傅氏变换.

② $a_0 < 0$ (拉氏变换的收敛边界落于 s 平面的左半面). 这种情况对应于 $f(t)$ 是衰减函数, 只要令拉氏变换中的 $s = i\omega$ 就可求得傅氏变换.

③ $a_0 = 0$ (拉氏变换收敛边界位于虚轴).

在此情况下, 函数的 Fourier 变换不满足绝对可积条件. 在引入广义函数概念后, 函数的 Fourier 变换可以存在而且有确定的表达形式, 但不能简单地将拉氏变换中的 s 代以 $i\omega$ 来求 Fourier 变换, 在它的 Fourier 变换中将包括奇异函数项. 例如, 对于阶跃函数 $H(t)$ 有^[7]

$$\mathcal{L}[H(t)] = \frac{1}{s} \quad (a > 0)$$

$$\mathcal{F}[H(t)] = \frac{1}{i\omega} + \pi\delta(\omega)$$

式中, $\delta(\omega)$ 是 Dirac 函数, 显然, $H(t)$ 的 Fourier 变换包括两部分, 其一是将 Laplace 变换中的 s 代以 $i\omega$, 其二是 Dirac 函数项。

一般线粘弹模型 (图 2) 的应力松弛模量可表示为

$$\begin{cases} Y(t) = 0 & t < 0 \\ Y(t) = E_0 + \sum_{i=1}^{n-1} E_i e^{-t/\tau_i} + \eta_0 \delta(t) & t \geq 0 \end{cases} \quad (17)$$

其中 $\tau_i = \eta_i/E_i$ 为模型中各 Maxwell 单元的松弛时间, E_i, η_i 为各 Maxwell 单元的弹性系数和粘性系数, 且有

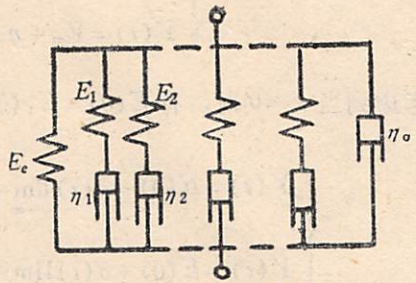


图 2 广义 Maxwell 模型

$$E_0 = \lim_{t \rightarrow \infty} Y(t) = Y_\infty \begin{cases} Y_\infty = 0, & \text{线粘弹流体} \\ Y_\infty \neq 0, & \text{线粘弹固体} \end{cases} \quad (18)$$

$$\eta_0 = \int_{0-}^{0+} Y(t) dt \begin{cases} \eta_0 = 0, & \text{有瞬态 (弹性) 响应材料} \\ \eta_0 \neq 0, & \text{无瞬态响应材料} \end{cases} \quad (19)$$

$$\text{令} \quad Y^*(t) = Y(t) - Y_\infty - \eta_0 \delta(t) \quad (20)$$

将 (17)、(20) 代入 (13) 式, 可得

$$E(i\omega) = i\omega \mathcal{L}[(Y_\infty + Y^*(t) + \eta_0 \delta(t))]|_{s=i\omega}$$

考虑到

$$\mathcal{L}[Y_\infty H(t)]|_{s=i\omega} = \frac{Y_\infty}{i\omega}$$

$$\mathcal{L}[Y^*(t)H(t)]|_{s=i\omega} = \mathcal{F}[Y^*(t)H(t)] = \int_0^\infty Y^*(t) e^{-i\omega t} dt$$

$$\mathcal{L}[\eta_0 \delta(t)H(t)]|_{s=i\omega} = \eta_0$$

则可将 (13) 式改写为基于 Fourier 变换的转换公式:

$$E(i\omega) = i\omega \int_0^\infty Y^*(t) e^{-i\omega t} dt + Y_\infty + i\omega \eta_0 \quad (21)$$

分离实部和虚部, 可得储能模量和损耗模量:

$$E_1(\omega) = Y_\infty + \omega \int_0^\infty [Y(t) - Y_\infty - \eta_0 \delta(t)] \sin \omega t dt \quad (22a)$$

$$E_2(\omega) = \omega \eta_0 + \omega \int_0^\infty [Y(t) - Y_\infty - \eta_0 \delta(t)] \cos \omega t dt \quad (22b)$$

由于 $Y^*(t)$ 是单调减函数, 且 $\lim_{t \rightarrow \infty} Y^*(t) = 0$, 因而以上两式中所涉及的积分都是收敛的。

式 (22a、22b) 适用于所有的线粘弹材料。对于线粘弹流体, 由于 $Y_\infty = 0$, (22a、22b) 式退化为 J. J. Aklonis 和 W. J. Macknight 的转换公式 (6a、6b); 对于有瞬态响应材料, 由于 $\eta_0 = 0$, (22a、22b) 式退化为 F. J. Lockett 转换公式 (8a、8b) 以及 J. D. Ferry 的转换公式 (9a、9b)。

对 (22a) 和 (22b) 式进行逆变换可得

$$\begin{cases} Y(t) = Y_{\infty} + \eta_0 \delta(t) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [E_1(\omega) - Y_{\infty}] \frac{\sin \omega t}{\omega} d\omega \\ Y(t) = Y_{\infty} + \eta_0 \delta(t) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [E_2(\omega) - \omega \eta_0] \frac{\cos \omega t}{\omega} d\omega \end{cases}$$

考虑到当 $\omega = 0$ 时, 有 $E(0) = E_1(0) = Y_{\infty}$, 以及 $\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{E_2(\omega)}{\omega}$, 则以上两式可以改写为

$$\begin{cases} Y(t) = E(0) + \delta(t) \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{E_2(\omega)}{\omega} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [E_1(\omega) - E_1(0)] \frac{\sin \omega t}{\omega} d\omega & (22c) \\ Y(t) = E(0) + \delta(t) \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{E_2(\omega)}{\omega} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [E_2(\omega) - \omega \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{E_2(\omega)}{\omega}] \frac{\cos \omega t}{\omega} d\omega & (22d) \end{cases}$$

这是两个等价的关系式, 利用其中的任何一个都可以由已知 $E_1(\omega)$ 或 $E_2(\omega)$ 来求取松弛模量 $Y(t)$.

对于有瞬态响应材料, $\eta_0 = 0$, 则以下两式退化为 Lockett 转换公式 (8c, 8d) 和 Ferry 转换公式 (9c, 9d).

4 复柔量-蠕变柔量转换公式的讨论

利用算子 $\mathcal{P}(s)$ 和 $\mathcal{Q}(s)$ 可将蠕变柔量的 Laplace 变换表示为

$$\bar{J}(s) = \frac{\mathcal{P}(s)}{s\mathcal{Q}(s)}$$

若取 $s = i\omega$, 则有

$$\bar{J}(i\omega) = \frac{\mathcal{P}(i\omega)}{i\omega\mathcal{Q}(i\omega)}$$

考虑到复柔量 $G(i\omega) = \frac{\mathcal{P}(i\omega)}{\mathcal{Q}(i\omega)}$, 于是可得基于 Laplace 变换的蠕变柔量-复柔量转换关系式

$$G(i\omega) = i\omega\bar{J}(i\omega) \quad (23)$$

通过类似于 (21) 式的导出过程, 可以将 (23) 式改写为基于 Fourier 变换的形式:

$$G(i\omega) = J_e - \frac{i}{\omega\eta_{\infty}} + i\omega \int_0^{\infty} \left[J(t) - J_e - \frac{t}{\eta_{\infty}} \right] e^{-i\omega t} dt \quad (24)$$

式中, $J_e = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[J(t) - \frac{t}{\eta_{\infty}} \right]$; $\frac{1}{\eta_{\infty}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dJ(t)}{dt}$. 对于线粘弹性固体, 有 $\frac{1}{\eta_{\infty}} = 0$; 对于线

粘弹流体, 则有 $\frac{1}{\eta_{\infty}} = \frac{1}{q_1}$ [6], (q_1 是本构微分方程中 $\dot{\epsilon}$ 项的系数).

对 (24) 式分离实部与虚部, 可得储能柔量和损耗柔量:

$$G_1(\omega) = J_e + \omega \int_0^{\infty} \left[J(t) - J_e - \frac{t}{\eta_{\infty}} \right] \sin \omega t dt \quad (25a)$$

$$G_2(\omega) = -\frac{1}{\omega\eta_{\infty}} + \omega \int_0^{\infty} \left[J(t) - J_e - \frac{t}{\eta_{\infty}} \right] \cos \omega t dt \quad (25b)$$

由于 $\lim_{t \rightarrow \infty} \left[J(t) - J_s - \frac{t}{\eta_\infty} \right] = 0$, 因而 (25a、25b) 中的积分都是收敛的。

可以看出, (25a、25b) 和 Ferry 的蠕变柔量-复柔量转换公式 (9e、9f) 完全相同, 也和 Lockett 的公式 (8e、8f) 完全相同, 仅 (25b) 和 (9f) 相差一个负号, 这是由于本文定义复柔量为 $G(i\omega) = G_1(\omega) + iG_2(\omega)$, 而 Ferry 定义复柔量为 $J(i\omega) = J'(\omega) - iJ''(\omega)$ 所致。

分别对 (25a) 和 (25b) 式作逆变换, 可得

$$\begin{cases} J(t) = J_s + \frac{t}{\eta_\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [G_1(\omega) - J_s] \frac{\sin \omega t}{\omega} d\omega \\ J(t) = J_s + \frac{t}{\eta_\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left[G_2(\omega) + \frac{1}{\omega \eta_\infty} \right] \frac{\cos \omega t}{\omega} d\omega \end{cases}$$

考虑到 $J_s = G_1(0)$ 以及 $[\omega G_2(\omega)]|_{\omega \rightarrow 0} = -\frac{1}{\eta_\infty}$, 还可将以上两式进一步改写为

$$\begin{cases} J(t) = -t \lim_{\omega \rightarrow 0} [\omega G_2(\omega)] + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty G_1(\omega) \frac{\sin \omega t}{\omega} d\omega \end{cases} \quad (25c)$$

$$\begin{cases} J(t) = G_1(0) + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left\{ G_2(\omega) \cos \omega t - \frac{1}{\omega} \lim_{\omega \rightarrow 0} [\omega G_2(\omega)] \right\} \frac{d\omega}{\omega} \end{cases} \quad (25d)$$

显然, 这就是文献 [6] 给出的对 Flugge 公式的修正式。

(25c、d) 是两个等价的转换公式, 它们适用于所有的线粘弹模型。若记 J_s 为瞬时柔量, 即令 $J_s = J(t)|_{t=0+}$, 并考虑到 $J_s = J_s - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left[G_2(\omega) + \frac{1}{\omega \eta_\infty} \right] \frac{d\omega}{\omega}$, 则可将 (25c、

25d) 改写为

$$\begin{cases} J(t) = J_s + \frac{t}{\eta_\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [G_1(\omega) - J_s] \frac{\sin \omega t}{\omega} d\omega \end{cases} \quad (26a)$$

$$\begin{cases} J(t) = J_s - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left[G_2(\omega) + \frac{1}{\omega \eta_\infty} \right] \frac{(1 - \cos \omega t)}{\omega} d\omega + \frac{t}{\eta_\infty} \end{cases} \quad (26b)$$

显然, 这就是 J. D. Ferry 的公式 (9g、9h)。

现在, 回到 2 中提出的问题 J. D. Ferry 的公式, 可以断定, 在这个转换 (9g、9h) 中, 将符号 J_s 解释为瞬时柔量是正确的, 而 F. J. Lockett 在其转换公式 (8g、8h) 中将与 J_s 对应的 J_0 解释为 $J_0 = \Psi_\infty = \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\Psi - \frac{t}{\eta} \right)$ 是不正确的。

5 结论

最后, 我们将公式 (6) — (9) 以及本文建议的公式 (22) 和 (25) 顺理, 以便对每一组公式的正确性和使用范围有一个清晰的印象。

① 本文建议的复模量-松弛模量转换公式 (22) 以及复柔量-蠕变柔量转换公式 (25) 适用于所有的线粘弹性材料。

② J. J. Aklonis 的松弛模量-复模量转换公式 (6a、6b) 不适用于线粘弹固体, 但对于线粘弹流体却是适用的而且和本文公式 (22a、22b) 等效。

③W. Flugge 的一对复柔量-蠕变柔量转换公式中, (7b) 是普适的而且和 (25c) 等效; (7a) 式不适用于粘弹流体, 但对于线粘弹固体却是适用的而且和 (7b) 以及 (25d) 等效。文献 [6] 给出的对 Flugge 的修正公式是普适的, 而且与 (25c、25d) 等价。

④J. D. Ferry 的八个转换公式中, 除 (9c) 外都是普适的, 而且分别和本文的 (22a、22b、22d)、(25) 式等效。但复模量-松弛模量的转换公式中的 (9c) 却只适用于有瞬态响应材料, 因而是不完美的。

⑤在 F. J. Lockett 的转换公式中, J_0 的物理意义应解释为瞬时柔量, 而不是如文献 [2] 中所解释的平衡柔量。

华中理工大学杨挺青教授对本文提出了宝贵意见, 深表感谢。

参 考 文 献

- [1] Christensen R M, Theory of Viscoelasticity, Academic Press, London, 1971, p21—25.
- [2] Lockett F J, Nonlinear Viscoelastic Solids, Academic Press, London, 1972, p25—69.
- [3] 阿克洛尼斯 J J 和麦克奈特 W J, 聚合物粘弹性引论, 科学出版社, 北京 1986, p30—31.
- [4] Flugge W, Viscoelasticity, Springer—Verlag, Berlin, 1975, P107.
- [5] Ferry J D, Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley, New York, 1980, p72—74.
- [6] 唐志平, 线粘弹理论中复柔量和蠕变柔量转换公式的讨论, 中国科技大学学报, 15(1985), 50—56.
- [7] 郑君里、杨为理和应启珩, 信号与系统, 高等教育出版社, 北京, 1987, p350—354.

Discussion on Transformation Formulas Between Complex Compliance and Creep Compliance, Complex Modulus and Relaxation Modulus in Linear Viscoelasticity

Liu Xiaomin Tang Zhiping Li Xinzen

(Department of Modern Mechanics)

ABSTRACT

Based on the analysis of the transformation formulas from J. J. Aklonis and W. J. Macknight, W. Flugge, F. J. Lockett or J. D. Ferry, a set of one-dimensional transformation formulas which are valid for all linear viscoelastic materials, are suggested. The transformation formulas presented here can be or under certain limitation can be, equivalent or derived each other with the existing formulas.

Key words: viscoelastic theory, complex compliance, complex modulus, creep compliance, relaxation modulus.

地理数据库系统 GDBS 的设计与实现

陈 涛 吴健康

(无线电电子学系)

摘 要

介绍一个在微机IBM-PC上设计完成的小型地理数据库系统GDBS(geographic data base system)。以关系代数、图象代数为基础的查询语言 QRPA(query by relational and pictorial Algebra)在框架系统的引导下可以实现快速检索和某些特殊检索,QRPA还具有完成各种类型数据的输入、输出以及各种函数运算的能力。GDBS的整个软件系统均由C语言编写,整个地理数据库系统软件可以很方便地移植到其它的微型计算机上。

关键词: 信息系统, 查询语言, 数据库技术, 数据结构, 图象处理。

1 前言

图象数据库技术出现于七十年代中期,1974年Kunii首次提出并且使用了描述图象的关系数据库模式^[1]。此后,关系理论进一步发展,数据相关性和关系规范化得到更深入的研究,提出了许多优化策略和算法以克服关系数据库效率不高的缺点。尤其是1976年P.P. Chen提出的Entity-Relationship Approach方法^[2,3],很好地解决了由于直接地将现实世界按具体数据模型进行组织所带来的必须同时考虑数据结构、存取路径与存取效率等问题。在数据库逻辑设计中定义一个他称之为组织模式(enterprise schema)的信息结构模型作为设计的中间环节,在现实世界与数据库模式之间架起桥梁,E-R已成为逻辑数据库设计的强有力工具。地理信息系统所涉及的数据绝大多数为图象数据。为了有效地存贮和管理数据量极大并且结构复杂的图象数据,实现快速查询、图象资源的共享以及减小图象数据的冗余,就需要专门的图象数据库管理系统来实现上述要求。采用图象数据库技术,使得用户可以按不同需要去组织和管理图象,可以方便地通过图象数据查询语言对库中图象进行查询和其它操作处理。

本文介绍的GDBS是以关系数据模型为基础的,通过对图象进行各种运算(图象处理和模式识别算法)将图象转化为各种描述,进而形成了图象实体的各种不同表示(物理、逻辑)

1988年12月31日收到

辑和框架)。为加快查询速度, GDBS以索引文件来存储图象关系数据和框架表示。

2 图象编码

任何图象实体均可表示为点、线和区域的有限组合^[4]。为了便于形式多样的图象数据, 我们选择矢量线作为图象数据的基元。线以一系列首尾相连的线段来表示, 点为一退化的线段, 而区域可以由其边界线来描述, 当然边界线也是线段的组合。

2.1 图象数据表示

对于线段, GDBS系统是用其两点的坐标来表示的:

线段AB	START-X	START-Y	END-X	END-Y
	X_A	Y_A	X_B	Y_B

对区域的边界线表示法, 我们作一限制, 即沿区域的边界表示满足左手定则。用多边形来近似区域的边界线, 多边形的矢量线段越短(步长越小), 则逼近的程度就越高, 误差越小, 但同时所用的矢量线段就越多, 使得编码的效率降低。

以下给出矢量线段、点、线以及区域的数学定义。

定义 1 一矢量线段 V 以一个四元组来表示 $V(x, y, u, v)$, 其中 x, y 分别为该矢量线段的起始点的横坐标和纵坐标, u, v 分别表示该矢量线段终止点的横坐标和纵坐标。

定义 2 点 P 以矢量 $P = (x, y, u, v)$ 表示, 其中 $x = u$ 以及 $y = v$ 。

定义 3 线表示为一组矢量线段序列 V_1, V_2, \dots, V_n , 其中每一矢量线段满足下列条件:

- I) $u_i = x_{i+1}$ 以及 $v_i = y_{i+1}$, 即 V_i 的终止点与 V_{i+1} 的起始点相同。 $i = 1, 2, \dots, n-1$ 。
- II) 除情况 I 以外, 任意两个矢量线段均不相交。

该线的起始点为矢量线段 V_1 的起始点, 该线的终止点为矢量线段 V_n 的终止点。

这样, 利用上述定义, 具有 N 个矢量线段的线就可以表示成一个四元关系的 N 个元组, 此关系的四个属性域用来存储矢量线段的起始点和终止点的横坐标和纵坐标。为了与其它的线相区别, 还需增加一附加属性来标识该线。

定义 4 边界以其边界即一首尾相连的线来表示。

单连通区域可用其边界来表示。对于中间带有空间的单连通区域, 只要遵守左手定则, 该定义同样适用。

定义 5 区域可以表示成满足下列条件的一个或多个单连通区域。

- I) 区域总是位于所有边界矢量线段的左边。
- II) 任意两个边界互不相交。

所以, 一区域被其外边界逆时针方向包围区域中的空间被其内边界顺时针方向包围。

矢量编码表示法适合于各种图象数据操作。一直线表示成为一矢量, 其两端点的坐标被存储于关系表格中。图象数据以关系表格的形式表示后, 一般的属性变量操作同样适用于这些图象属性变量。例如, 查询位于一线段 w 上方的所有线段就可以公式化地表示为找出所有的线段 L , 其纵坐标大于指定线段 w 的纵坐标 (Y_w, Y_w) 。用区域演算公式表示如下:

$$\{L | (\exists X)(\exists Y)(\exists U)(\exists V)[R(XYUV) \wedge (Y > Y_w) \wedge (Y > V_w) \wedge (V > Y_w) \wedge (V > V_w)]\}$$

由于存储了线段的原始信息, 所有的描述诸如相对位置、绝对位置、形状、长度以及斜率均可以由矢量线段的坐标值推导出来。

2.2 图象结构描述

图象数据库系统 GDBS 中的许多数据是通过对地理地区和要素的分析处理后得到的。比如各个行政区的人口、边界线、农田数、村场大小、山地分布、居民点分布以及河流、道路的分布等。将这样的数据经过矢量编码处理后填入关系表格，就构成了一个关系数据库的物理基础。

对图象的描述涉及图象中的各个特定部分(各种区域或图象实体等)。为了便于描述，必须首先将图象分割成图象基元。图象基元为那些不能够再继续分解的元图象实体，例如小区域、某条河流等。分别将各幅原始图象中的河流集中起来就形成了一个关系 rivers，同理还可形成关系 roads、railways 以及 forests 等。一幅图象可以分成若干个子图象。如对于一幅区域图象，它可以分成乡镇子图、公路子图、河流子图、湖泊子图以及农田、林场子图等。如果将这些子图相互重迭放在一起，就又构成(恢复)了原来的区域图象。

另外，在 GDBS 系统中，我们选取了框架作为表达图象信息的知识结构。Minnsky 有机地结合了其它知识表达方法的思想，提出了框架知识表达方法^[5]。框架是适合表达具有固定模式和预期结构景物的一种复杂数据结构。它由一组描述实体对象各方面的 slot 组成，其中填充有关实体对象的多组特性知识、空间关系以及其它有关知识。slot 中也可填以与该实体有关的其它实体框架。框架还允许附加过程的嵌入，这些过程用于填槽、局部目标推理以及其它数据或事件驱动的推理。它既适合于断言式推理，又适合启发式推理。

line

A-KIND-OF: RANGE (basic entity)

CLASS: RANGE (integer 1-10)

PARENT: RANGE (charater string)

IF-ADDED (print the name on the terminal)

IF-NEEDED (find the value using procedure CONTAIN-IN)

LENGTH: DEFAULT (integer-range 500-60000km)

IF-NEEDED (get value by calling procedure LENGTH)

TRANSPORTATION: RANGE (the transpotation ability of the entity)

IF-NEEDED (ask expert or investigation)

IF-ADDED (output value)

图 1 框架 line 例示图

GDBS 系统提供了三种基本框架：点框架、线框架和区域框架。图象实体的空间关系以及其它有关知识作为一个整体存储于框架之中^[6]。

3 图象数据库模式及存储结构

3.1 图象数据库模式

GDBS 系统的数据库模式为关系模型，关系模式所基于的数学概念是集合论中的关系。

定义 1 给定一组域： D_1, D_2, \dots, D_n 。这些域可以有相同的。 $D = D_1 \times D_2 \times \dots \times D_n$ 称为笛卡儿乘积空间。 D 中任意一个子集 D' 称为一个关系，记为 R ， n 为关系 R 的元数，使用集合论的符号，则上述定义可表示为

$$R = [\langle d_1, d_2, \dots, d_n \rangle | \langle d_1, d_2, \dots, d_n \rangle \in D']$$

或 $R = [d^n | d^n \in D']$, 其中 (d_1, d_2, \dots, d_n) 为关系 R 的一个元组 (tuple)。

关系模式的最大特色是描述的一致性。对象及其联系均由关系描述, 或者通过关系之间的连接运算来建立某种联系。使用关系模式的原因还在于关系既可表示一对多的对应, 又可表示多对应 (利用关系的分解), 允许完全模块化, 具有高度的独立性。利用易于理解的简单表格来表示关系, 数据处理操作及查询容易。利用关系表示层次结构也相对容易。它只要程序员和用户懂一种结构即关系, 对关系数据库的查询仅仅是在已有关系的基础上构造出一个新关系。

关系模式就是一个关系的属性名序列, 关系数据库模式是用来表示信息的一组关系。相对关系的当前值称为关系数据库。

GDBS的图象数据库模式如下:

IMAGES (NAME, ID)	RONAME (ID, NAME, ROID, RO-ADT)
RANAME (ID, NAME, RAID, RA-ADT)	RINAME (ID, NAME, RIID, RI-ADT)
RESNAME (ID, NAME, RESID, RES-ADT)	CINAME (ID, NAME, CIID, CI-ADT)
FONAME (ID, NAME, FOID, FO-ADT)	RENAME (ID, NAME, REID, RE-ADT)
BRIDGENAME (ID, BNAME, BID, BWIDTH)	ROADS (ID, ROID, X ₁ , Y ₁ , X ₂ , Y ₂)
RIVERS (ID, RIID, X ₁ , Y ₁ , X ₂ , Y ₂)	RESIDENTS (ID, RESID, X ₁ , Y ₁ , X ₂ , Y ₂)
CITIES (ID, CIID, X ₁ , Y ₁ , X ₂ , Y ₂)	BRIDGES (ID, BID, X ₁ , Y ₁ , X ₂ , Y ₂)
FORESTS (ID, FOID, CIID, X ₁ , Y ₁ , X ₂ , Y ₂)	

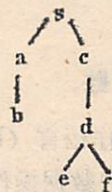
图 2 GDBS系统的关系模式

其中 RI-ADT、RO-ADT、CI-ADT 分别为 river, road, city 的框架表示。

为了描述图象中各个实体之间的层次关系, 利用了框架结构中的 IS-A 和 PARENT 槽来表达具有内含关系的图象实体, 构成了可用树文法 $G = (N, \Sigma, P, r, S)$ 来描述的树状结构。这里 N 和 Σ 表示非终止与终止符的集合, S 为起始符, 而 P 是形式为 $Q \rightarrow \psi$ (Q 为非终止符, ψ 是树) 产生式的集合, r 是秩函数 (节点的层次数), 而节点的标号是文法中的一个终端。



a, 简单的组合区域



b, 区域的树表示法

数据类型字典对各种图象实体作了简单说明, 利用它实现对图象和以图象实体的编号和

类型说明,如类型为1,表明是河流;类型为3,表明是道路等。在对图象数据进行操作时,找到该图象实体的编码ID后,借助图象实体编号分类表,就可以由编号和类型值得到该图象实体,数据类型字典实质上为一映射 mapping,构成了图象实体的逻辑表示。

3.2 图象存储结构

图象数据很复杂,其大小也很不相同。一般的文件组织形式不能适应图象的存储。为此,将图象表示成为许多图象实体,如点、线和区域以及它们的组合。然后对图象实体进行矢量编码,再将相同类型的图象实体的矢量编码表示用一个关系来描述。

表示关系的明显方法是把一个关系存储为一个文件形式,其记录格式中的字段对应于关系模式的属性(按某一顺序),即关系的每一元组对应于一个记录类型中的记录值。GDBS系统中的文件均由两部分组成:定长的文件通讯部分和数据信息部分。文件的定长通讯部分中包含了以下信息:文件名、文件类型、文件大小、记录数目、属性数目、记录类型、记录长度、文件名称、主键及索引的定义,另外还包括框架结构的说明等。

GDBS的数据文件为自描述形式,即在文件中附加了一通讯信息块,使得文件包含了所有处理该文件所需的必要信息。这个附加的信息块可以作为程序模块和数据库中数据的相互通讯区域。在处理数据库中数据时,不必用户指定任何目录或说明数据的大小等信息,程序模式可以通过检索数据库文件的附加信息块来获得关于该数据的一切必要信息。

在文件子系统中,每个数据文件由长度为1024 bytes(2个blocks)的文件头存储块和以关系属性长度的总和(记录长度)为基本单位的数据信息部分组成。数据信息以记录长度为基本单位进行存取。每个记录的长度可以是定长的,也可以是变长的(如对图象实体的文字描述)。每个图象文件最多可容纳2MB的数据信息。文件头存储块的前一个block用来存储通讯信息,后一个block维持六个参数(used b₁, used b₂, next b₁, next b₂, free b₁, free b₂)。used b₁和used b₂用来指示图象实体用去了多少block和byte;next b₁和next b₂指出

下一个图象实体的起始位置;free b₁和free b₂指出自由空间的起始位置。这六个参数组成了一个指针多重链表,从free b₁和free b₂开始的链表指出了未用空间,而其余空间均被图象数据占据,如图3所示。

每个图象数据文件的通讯信息块常驻内存,利用此通讯信息块可以回答一些较简单的问题。当查询要求对图象数据进行操作处理时,GDBS系统可以利用文件头存储块中的指针(索引)快速查找所需要的图象数据。

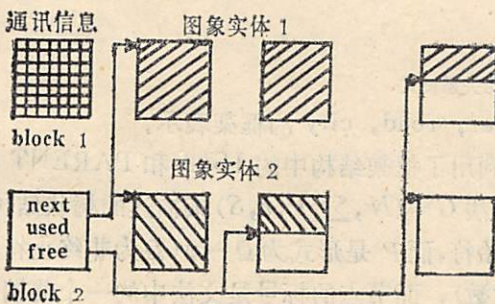


图3 图象数据文件结构

4 数据操作及图象代数

GDBS的数据操作语言(DML)分为数据库的维护、关系代数运算以及输入输出操作这三个部分。GDBS的数据操作语言的详尽说明见[6]。下面略述各部分中子程序的功能:

A: 数据库的维护;

- (1) OPEN 打开数据库并进行库的初始化工作; (2) CLOSE 关闭数据库;

- (3) REORG 数据库的维护;
- (4) COPY 库磁盘信息的拷贝;
- (5) CREATE 建立新的图象关系文件;
- (6) INSERT 图象关系文件中插某些元组;
- (7) DELETE 删除关系文件中的某些元组;
- (8) MODIFY 修改关系文件中的某些元组;
- (9) SORTUP 开序排列;
- (10) SORTDOWN 降序排列;
- (11) LOCK 封闭关系中的某一属性。

B: 关系代数运算

- (1) HCONCAT 将两关系以某属性值为联系结合起来;
- (2) VCONCAT 将一个关系全部插入具有相同属性的另一关系中;
- (3) PROJECT 投影运算;
- (4) SPLIT 依据属性值的关系分解;
- (5) PRODUCT 笛卡儿乘积运算;
- (6) SELECT 选出关系中满足某些条件的元组;
- (7) DIFF 关系差运算;
- (8) EXPAND 扩充关系的属性项。

C: 输入输出操作

- (1) STORE 存储一关系文件的各信息元组;
- (2) PRINT 打印关系中的元组信息;
- (3) DUMP 打印整个数据库信息;
- (4) DISPLAY 显示图象数据。

图象代数包括图象实体的构造以及图象实体参数量的计算。这里,我们仅考虑图象代数中的实体参量计算。图象实体分为点、线和区域三大基本类型,计算图象实体参数就是求出这三类实体各自参量以及它们间的相互作用和影响,计算图象实体参量的算法包括:

- (1) 计算线段的长度(LENG-L);
- (2) 求区域的周长(LENG-R);
- (3) 计算区域实体的面积(AREA-R);
- (4) 求线段的中心点位置(CENT-L);
- (5) 计算区域中心点位置(CENT-R);
- (6) 点到线、区域的最小距离(DIST-PL, DIST-PR);
- (7) 线段至区域的最大距离(DIST-LR);
- (8) 线段与线段的最小距离(DIST-LL);
- (9) 区域与区域之间的距离(DIST-RR)。

5 查询语言 QRPA

GDBS 系统的查询语言 QRPA 是建立在图象和关系代数基础之上的,并处于框架系统的指导下,其形式和 QBE^[7]类似。QRPA 将用户的查询命令转变成 QRPA 的框架调用,在框架的指导下,利用确省值和附加过程来填充 slot,由 GDBS 中的原有关系构造出一个新关系来回答用户的查询要求(必要时进行逻辑推理)。查询中所填充好的框架,可作为中间结果保留,也可以在查询结束后仍然保留。这样做,能够减少不必要的重复计算。

下面通过几个例子说明 QRPA 的原理与使用:

例 1 求出行政区划, city1 内的所有马尾松(FOID = 70), 并显示其分布。

```

.....
CINAME | ID | NAME | CIID | ...
.....
      | _10 | =city1 | _9 |
.....

```



```

.....
FONAME | ID | NAME | FOID | CIID | ...
.....
      | _10 |      | =70 | _9 |

```

这里 ID 和 CIID 为连接属性。“P”和“DIS”分别表示要求打印和显示。

例 2 求出位于水平线 $y=200$ 上方的道路名称。

```

.....
RONAME | ID | NAME | ROID | ...
.....
      | _23 | .P | _42 |
.....
ROADS | ID | ROID | X1 | Y1 | X2 | Y2 |
.....
      | _23 | _42 | |>200| |>200|

```

QRPA 将 ROAPNAME 关系中满足选择条件的道路名称打印在终端上。

例 3 删除关系 BRIDGE 中的桥梁 bridge 4

```

.....
| BRIDGENAME | ID | BNAME | BID | ..... |
.....
| .DEL      |   | BRIDGE 4 |   |   |
.....

```

如果 bridge 4 还在 bridge 框架系统或别的关系中出现，则系统 GDBS 还将 bridge 框架系统或其它关系中涉及 bridge4 的有关框架或元组删除，以保证 GDBS 的完整性。

在框架表达的知识引导下，QRPA 能够进行一些特殊查询和具有辅助决策功能的查询。QRPA 所处理的查询元可以涉及到许多不同的关系以及 frame 中的 solt 关系，查询选择算子同样可应用于 frame 之上。QRPA 还具有函数计算以及算术运算功能。

例 4 找出标号为 75 的图象内长度大于 1.2 km 的河流名称。

```

.....
RINAME | ID | NAME | RIID | ...
.....
      | =75 | .P |
.....
| A-KIND-OF |
.....
| : |
.....
| LENGTH | >1.2
.....
| ... |

```

采取框架表示有很大的灵活性，槽中数据在需要时能自动调用过程计算。框架中的 IF-NEEDED 是填槽所需要的过程，IF-ADDED 是由槽中数据激发和驱动的匹配过程，它将槽值与 RANGE 表示的期望值匹配。借助于 GDBS 系统的知识库和数据库，利用查询语言 QRPA 可以容易地实现某些区域规划和辅助决策。例如，在采伐某地区树木之前，要考虑该地区交通运输能力等情况，以便做出该地区是否需要修建道路的规划，这时就可以通过检索该地区的图象实体框架来给出该地区内交通运输能力的总和，提供辅助决策所必须的数据。

例 5 找出行政区划分 city1 (ID=12) 中所有河流、铁路、公路的总运输能力, 并且显示这些河流、铁路、公路的名称。

```

.....
CINAME | ID | NAME | ...
.....
      | =12 |      |
.....
|  A-KIND-OF  |
.....
|      :      |
.....
| TRANSPORTATION | * .SUM .DIS
.....

```

其中“*”表示触发 PLANTING 槽的附加过程进行推理和搜索, SUM 表示求和。

6 结论

本文提出了在微机 IBM-PC 上实现的地理数据库 GDBS 的设计思想, 介绍了查询语言 QRPA 的原理和具体应用例子, GDBS 建立了图象数据的物理表示、逻辑表示以及框架表示, 并且提供了这三种不同表示之间的联系, 选择其中一种则意味着同时选择了其它二种表示, 这样就可以从不同的层次上描述和解释图象数据, 实现在框架指导下的查询处理和推理。GDBS 系统采用了模块化的设计方法, 为一个可扩充的地理数据库系统。

参 考 文 献

- [1] Kunii T, Weyl S, Tenebaum J, A Relational Data Base Schema for Describing Complex Pictures With Color and Texture, Proc. 2nd Int Conf. on Pattern Recognition, 1975, p310-316.
- [2] Chen P P, *ACM Trans. on Database Systems*, 1 (1976), 9.
- [3] Chen P P (ed.), *Entity-Relationship Approach to Systems Analysis and Design*, Amsterdam, North-Holland, 1980.
- [4] Chang N S, Fu K S, *IEEE Trans. Software Engineering*, SE-6, 1980, p519-524.
- [5] Minsky M, *The Psychology of Computer Vision* (Winston P. ed.), New York, McGraw-Hill, 1975, p211-277.
- [6] Chen T, Wu J k, An Intelligent Image Database System GBASE, *Automation*, (to appear)
- [7] Zloof M M, *Proc. AFIPS*, NCC44, 1975, p431-438.

Design And Implementation of Geographic Database System GDBS

Chen Tao Wu Jiankang

(Department of Radio Electronic)

Abstract

A geographic database system GDBS on IBM-PC is introduced, and the knowledge-based query language QRPA(query by relational and pictorial algebra) of GDBS is presented and illustrated. The whole software system which could be easily transplanted to other micro-computers is written in language C.

Key words: information system, query language, database technique, data structure, image processing.

通用反分析描述语言的设计与实现

马万里 陈意云 徐永嘉

(计算机系)

摘 要

讨论反分析 (unparse) 应完成的任务、具备的能力, 并在此基础上, 设计了一种“通用反分析描述语言”。还给出了实现方案, 论述了集成式程序设计环境的发展方向。

关键词: 软件环境, 结构编辑, 反分析, 程序设计环境。

1 引言

程序设计环境是用来支持程序员将程序的描述处理为工作程序的一系列工具集。集成式程序设计环境 IPE (integrated programming environment) 以语法制导编辑器 SDE (syntax directed editor) 为核心, 集成各工具于一体, 并以 SDE 为唯一的用户界面, 采用树型结构作为程序的内部表示, 并借助数据库管理系统来管理这些公用的数据结构, 如图 1。

虽然树型结构更适合于做程序的内部表示方法, 但它却不适合于程序员的阅读。程序员更习惯于阅读正文型程序。因而必须具有将树型结构表示的程序转换成正文形式的手段, 也即所谓反分析。

反分析是用户与 IPE 的中介, 它直接制约着 IPE 的能力, 而且对其进一步发展有着巨大的影响。反分析作为 IPE 的一个重要难点, 很有研究潜力, 然而很少见到国内外专门讨论这个问题的文章。

2 反分析描述语言的设计要求

反分析作为用户与环境的中介, 负责用户与环境的双向映射, 因而它必须充分体现 IPE 的优越性。

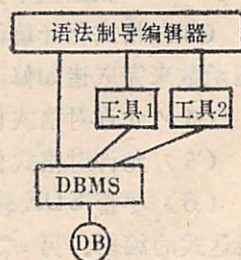


图 1 集成式程序设计环境

2.1 视图问题

为数据库中的程序仅提供一种正文显示方式是不足的,作为多工具集成的环境,其能力在很大一方面依赖于系统能否为数据库中同一程序提供多种视图(本文只限于讨论显示视图)。

将视图分为全局视图和局部视图。全局视图要求以不同形式反分析一段程序,例如程序的“代码视图”显示整个源程序代码,而“轮廓视图”则只显示程序中过程说明等框架结构,并不涉及程序体的具体内容;局部视图允许对同一语法结构,按其所处的上下文环境等采用不同的反分析显示方法。例如 IF 结构,可有下列不同的显示方式:

```
IF exp THEN stmt ELSE stmt
```

```
IF exp THEN stmt
```

```
ELSE stmt
```

```
IF exp
```

```
THEN stmt
```

```
ELSE stmt
```

其它的诸如局部省略、条件反分析等也都属于局部视图所应完成的任务。

2.2 反分析的能力

反分析的能力是设计反分析描述语言的依据,它应具有以下几个方面:

(1) 多个全局视图并行存在。

(2) 支持广泛的局部视图:

- 允许某一结构的一部分以省略形式显示,例如“IF $a < b$ THEN...”。
- 在任意窗口内显示程序的任意子段。
- 根据显示设备的状态,输出不同的正文形式,如某一结构如能在一行内显示,则让其显示在一行中,否则分行显示。
- 根据上下文内容,决定同一结构的不同正文显示形式。
- 根据上下文属性,决定不同的正文显示形式,如表达式中的项加不加括号。

(3) 格式化环境函数可用来修改输出正文形式,或显示设备特性。例如可借助格式化环境函数来完成诸如修改输出字体、自动绕行、表格输出的工作。

(4) 允许对格式化环境及视图进行灵活的扩展、补充。

(5) 允许对格式化环境及视图进行剪辑,以适应不同的需要。

(6) 尽管 SDE 较正文编辑器有许多优越性,但它对于深层结构的编辑却十分繁琐,如表达式的编辑。另一方面为了照顾到用户的习惯,也应该允许二种编辑器同时存在,灵活切换。我们要求正文编辑器就地完成,不另开正文窗口,以维护视觉上的美感与和谐。

(7) 反向映射负责维护正文与树型结构之间的联系。虽然它不属于反分析所涉及范围,但它是反分析所不可缺少的机制。

(8) 反分析描述以及由反分析处理所得到的正文均与具体设备无关。

3 通用反分析描述语言 GUL

GUL 的轮廓如下:

UNPARSE DECLARATIONS:

<Customizations and Extensions>

NODE xxx = component1 component2...

VIEW <viewname>

SCENE INFO: <scene information>

DESCRIPTORS:

condition1→scheme1

condition2→scheme2

.....

TURE →scheme

VIEW <viewname>

.....

其中反分析说明用于修改全局反分析变量, 裁剪格式化环境, 或增加新的格式化环境参数(函数)。每一结点(操作符)都具有一系列不同的视图, 在每一视图名下, 有一反分析描述器和一个可选择的景象描述。反分析描述器内是一系列“条件——条目”对。条件部分是一布尔表达式, 当其为真时, 选用与其相联系的反分析条目。景象描述是实现局部省略, 以及开劈一个新窗口的契机。

另外, 上图中每一结点后面的“component1 component2...”是该结点的抽象描述, 我们将其嵌入 GUL。

反分析器根据 GUL 的描述来完成反分析工作。给定一个起始结点和一个缺省视图, 反分析器依次测试该视图名下反分析描述的条件部分。决定采用哪条反分析条目将该结点映射到正文形式。反分析条目中, 包含有文字串、格式化环境信息及结构子成分等。反分析器按原样输出文字串, 通过格式化环境来设置窗口的属性, 而对于结构子成分, 则递归调用反分析器, 依次处理, 直至整个程序树都被反分析成正文为止。结构子成分继承其父结点所采用的视图, 因此全局视图可由视图名来描述, 而局部视图, 则可借助于景象及局部正文的省略来完成。

3.1 景象

将以抽象语法树某结点为树根的一子树单独反分析出来, 在另一窗口中显示, 或者只在编辑窗口中以浓缩的形式显示, 就构成了景象。如下面的“>body<”, 就是将几个子树浓缩地显示在窗口中,

```
Program X(...);
```

```
Procedure a(...);
```

```
>body<
```

```
Function b(...);
```

```
>body<
```

```
Begin.....End.
```

当用户将光标移至“>body<”, 并要求进入时, 系统便会另开一窗口, 将该子树的所有结点均反分析显示出来, 如下:


```

Procedure a(...);
.....
Begin
.....
End;

```

若撤消该窗口，光标便又恢复到前面的“>body<”。实现者可以定义任意层次上的景象，以达到任意层次上的抽象。

3.2 条件

在同一视图内，反分析条目的选择是由条件的布尔表达式来完成的。条件部分的BNF如下：

```

cond-term → node. qualifier
node      → "father" | named-son | "self" | ε
qualifier → "value" | "type" | attr-name
named-son → identifier
attr-name → identifier

```

某结点的反分析条目的选择，取决于视图和条件两个方面。该结点的局部性质取决于它本身及其父兄子弟结点的值、类型、属性等方面的信息。因而条件决定了反分析的上下文相关性。

显示窗口的物理性质与反分析条目的选择毫无关系，物理性质显示输出的影响可在反分析实现过程中由条件函数完成。

条件部分依次被计算，因而应把最为“特殊”的条件放在前面，较“一般”的条件放在后面，最后一个条件是最一般的——TRUE。

3.3 反分析条目

反分析条目决定着抽象语法结构的显示方式，即关键字、分隔符、子结构等位置。它还决定与窗口物理特性相关的正文输出格式。下面是if—then结构的反分析条目。

```

IF <bool-part>||@+ (THEN<then-part>)
if <bool-part>||@+ (then<then-part>)
@HV (IF<bool-part>||@+ (THEN<then-part>))

```

反分析条目由一串字符组成，它们分别是文字串、语法子结构、嵌套短语、换行、括号等。

文字串由关键字及其它语法佐料 (grammar sugar) 组成，它们按原样输出至窗口；语法子成分是该结构的子结构，需要进一步递归反分析，由尖括号标明；嵌套短语代表着格式化环境，每一格式化环境名都对应着一个或多个格式化函数，例如“@+”代表缩行，“@HV”表示若该结构能在一行显示，则其只占一行，否则分行显示；换行分为“可选择的”与“必须的”二种，分别由“||”和“!!”表示；圆括号标明格式化环境的作用域。

通过GUL的描述，我们可以看出，程序正文的显示格式是由“静态”设置，“动态”改变的，与上下文有关，而且借助格式化函数与输出设备的物理性质发生联系。

4 通用反分析描述语言的实现——反分析器

反分析器负责按照 GUL 的描述, 高效地实现由抽象语法树到正文的映射。整个分析过程可以被认为是由三类结构、二个模块完成(如图 2)。

三类结构

- 数据库 存放以树型结构表示的源程序。
- 反分析树 为了高效地实现由树型结构到正文型结构的映射而定义的介于二者之间的数据结构。
- 窗口 输出设备, 由窗口软件包负责管理。

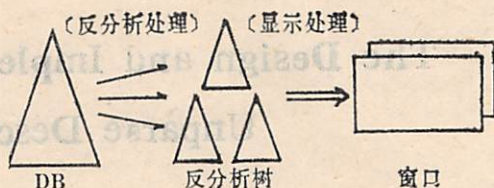


图 2 反分析过程

二个模块

- 反分析处理 根据抽象语法树的结点, 以及所选择的反分析条目, 构成反分析树。
- 显示处理 估价反分析树, 产生正文串并送到窗口显示。

反分析过程可以概括为以下几步:

- (1) 用户修改数据库内容。
- (2) 标记数据库中被当前修改所污染的结点。所有这些结点都应重新被反分析。
- (3) 修改与库内被污染结点相关的所有反分析树结点。
- (4) 重新估价反分析树, 调整与窗口属性相关的反分析树结点。
- (5) 产生相应正文串。
- (6) 修改窗口内容。

反分析过程的一个重要议题就是效率与空间问题。一个实用的系统必须具有良好的效率, 而且尽可能少地占用空间。我们始终遵守决不出现任何多余的重复工作, 即所谓增量式原则。

5 结论

设计一种语言来进行反分析描述, 这在国外也是近二年才开始研究的, 而国内目前尚未见到报道。我们的 GUL 语言, 是为在 Micro VAX II 上开发的程序设计环境生成器 PEG (programming environment generator) 而设计的, 它具有很强的描述能力和良好的可移植性及通用性, 必将对 IPE 的研究起积极的影响。

另外, 本文讨论的视图问题, 只是 GUL 关于视图定义的一个方面。IPE 研究面临的一个新问题是无法向已有的环境中增加新的工具, 这一点将通过定义二类新视图——基本视图及动态视图来完成。我们称其为以视图为核心的集成式程序设计环境, 它将是集成正程序设计环境的一个新的发展方向。

参 考 文 献

- [1] Teitelbaum T and Reps T, *COMM. ACM.*, 9 (1981), 563—573.
- [2] Medina-Mora R and Feiler P H, *IEEE TRANS. Soft. Eng.*, 9(1981)

[3] David Garlan, Flexible Unparsing in a Structure Editing Environment, Technique Report, CMU—CS—85—129, 4(1985) 1—37.

The Design and Implementation of the General Unparse Description Language

Ma Wanli Chen Yiyun Xu Yongjia

(Department of Computer Science)

Abstract

The task and ability of unparse are discussed. Based on the discussion, a "General Unparse Description Language" is designed, and the implementation method is provided, followed by a discussion of the future of the integrated programming environment.

Key words: software environment, programming environment, structure editor, syntax directed editor, unparse.

计算半导体表面杂化电子态的简单方法

林子敬 谌季强 汪克林

(基础物理中心)

摘 要

根据原子杂化轨道指向与键方向一致的假设,结合原子的电子轨道正交归一性条件,导出了共价半导体表面原子杂化轨道与原子结构位置的关系式。通过对GaAs(111)- 2×2 真实表面的计算及与较复杂理论比较,表明这种方法既简单又可靠。

关键词: 原子结构, 杂化轨道, 共价键, 悬挂键。

1 引言

真实半导体表面的原子位置往往与理想表面所预期的位置有较大的偏离,表现出各式各样的弛豫与重构表面。这种原子结构的变化对半导体表面电子结构、原子间的相互作用及振动性质都具有重要的影响。

近年来,在表面原子结构的确定和电子结构性质的研究方面F. J. Himpsel等^[1-5]做了大量的工作,但由于表面问题的复杂性,对表面原子结构和电子结构,以及它们之间相互关联的研究进展缓慢。

共价半导体原子的电子态是由原子上不同电子轨道杂化而成的,而不同原子上的杂化电子态相互作用形成了半导体的能带结构。在表面,原子具有悬挂键,由于能量极小的要求,表面原子的键轨道和悬挂键并非体内的 sp^3 杂化形式。这种新的电子组态是表面电子结构的重要信息,因而对其研究是十分必要的。通过能量优化可以确定这种表面杂化态,但由于表面的产生和表面原子的弛豫使得体系对称性很低,杂化轨道的参数很多,以致计算量很大,解决的对象有一定的限制。且因杂化态与原子结构的关系往往不够明确,难以提供简单明了的物理图象,而计算结果又与直观的物理猜测相近,明显地暗示杂化态与原子的几何结构有比较简单的关系。由此,在作物理分析时常常利用原子结构来说明其杂化情况,如根据表面原子的相互位置是与四面体结构相似,还是与石墨结构相似来确定其杂化轨道为 sp^3 杂化还是 sp^2 化等。这种方法简单有效,但有时难免过于粗糙,不能提供表面电子态的比较精确的、

1988年10月19日收到。

细致的信息。如能将原子的杂化电子态与原子结构简单联系起来但又能较精确描述这种关系的方法是有一定意义的。这既有助于根据一定原子结构不用做大量冗繁的计算工作便能获得粗略的电子结构性质，又为某些理论计算提供了一定的基础。

本文根据表面原子杂化键轨道方向与原子成键方向相一致的假设，结合键轨道相互正交及归一的要求，推导出了表面原子的杂化轨道与该原子和周围原子相对位置之间的关系，对得到的结果的实用性进行了讨论，通过对 GaAs(111) - 2 × 2 表面的应用，验证了所推得的结果。

2 理论

泡令和斯莱特为了解释金刚石的电子结构，提出了杂化轨道的理论。这种杂化的概念正确地描述了共价半导体的电子结构，被广泛地应用于各类半导体的电子结构的研究。在表面，由于悬挂键的出现和原子弛豫而偏离体内原子结构的相对位置，使得表面能量低的原子杂化轨道往往不再是 sp^3 杂化，而是 s 、 p 轨道的某种比较复杂的组合。目前，Harrison 等发展起来的紧束缚键轨道方法在描述共价半导体表面电子结构及原子结构时相当成功^[5-7]。根据这种理论，如果两个任意杂化的原子轨道 sp^{x_1} 和 sp^{x_2} 组合成共价键（记号 sp^x 杂化表示 s 轨道成分占 $1/(1+x)$ ， p 轨道成分占 $x/(1+x)$ ），杂化轨道电子云密度的极大方向与两原子间的连线所夹的角分别为 θ_1 和 θ_2 ，结合成键的成键能是两杂化轨道间相互作用的紧束缚哈密顿矩阵元的负值，即

$$\begin{aligned}
 V_2 &= -\langle sp^{x_1} | H | sp^{x_2} \rangle \\
 &= \frac{-1}{1+x_1} \frac{1}{1+x_2} V_{s,s} + \left[\frac{1}{1+x_1} \frac{x_2}{1+x_2} \cos\theta_2 + \frac{x_1}{1+x_1} \frac{1}{1+x_2} \cos\theta_1 \right] V_{s,p\sigma} + \\
 &\quad + \frac{x_1 x_2}{(1+x_1)(1+x_2)} (V_{p,p\sigma} \cos\theta_1 \cos\theta_2 + V_{p,p\pi} \sin\theta_1 \sin\theta_2) \quad (1)
 \end{aligned}$$

式中 V_2 是成键能， $V_{s,s}$ 、 $V_{s,p\sigma}$ 、 $V_{p,p\sigma}$ 及 $V_{p,p\pi}$ 是紧束缚参数。 $V_{s,s}$ 和 $V_{p,p\sigma}$ 为负， $V_{s,p\sigma}$ 、 $V_{p,p\sigma}$ 为正值。由式 (1) 不难看出， θ_1 和 θ_2 越大，成键能越小，共价键的能量越高。因此，如果不考虑悬挂键的占据情况对能量的影响，表面原子的杂化应该总是尽可能地使得其杂化轨道的指向即电子云密度最大的方向与对应的成键原子间的连线方向即共价键方向相同。对于悬挂键，如果是被占据的， s 态成分居多对能量有利；反之，应以 p 成分居多。由上述杂化轨道方向与键方向一致而决定的杂化态能否使悬挂键满足这一要求取决于表面原子的弛豫的性质，有理由假定这一要求是能比较好地满足的，因为原子弛豫而成的平衡表面总是使能量取极小，表面原子的弛豫必须使形成的结构对能量有利，即至少所得的成键态与悬挂键对能量的总影响是有利的。

设表面原子 i 和 j 、 k 、 l 相邻且由共价键相接。原子的位置记为 $r_m(x_m, y_m, z_m)$ ($m = i, j, k$ 或 l)。将 i 原子与 j 、 k 、 l 原子成键结合的杂化轨道分别记为 $|i \rightarrow j\rangle$ 、 $|i \rightarrow k\rangle$ 和 $|i \rightarrow l\rangle$ ，则它们可以表示成：

$$|i \rightarrow j\rangle = a_{j1} |s\rangle + a_{j2} |p_x\rangle + a_{j3} |p_y\rangle + a_{j4} |p_z\rangle \quad (2)$$

$$|i \rightarrow k\rangle = a_{k1} |s\rangle + a_{k2} |p_x\rangle + a_{k3} |p_y\rangle + a_{k4} |p_z\rangle \quad (3)$$

$$|i \rightarrow l\rangle = a_{l1} |s\rangle + a_{l2} |p_x\rangle + a_{l3} |p_y\rangle + a_{l4} |p_z\rangle \quad (4)$$

这里 a_{m_1} 、 a_{m_2} 、 a_{m_3} 和 a_{m_4} ($m=j, k$ 或 l) 分别是杂化轨道中 s 、 p_x 、 p_y 、和 p_z 轨道的振幅，其模的平方为相应轨道成分所占的比例。

同一原子的不同杂化轨道满足正交性条件，即

$$\langle i \rightarrow j | i \rightarrow k \rangle = \sum_{n=1}^4 a_{j_n} a_{k_n} = 0 \quad (5)$$

$$\langle i \rightarrow j | i \rightarrow l \rangle = \sum_{n=1}^4 a_{j_n} a_{l_n} = 0 \quad (6)$$

$$\langle j \rightarrow k | i \rightarrow l \rangle = \sum_{n=1}^4 a_{k_n} a_{l_n} = 0 \quad (7)$$

归一性要求给出

$$\sum_{n=1}^4 a_{m_n}^2 = 1 \quad (8)$$

键轨道方向与共价键方向一致的假定给出

$$a_{m_2} : (x_m - x_i) = a_{m_3} : (y_m - y_i) = a_{m_4} : (z_m - z_i) \quad (9)$$

式 (8) 与 (9) 中的 m 为 j 、 k 或 l 。

以上面可以看出，正交性及归一性要求各提供了三个条件，而杂化轨道方向假设则给出六个条件，共十二个等式，刚好确定 (2) -- (4) 式中的几个待定参数。下面我们给出它们的解。

将归一性条件与轨道方向性要求结合可得

$$a_{j_1}^2 = \frac{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2}{(x_j - x_i)^2} a_{j_2}^2 = 1 \quad (10)$$

正交性与轨道方向性结合有

$$a_{j_1} a_{k_1} + \frac{(x_j - x_i)(x_k - x_i) + (y_j - y_i)(y_k - y_i) + (z_j - z_i)(z_k - z_i)}{(x_j - x_i)(x_k - x_i)} a_{j_2} a_{k_2} = 0 \quad (11)$$

$$a_{j_1} a_{l_1} + \frac{(x_j - x_i)(x_l - x_i) + (y_j - y_i)(y_l - y_i) + (z_j - z_i)(z_l - z_i)}{(x_j - x_i)(x_l - x_i)} a_{j_2} a_{l_2} = 0 \quad (12)$$

$$a_{k_1} a_{l_1} + \frac{(x_k - x_i)(x_l - x_i) + (y_k - y_i)(y_l - y_i) + (z_k - z_i)(z_l - z_i)}{(x_k - x_i)(x_l - x_i)} a_{k_2} a_{l_2} = 0 \quad (13)$$

(11)、(12) 两边移项并相乘得

$$a_{j_1}^2 a_{k_1} a_{l_1} = A a_{j_2}^2 a_{k_2} a_{l_2} \quad (14)$$

这里

$$A = \frac{(r_j - r_i) \cdot (r_k - r_i) (r_j - r_i) \cdot (r_l - r_i)}{(x_j - x_i)^2 (x_k - x_i) (x_l - x_i)} \quad (15)$$

将 (13) 代入 (14) 得

$$a_{j_1}^2 = - \frac{(r_j - r_i) \cdot (r_k - r_i) (r_j - r_i) \cdot (r_l - r_i)}{(x_j - x_i)^2 (r_k - r_i) \cdot (r_l - r_i)} a_{j_2}^2 \quad (16)$$

利用 (10) 即可得到

$$a_{j_1}^2 = \frac{(r_j - r_i) \cdot (r_k - r_i) (r_j - r_i) \cdot (r_l - r_i)}{(r_j - r_i) \cdot (r_k - r_i) (r_j - r_i) \cdot (r_l - r_i) - (r_j - r_i)^2 (r_k - r_i) \cdot (r_l - r_i)} \quad (17)$$

$$a_{j_2}^2 = \frac{-(x_j - x_i) (r_k - r_i) \cdot (r_l - r_i)}{(r_j - r_i) \cdot (r_k - r_i) (r_j - r_i) \cdot (r_l - r_i) - (r_j - r_i)^2 (r_k - r_i) \cdot (r_l - r_i)} \quad (18)$$

对 a_{j_1} 及 a_{j_2} 通过 (18) 及 (9) 很容易计算, 而 a_{k_n} (a_{l_n}) 只须将 (17) 及 (18) 式中的 j 与 k (l) 对换位置及结合 (9) 式便可求得。

表面原子的相对几何位置可由实验手段如 LEED、STM 等测定。通过 (17)、(18) 及 (9) 式, 便可进一步得到表面原子电子轨道的杂化情况, 得出表面电子结构方面的初步信息。

3 验证及讨论

上一节给出了由原子结构确定原子杂化轨道的关系式 (17)、(18) 及 (9) 式。将这些关系式应用于四面体结构共价半导体, 给出 sp^3 杂化, 用于石墨结构给出 sp^2 杂化, 均与实际相符。这说明至少在这两种极限情况下上节的描述是正确的。为了说明本方法对一般表面结构的可用性, 有必要将 (17)、(18) 及 (9) 应用于具体的某个表面, 并将计算所得与根据能量优化过程而获得的结果相比较来考察其适用程度。尽管多年来

的大量研究被普遍接受, 但已解决的表面原子结构却极少。一个了解比较透彻的表面之一是 Tong、Xu 及 Mei 根据 LEED 实验结果而提出的 GaAs(111)- 2×2 表面结构⁽⁸⁾。D. J. Chadi 利用紧束缚理论对该表面进行能量优化而得出的几何构型有力地支持了 S. Y. Tong 等的模型, 并给出了该表面原子的平均杂化状态^[7]。因此, GaAs(111)- 2×2 重构表面提供了验证上节推导结果的一个好例子。为了明确起见, 图 1 及表 1 分别给出了该表面原子构造的俯视图及 D. J. Chadi 给出的诸原子约化坐标。图 1 中的数字是与表 1 中对应的表面原子的编号。这个 2×2 表面的每个原胞缺少一个 Ga 原子, 即有一个空位。表 1 中原子约化坐标 (R_x, R_y, R_z) 与原子位置 (x, y, z) 的关系为

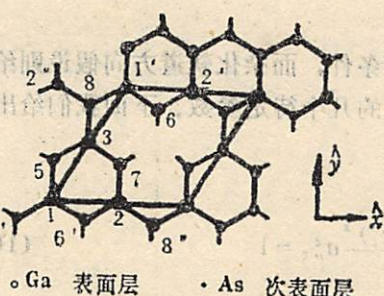


图 1 GaAs(111)- 2×2 表面俯视图

这里 $a = 4 \text{ \AA}$ 是与晶格常数有关的一个参量。表 1 中 Ga^3, Ga^4, Ga^5 和 Ga^6 是与第二层 As^5, As^6, As^7 和 As^8 相接的第三层 Ga 原子。

$$x = R_x a \hat{x} \quad (19)$$

$$y = (R_y / \sqrt{3}) a \hat{y} \quad (20)$$

$$z = (R_z / \sqrt{24}) a \hat{z} \quad (21)$$

根据图 1、表 1 及 (17)、(18) 和 (9) 式, 表面原子的杂化轨道如表 2 所示。

Chadi 根据能量优化的计算指出表面 Ga 原子的电子态均近似为 sp^2 杂化^[7], 表 2 与之很好地吻合。另外, Ga 原子的悬挂键是非占据态而 As 的悬挂键则是占据态。因此, 表 2 给出的 As 原子的悬挂键基本上是 s 态, Ga 原子的悬挂键则几乎为纯 p 态的结果是符合体系能量变小的要求的。

表 1 GaAs(111) - 2×2 表面原子约化坐标 (R_x, R_y, R_z)

原子	约化坐标		
	R_x	R_y	R_z
Ga ¹	0.032,	0.032,	-0.714
Ga ²	0.968,	0.032,	-0.714
Ga ³	0.5,	1.436,	-0.714
As ⁵	-0.064,	1.064,	-0.928
As ⁶	1.5,	2.372,	-0.928
As ⁷	1.064,	1.064,	-0.928
As ⁸	0.5,	2.5,	-1.095
Ga ⁹	-0.005,	1.005,	-3.927
Ga ¹⁰	1.5,	2.49,	-3.927
Ga ¹¹	1.005,	1.005,	-3.927
Ga ¹²	0.5,	2.5,	-4.064

表 2 表面原子的杂化电子态

原子 杂化轨道 $|i \rightarrow j\rangle = a_1|s\rangle + a_2|p_x\rangle + a_3|p_y\rangle + a_4|p_z\rangle$ 的系数 (a_1, a_2, a_3, a_4)

Ga ¹	$ 1 \rightarrow 5\rangle = (0.652, -0.136, 0.743, 0.055)$; $ 1 \rightarrow 6'\rangle = (0.652, 0.587, -0.478, -0.029)$
	$ 1 \rightarrow 8'\rangle = (0.369, -0.798, -0.461, -0.117)$; 悬挂键 $(0.116, -0.083, -0.027, 0.991)$
Ga ²	$ 2 \rightarrow 7\rangle = (0.652, 0.12, 0.747, -0.055)$; $ 2 \rightarrow 6'\rangle = (0.652, -0.587, -0.487, 0.029)$
	$ 2 \rightarrow 8'\rangle = (0.369, 0.798, -0.461, -0.117)$; 悬挂键 $(0.116, 0.083, -0.027, 0.991)$
Ga ³	$ 3 \rightarrow 5\rangle = (0.652, -0.707, -0.269, -0.055)$; $ 3 \rightarrow 7\rangle = (0.652, 0.707, -0.269, -0.055)$
	$ 3 \rightarrow 8\rangle = (0.369, 0, 0.921, -0.116)$; 悬挂键 $(0.116, 0, 0.079, 0.981)$
As ⁵	$ 5 \rightarrow 1\rangle = (0.402, 0.145, -0.9, 0.066)$; $ 5 \rightarrow 3\rangle = (0.402, 0.852, 0.325, 0.066)$
	$ 5 \rightarrow 9\rangle = (0.005, 0.101, -0.059, -0.994)$; 悬挂键 $(0.82, -0.492, 0.285, -0.054)$
As ⁶	$ 6 \rightarrow 1'\rangle = (0.402, -0.707, 0.576, 0.066)$; $ 6 \rightarrow 2'\rangle = (0.402, 0.707, 0.576, 0.066)$
	$ 6 \rightarrow 10\rangle = (0.005, 0, 0.117, -0.993)$; 悬挂键 $(0.82, 0, -0.571, -0.054)$
As ⁷	$ 7 \rightarrow 2\rangle = (0.402, -0.145, -0.901, 0.66)$; $ 7 \rightarrow 3\rangle = (0.402, -0.852, 0.325, 0.066)$
	$ 7 \rightarrow 11\rangle = (0.005, 0.101, 0.058, 0.993)$; 悬挂键 $(0.82, 0.492, 0.284, -0.071)$

值得一提的是原子 As^s 杂化轨道的确定。 As^s 与四个原子相联，无悬挂键。利用键的方向性和正交性要求来确定杂化轨道会出现限制条件多于未知数的情况。取不同的三个近邻原子坐标为基准可能会给出不同的杂化轨道，具有一定的任意性。如果这种任意性较大，则这种方法便不很适用而必须通过能量优化来确定。因此有必要选择不同的原子组合进行计算和比较，以便探明键方向性假设对这种情况的适用程度。

选择 $(1', 2', 3)$ 为基准，结果为

$$\begin{aligned} |8 \rightarrow 1'\rangle &= (0.568, 0.697, 0.403, 0.102) \\ |8 \rightarrow 2'\rangle &= (0.568, -0.717, 0.414, 0.105) \\ |8 \rightarrow 3\rangle &= (0.568, 0, -0.82, 0.104) \\ |8 \rightarrow 12\rangle &= (0.179, -0.002, -0.001 - 0.984) \end{aligned}$$

选择 $(1', 3, 12)$ 为基准，得

$$\begin{aligned} |8 \rightarrow 1'\rangle &= (0.568, 0.707, 0.408, 0.103) \\ |8 \rightarrow 2'\rangle &= (0.568, -0.707, 0.408, 0.103) \\ |8 \rightarrow 3\rangle &= (0.568, 0, -0.817, 0.103) \\ |8 \rightarrow 12\rangle &= (0.179, 0, 0, -0.984) \end{aligned}$$

很容易看出，这两种计算结果是非常相近的。又由于 As^s 所处位置具有三度轴对称性，用其他原子组合的结果均与 $(1', 3, 12)$ 为基准的结果相同。由此可见，杂化轨道方向性的假设所得的结果是自洽的，显示了该表面共价键的强烈方向性。

由于 $GaAs(111) - 2 \times 2$ 表面原子结构复杂，杂化情况各异，上面的计算所给出的良好结果不可能都是因为巧合，而是只能说明用杂化轨道方向与键方向一致来求表面杂化轨道的方法是可靠的。

4 结论

表面原子结构的变化是由表面原子间的相互作用和表面电子结构决定的。表面稳定要求相应的体系能量极小，这种对表面电子结构的要求决定了表面原子结构变化的去向。本文从表面原子形成的共价键应该具有较低能量的考虑出发，利用共价半导体表面原子的杂化轨道方向与其共价键方向一致因而在能量上对该键最为有利的假设，导出了杂化电子态与表面原子几何位置的相互关系表达式。将这些解析表达式用于 $GaAs(111) - 2 \times 2$ 真实表面的计算，结果与 Chadi 用能量优化所得的结论取得了令人满意的符合。这表明本文方法虽然简单，结果却有相当的可靠性，能给出表面电子结构有价值的信息，特别有助于提供对给定表面电子结构的简略物理图象的初步了解，为进一步仔细及较彻底的研究提供必要的基础。当然它还不能作为一个普遍法则，只能说适用于 $GaAs$ 相近的一类材料。根据这一考虑计算了这一类材料的表面声子谱得到了与实验符合得较好的结果。

参 考 文 献

- [1] Himpsel FJ, Marcus PM, Tromp RM *et al.*, *Phys. Rev.*, **B30** (1984), 2257.
- [2] Margoninski Y, *Contemp. Phys.*, **27** (1986), 203.
- [3] Feenstra R, Fein A P and Thompson W A, *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986), 608.

- [4] Pandey K C, *Phys. Rev. Lett.*, **47** (1981), 1913.
[5] Chadi D J *Phys. Rev. Lett.*, **41** (1978), 1062.
[6] Harrison W A, *Electronic Structure and Properties of Solids*, Freeman, San Francisco, 1980 part II, p59-282.
[7] Chadi D J, *Phys. Rev. Lett.*, **52** (1984), 1911.
[8] Tong S Y, Xu G and Mei W N, *Phys. Rev. Lett.*, **52** (1984), 1693.

A Simple Method in Calculating Hybrid Electronic States on Semiconductor Surfaces

Lin Zijing Cheng Jiqiang Wang Kelin

(Centre for Fundamental Physics)

Abstract

Based on the hypothesis that the orientation of atomic hybrid orbital is the same as that of corresponding bond and the orthogonality of atomic electron orbitals, some analytical expressions relating covalent semiconductor surface hybrid orbitals with atomic structural positions are obtained. The simplicity and reliability of the method is shown by comparing the results of applying these expressions and other more complicated methods in calculating electronic structure of GaAs(111)- 2×2 reconstructed surface.

Key words: atomic structure, hybrid orbital, covalent bond, hanging bond.

一个无幂零理想的 nil 环的例

余小铁

(数学系)

摘 要

利用矩阵技巧构造一个无幂零理想的 nil 环的例子, 它比 Baer 的例子更直观。

关键词: 幂零理想, nil 环, 上三角方阵。

1 引言

1943年 R. Baer 在 [1] 中给出了 Baer upper nil radical $U(A)$ 等于环 A 本身, 而 Baer lower nil radical $B(A)$ 等于零的环的例子。

1978年, F. A. Szasz 在 [2] 中提出是否存在一个比 Baer 的例更简单的例子? 因为 Baer 的例被公认为复杂而非直观的。

据说, I. Kaplansky 给出了例子解决了 F. A. Szasz 的问题。本文的例子也解决了这个问题。

2 例子的构造及证明

记 $\mathcal{A}_n = \{ \text{实数域上的 } 2^n \text{ 阶上三角方阵, 并且对角线上元素全是零} \}$

$\mathcal{B}_n = \{ [A, A \dots] | A \in \mathcal{A}_n \}$, 即主对角线上放置 \mathcal{A}_n 中的某定元 A , 其它块为 0 的无穷阶方阵全体。例如

$$A \in \mathcal{A}_n \quad \begin{pmatrix} A & 0 & 0 & & \\ 0 & A & 0 & & 0 \\ 0 & 0 & A & & \\ & & & A & \\ 0 & & & & A \end{pmatrix} \in \mathcal{B}_n$$

显然 $\mathcal{B}_1 \subseteq \mathcal{B}_2 \subseteq \mathcal{B}_3 \subseteq \dots \subseteq \mathcal{B}_n \subseteq \mathcal{B}_{n+1} \dots$ 记 $\mathcal{B} = \bigcup_{i=1}^{\infty} \mathcal{B}_i$,

A_j 是一个 2^m 阶的 Jordan 块。即除次对角线上元素为 1 外，其余元素全是零的 2^m 阶方阵，

即 $A_j = (\alpha_{ij})_{2^m}$, $\alpha_{i, i+1} = 1$, $\alpha_{ij} = 0$ ($j \neq i+1$)。

记 $\bar{N} = (\beta_{ij})_{2^m}$, $j-i \neq s$ 时 $\beta_{ij} = 0$, 且 $0 \neq \beta_{s', s'+1} = \beta_{s'+2^n, s'+2^n+1} = \beta_{s'+2 \cdot 2^n, s'+2 \cdot 2^n+1} = \dots = \beta_{s'+k \cdot 2^n, s'+k \cdot 2^n+1}$ 。

记 $\tilde{N} = A_j^{2^{r-1}} \bar{N} = (\alpha_{ij})_{2^m}$, 对 α_{ij} 有 $j-i \neq 2^r$ 时, $\alpha_{ij} = 0$, 且 $\alpha_{s'+1, s'+2^r} \neq 0$ 。

记 $s'' = s' + s$, 即 $\alpha_{s'', s''+2^r} \neq 0$ 。

另外有 $\alpha_{s'', s''+k \cdot 2^n, s''+2^r+k \cdot 2^n} = \alpha_{s'', s''+2^r} \neq 0$ ($s''+2^r+k \cdot 2^n \leq 2^m$ 时) 特别有 $\alpha_{s'', s''+k \cdot 2^n, s''+2^r+k \cdot 2^n} = \alpha_{s'', s''+2^r} \neq 0$ 。

同理, 若记 $\tilde{M} = A_j^{2^{r-1}} \bar{M} = (\gamma_{ij})$, 则有 $j-i \geq 2^r$ 时, $\gamma_{ij} = 0$ 。考察 $P = [A_j^{2^{r-1}} (\bar{M} + \bar{N})]^h = (\tilde{M} + \tilde{N})^h = (\mu_{ij})_{2^m} = \sum_{P_i \text{ 取 } \tilde{M} \text{ 或 } \tilde{N}} P_1 P_2 \dots P_h$, 取这和式中的一个单项 $\bar{P} = P_1 P_2 \dots P_h =$

$(\lambda_{ij})_{2^m}$ 来考察, 研究元素 $\lambda_{s'', s''+k \cdot 2^r}$ 显然

$$\begin{aligned} \lambda_{s'', s''+k \cdot 2^r} &= \sum_{1 \leq i_1, i_2, \dots, i_{h-1} \leq 2^m} \alpha_{s'', i_1}^{(1)} \alpha_{i_1, i_2}^{(2)} \dots \alpha_{i_{h-1}, s''+k \cdot 2^r}^{(h)} \\ &= \sum_{1 \leq i_1, i_2, \dots, i_{h-1} \leq 2^m} \alpha_{i_0, i_1}^{(1)} \alpha_{i_1, i_2}^{(2)} \dots \alpha_{i_{h-1}, i_h}^{(h)} \end{aligned}$$

其中记 $i_0 = s''$, $i_h = s'' + h \cdot 2^r$, $\alpha_{i_j, i_{j+1}}^{(j+1)}$ 是 P_j 中的元素, 而 P_j 或取 \tilde{M} , 或取 \tilde{N} 。

$j = 0, 1, \dots, h-1$,

$\therefore \alpha_{i_j, i_{j+1}}^{(j+1)} = 0$, $i_j \geq i_{j+1}$ 时, 以及 $i_{j+1} - i_j > 2^r$ 时。

$\therefore \sum_{j=0}^{h-1} (i_{j+1} - i_j) = h \cdot 2^r$, 所以若有 j'_0 , 使 $i_{j'_0+1} - i_{j'_0} < 2^r$, 必有 j''_0 , 使 $i_{j''_0+1} -$

$i_{j''_0} > 2^r$, $\alpha_{i_{j''_0}, i_{j''_0+1}}^{(j''_0+1)} = 0$ 。

总之, $\forall j$, $i_{j+1} - i_j = 2^r$ 为 $\alpha_{i_0, i_1}^{(1)} \alpha_{i_1, i_2}^{(2)} \dots \alpha_{i_{h-1}, i_h}^{(h)} \neq 0$ 的必要条件,

$\therefore \lambda_{s'', s''+k \cdot 2^r} = \alpha_{s'', s''+2^r}^{(1)} \alpha_{s''+2^r, s''+2 \cdot 2^r}^{(2)} \dots \alpha_{s''+(h-1) \cdot 2^r, s''+k \cdot 2^r}^{(h)}$ 。

若 P_i 中有取值为 \tilde{M} 的, 则 $\lambda_{s'', s''+k \cdot 2^r} = 0$, 因为乘积中有一因子为零。

$$\begin{aligned} \therefore \mu_{s'', s''+k \cdot 2^r} &= \sum_{P_i \text{ 取 } \tilde{M}, \tilde{N}} \lambda_{s'', s''+k \cdot 2^r} = \sum_{P_i \text{ 取 } \tilde{N}} \lambda_{s'', s''+k \cdot 2^r} \\ &= \alpha_{s'', s''+2^r} \alpha_{s''+2^r, s''+2 \cdot 2^r} \dots \alpha_{s''+(h-1) \cdot 2^r, s''+k \cdot 2^r} \\ &= \alpha_{s'', s''+2^r}^h \neq 0 \end{aligned}$$

其中 $\alpha_{s'', s''+2^r}$, $\alpha_{s''+k \cdot 2^r, s''+(k+1) \cdot 2^r}$ ($0 \leq k \leq h-1$) 都是 \tilde{N} 中元素, 由前面讨论, 知道都相等, 且不为零。

$\therefore P = [A_j^{2^{r-1}} (\bar{M} + \bar{N})]^h = [\tilde{M} + \tilde{N}]^h \neq 0$

最后, 由于 $A_j \in \mathcal{A}_m$, 所以 $A_j^{2^{r-1}} \in \mathcal{A}_m$ 。

记 $Y = [A_1^{2^i-1}, A_2^{2^i-1}, \dots] \in \mathcal{B}_n \subset \mathcal{B}$

$$(YX)^k = ([A_1^{2^i-1}[M+N, M+N, \dots, M+N], A_2^{2^i-1}[M+N, \dots, M+N] \dots]^k$$

$$= [\{A_1^{2^i-1}(\overline{M}+\overline{N})\}^k, \{A_2^{2^i-1}(\overline{M}+\overline{N})\}^k, \dots] = [P, P, P, \dots] \neq 0$$

定理证毕.

3 附注

Baer 在 [1] 中构造的例子, 为叙述方便起见称为环 R , 而将本文构造的环称为 B . R 与 B 是不同构的, 事实上, 可以将 R 嵌入 B , 成为一个子环. 作环的同态如下: 对 R 的生成元有对应

$$u_{(i)} \rightarrow \left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \dots \right], u_{(i)} \rightarrow [A_i, A_i, \dots], \text{ 其中 } A_i \text{ 为 } 2^i \text{ 阶的}$$

Jordan 块. 然后, 张成环同态. 由于这个对应本质上是一个表示, 所以同态存在, 并且是单的.

同时, 显然不是满的, 元素

$$\left[\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \dots \right]$$

属于 B , 而不可能是同态的象.

本文写作过程中, 得到林秀鼎老师的热诚指导, 谨此表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] Baer R, *Amer. J. Math.*, **65** (1943), 537—568.
 [2] SZASZ F A Radicals of Rings, John Wiley & Sons, 1983, p122.

An Example for Nil Ring Without NilPotent Ideals

She Xiaotie

(Department of Mathematics)

Abstract

An example is given for nil ring without nilpotent ideals, which, simpler than the one given by Baer in 1943, has solved the 27th problem presented by F. A. Szasz in 1978.

Key words: nil ring, nilpotent ideal, radical.

含有全部k元排列的短数列

单 增

(数学系)

摘 要

设 n, k 都是正整数, $k \leq n$. 设函数 $F(n, k)$ 具有下述性质: 存在一个长度为 $F(n, k)$ 的数列 $S_{n, k}$, 对每一个 $i, 1 \leq i \leq k$, 它的前 $F(n, i)$ 项以 $1, 2, \dots, n$ 的全部 i 元排列为其子数列, 并且任何长度小于 $F(n, k)$ 的数列不再满足这一条件.

本文证明了下面的,

定理 设 $1 \leq k \leq n-1$, $F(n, k)$ 的定义如上所述, 则

$$F(n, k) \leq k(n-1) + 1 - \left[\frac{k}{6} \right] - \left[\frac{k+2}{6} \right]$$

这里 $[x]$ 表示实数 x 的整数部分.

关键词: 排列, 短数列, 子数列.

V. Chvatal, D. A. Klarner 与 D. E. Knuth, M. Newey, L. Adelman, G. Galbitai 与 F. P. Preparata *Savage Carla*, 蔡茂诚 (Cai Maocheng) 等人^[1-6]研究过下面的问题: 设 $k \leq n$ 为自然数, 考虑自 $1, 2, \dots, n$ 的 n 个数所组成的数列 S .

①如果 S 以 $1, 2, \dots, n$ 这 n 个数的每一个 k 元排列为其子数列, 数列 S 的最小长度 $g(n, k)$ 是多少? 猜测

$$g(n, n) = n^2 - 2n + 4 \quad (n \geq 3)$$

现在业已证明 $g(n, n) \leq n^2 - 2n + 4$.

②对于 $k \leq n-1$, 求函数 $F(n, k)$, 具有性质: 存在一个长度为 $F(n, k)$ 的数列 $S_{n, k}$, 对每一个 $i, 1 \leq i \leq k$, 它的前 $F(n, i)$ 项以 $1, 2, \dots, n$ 的全部 i 元排列为其子数列, 并且任何长度小于 $F(n, k)$ 的数列不再满足这一条件.

关于第2个问题, 以蔡茂诚的结果为最佳. 他证明了

$$F(n, k) \leq k(n-1) + 1 - \left[\frac{k}{4} \right] \quad (1 \leq k \leq n-1) \quad (1)$$

本文在蔡的基础上, 证明下面的

定理 设 $1 \leq k \leq n-1$, $F(n, k)$ 的定义如上所述, 则

1988年11月4日收到.

*现在南京师范大学工作

$$F(n, k) \leq k(n-1) + 1 - \left[\frac{k}{6} \right] - \left[\frac{k+2}{6} \right] \quad (2)$$

这里 $[x]$ 表示 x 的整数部分。

由于 $\left[\frac{k}{6} \right] + \left[\frac{k+2}{6} \right] \geq \left[\frac{k}{4} \right]$, 并且在 $k \geq 6$ 时有严格的不等式, 所以 (2) 优于 (1)。

定理的证明 不妨设 $k \geq 6$, 设

$$\pi_1 = 2, 3, \dots, n-2, n-1, n$$

$$\pi_2 = 1, 2, \dots, n-3, n-2, n-1$$

$$\pi_3 = 1, 2, \dots, n-3, n, n-2$$

$$\pi_4 = 1, 2, \dots, n-4, n-1, n-3$$

$$\pi_5 = 1, 2, \dots, n-4, n-2, n, n-1$$

$$\pi_6 = 2, 3, \dots, n-3, n-2, 1$$

并且在 $t \equiv i \pmod{6}$ 时, 令

$$\pi_t = \pi_i.$$

容易验证数列 $1, \pi_1$ 以所有 1-排列为子列, $1, \pi_1, \pi_2$ 以所有 2-排列为子列, $1, \pi_1, \pi_2, \pi_3$ 以所有 3-排列为子列, $1, \pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4$ 以所有 4-排列为子列。由于 π_4 的最后一个元素是 $n-3$, 它与 π_5 合在一起时, 含有所有的 1-排列, 所以 $1, \pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4, \pi_5$ 以所有 5-排列为子列。

对于 $\{1, 2, \dots, n\}$ 的 6 元排列 $a_1 a_2 a_3 a_4 a_5 a_6$, 如果 $a_6 \neq n$ 或 $a_6 = n$, 而 $a_5 \neq n-1$ 或 $a_6 = n$, $a_5 = n-1$, 而 $a_4 \neq n-3$ 则易知 $1, \pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4, \pi_5, \pi_6$ 均以 $a_1 a_2 a_3 a_4 a_5 a_6$ 为其子列。如果 $a_6 = n$, $a_5 = n-1$, $a_4 = n-3$, 这时又有两种情况:

① $a_3 \neq n-2$, 由于 $1, \pi_1, \pi_2, \pi_3$ 以所有 3-排列为子列, 所以 $1, \pi_1, \pi_2, \pi_3$ 以 $a_1 a_2 a_3$ 为其子列, $1, \pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4, \pi_5, \pi_6$ 以 $a_1 a_2 a_3 (n-3)(n-1)n$ 为其子列。

② $a_3 = n-2$, 由于 $1, \pi_1, \pi_2$ 以 2-排列 $a_1 a_2$ 为其子列, 所以 $1, \pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4, \pi_5, \pi_6$ 以 $a_1 a_2 \cdot (n-2)(n-3)(n-1)n$ 为其子列。

于是我们证明了 $1, \pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4, \pi_5, \pi_6$ 以所有 6-排列为子列。假设对于 $i < k$, $1, \pi_1, \pi_2, \dots, \pi_i$ 以所有 i -排列为子列。考虑

$$1, \pi_1, \pi_2, \dots, \pi_{k-1}, \pi_k. \quad (3)$$

我们要证明它以任一个 k 元排列 $a_1 a_2 \dots a_k$ 为其子列。

当 $k-1 \equiv 0 \pmod{6}$ 时, 由于 $\pi_{k-1} (= \pi_6)$ 的最后一个元 1 与 $\pi_k (= \pi_1)$ 含有所有的 1-排列, 所以由归纳假设即知结论成立, $k-1 \equiv 1, 2, 4 \pmod{6}$ 的情况与此类似。

当 $k-1 \equiv 3 \pmod{6}$ 时, 由于 π_6 的最后一个元素为 1, 且 $1, \pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4$ 以所有 4-排列为子列, 特别地, 以 $a_{k-3} a_{k-2} a_{k-1} a_k$ 为其子列。于是由于归纳假设 $1, \pi_1, \pi_2, \dots, \pi_{k-4}$ 以 $a_1 a_2 \dots a_{k-4}$ 为其子列, 而 $1, \pi_{k-3}, \pi_{k-2}, \pi_{k-1}, \pi_k$ 以 $a_{k-3} a_{k-2} a_{k-1} a_k$ 为其子列, 所以 $1, \pi_1, \pi_2, \dots, \pi_k$ 以 $a_1 a_2 \dots a_k$ 为其子列。同样可证 $k-1 \equiv 5 \pmod{6}$ 的情况。

注意 $|\pi_1| = |\pi_2| = |\pi_3| = |\pi_5| = n-1$, $|\pi_4| = |\pi_6| = n-2$, 所以数列 (3) 的长度为

$$k(n-1) + 1 - \left[\frac{k}{6} \right] - \left[\frac{k+2}{6} \right]$$

参 考 文 献

- [1] Chvatal V, Klarner D A & Knuth D E, Selected Combinatorial Research Problems, Computer Science Department Report, CS-7L-292, Stanford University, Stanford, Calif., June 1972.
- [2] Newey M, Notes on a Problem Involving Permutations as Subsequences, Computer Science Department Report, CS-73-340, Stanford University, Stanford, Calif. March 1973.
- [3] Adelman I, *Discrete Math.* 10, (1974), 197-200.
- [4] Galbitai G & Preparata, F P, On Permutation Embedding Sequences, *SIAM.J.Appl.Math.*, 1976, No.3, 421-423.
- [5] Savage Carla, *Discrete Math.*, 42(1982), 281-285.
- [6] Cai Maocheng, *Discrete Math.*, 39(1982), 329-330.

Shortest String Containing All k-Element Permutation

Shan Zun

(Department of Mathematics)

Abstract

Let k, n be two positive integers and $k \leq n$. Let $F(n, k)$ be the length of the shortest string $S_{n, k}$ consisting of $\{1, 2, \dots, n\}$ with the following property: for $1 \leq i \leq k$ the string consisting of the first $F(n, i)$ symbols of $S_{n, k}$ contains every permutation of each i -element subset of $\{1, 2, \dots, n\}$ as a subsequence.

Theorem $F(n, k) \leq k(n-1) + 1 - \left\lfloor \frac{k}{6} \right\rfloor - \left\lfloor \frac{k+2}{6} \right\rfloor$, $1 \leq k \leq n-1$ is proved.

Key words: shortest string, permutation, subsequence.

Hall Effect of Superconducting Oxide $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_y^*$

He Zhenhui Sun Shifang Xu Hang

Zhang Mingjian Zhang Qirui

(Department of Physics)

Pan Guoqiang Chen Jian Chen Zuyao Qian Yitai

(Department of Applied Chemistry)

Abstract

The measurements of Hall coefficient, d. c. resistivity and magnetoresistance were performed for superconducting compound with nominal composition $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_y$. A positive Hall coefficient is observed, which remains constant when the sample is in the normal state, giving a carrier concentration of about $3.6 \times 10^{21}/\text{cm}^3$. With the linear relation taken into account between resistivity and temperature in the normal state, it is suggested that the band structure of this material belongs to that of the hole-like simple band. The problem on granular superconductivity is also discussed.

Key words: Hall effect, high T_c Superconducting oxide, magneto resistance.

Recently, a new superconducting material Bi-Sr-Ca-Cu-O, which has the characteristics of non-rareearth elements, high T_c and lower brittleness compared with the 1-2-3 compound, has been discovered by several groups. The material has a rather complicated low symmetry structure. Though Cu-O planes still exist in it, there is neither Cu-O chains nor Cu-O bonds linking the planes. Besides, the oxygen atoms in Bi layers are not strongly bonded to

Received September 17, 1988.

*The project was supported by the National Natural Science Foundation of China.

the Bi atoms. All these characteristics lead to the following questions: i) Are the Cu-O chains necessary for the high T_c superconductivity? ii) Is the band structure of the Bi compound similar to those of the 1-2-3 or the K_2NiF_4 type compounds, as they all have Cu-O planes? iii) What role do the Bi-O planes play in this high T_c superconductor? In this letter, we report the results of the Hall effect measurement on Bi compound with nominal composition $BiSrCaCu_2O_x$.

The sample was prepared by the technique of ceramic reaction. The powders of Bi_2O_3 , $SrCO_3$, $CaCO_3$, and CuO in the cation stoichiometric proportion of 1:1:1:2 were mixed, ground and then preheated at $820^\circ C$ for 8 hours. The preheated powder was reground and pressed into rectangular pellet and sintered at $860^\circ C$ in flowing oxygen for 12 hours. The powder X-ray diffraction pattern indicates that the sample contains $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ and CuO as the main phases. The a. c. susceptibility indicates that the sample has a low temperature superconducting phase ($T_c = 70K$), as shown in Fig. 1.

The technique of four-probe was employed to measure the resistance and the standard configuration was taken to define the Hall coefficient with a current density of $2.2A/cm^2$. A superconducting magnet was used to produce a stable magnetic field of 3.5 Tesla. The fluctuation of the sample's temperature is within $0.02K$ during the collection of the Hall voltage data. The magneto-resistance was measured at the same time. The voltage data were obtained from 181 NANOVOLTMETER. The density of the sample with a rectangular shape of $1.4 \times 3.2 \times 14$ was obtained simply by measuring its volume and weight from the formula $Density = Weight/Volume$.

The temperature dependence of resistivity for $BiSrCaCu_2O_x$ system is shown in Fig. 1. It shows clearly that the resistivity varies with temperature linearly when the sample is in the normal state, giving $d\rho/dT = 9.0 \mu \Omega cm/K$. The value of resistivity begins to deviate from the linearity at about $110K$, and then it has a drop at about $80K$ and reaches zero at about $55K$, showing a relatively wide transition with $\Delta T_c = 14K$, (Note the values were determined with a high current density of about $2.2A/cm^2$) and making a long tail of transition the same as the polycrystalline superconducting ceramic samples usually do. When the magnetic field was applied, a positive magneto-resistance effect was observed in the transition region, which is similar to that observed on granular superconductor. In the normal state, i. e., $T \lesssim 110K$, the magnetoresistance becomes undetectable within the sensitivity of the measuring system.

The Hall coefficient and mobility versus temperature for $BiSrCaCu_2O_x$ are shown in Fig. 2, when the temperature decreases to the transition region, the

R_H reduces monotonously to zero at about 52K. When the sample is in the normal state, the positive and constant Hall coefficient means that most of

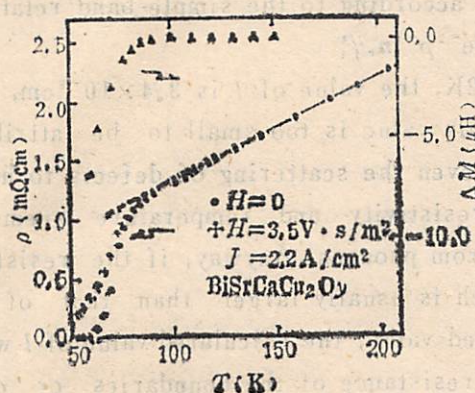


Fig. 1 Dependence of resistivity, a. c. susceptibility on temperature

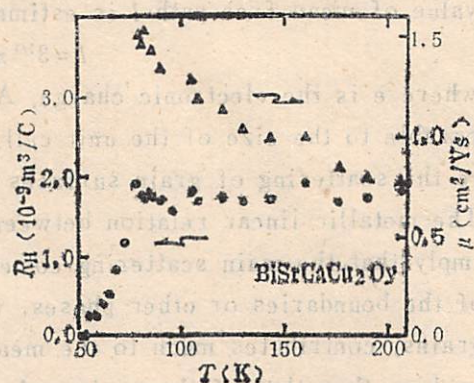


fig. 2 Dependence of Hall coefficient, mobility on temperature

the carriers are hole-like and the carrier concentration is independent of temperature. Thus, the carrier concentration of $3.6 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ is obtained from its definition $n_{eff} = (eR_H)^{-1}$. The order magnitude and the sign of this value coincide with those of other superconducting oxides, as shown in Table 1, and correspond to a rather low density of carrier. This coincidence may suggest that there are similar band structures which originate from the conductive tunnels of these materials. The difference is that the effective concentration of carriers, n_{eff} , of both compounds containing Bi is independent of temperature while those of other two materials in which the Cu-O layers are regarded as conductive tunnels are temperature dependent.

Table 1 Physical Parameters of High T_c Superconducting Oxides

sample	T_c (K)	n_{eff} (cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)	dR_H/dT (m^2/CK)	l (cm)	ref.
BaPb _{0.8} Bi _{0.2} O ₃ (single crystal)	9	2.0×10^{21}	5.8	~ 0	1.5×10^{-7}	[1]
La _{1.85} Sr _{0.15} CuO ₄ (single phase)	33.4	2.1×10^{21} (77K)	—	—	—	[2]
		6.0×10^{21} (300K)	—	-0.3×10^{-11}	—	[5]
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-s} (single phase)	91.9	3.1×10^{21} (100K)	1~2	-2×10^{-11}	—	[3]
		1.1×10^{21} (300K)	—	-4.7×10^{-11}	—	[4]
BiSrCaCu ₂ O ₇ (multiphase)	70	3.4×10^{21} (100K)	—	—	—	[6]
		3.6×10^{21} (100K)	1.14	~ 0	3.4×10^{-8}	

* Density of BiSrCaCu₂O₇ is $4.0\text{g}/\text{cm}^3$,

The temperature independent carrier concentration seems to imply that a free hole-like band structure exists near the Fermi level and therefore the value of mean free path l is estimated according to the simple-band relation:

$$l = 3^{1/3} \pi^{2/3} h e^{-2} \rho^{-1} n_{eff}^{-2/3}$$

where e is the electronic charge. At 12K, the value of l is 3.4×10^{-8} cm, comparable to the size of the unit cell. This value is too small to be attributed to the scattering of grain surfaces or even the scattering of defects to holes. The metallic linear relation between resistivity and temperature seems to imply that the main scattering comes from phonons. Anyway, if the resistance of the boundaries or other phases, which is usually larger than that of the grains, contributes much to the measured value, the calculated value of l would be less than that of the grain and the resistance of the boundaries or other phases would vary linearly with temperature.

In the previous paper, Zhao Yong *et al.*^[1] reported the results of Hall coefficient measurement on single phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $DyBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ samples. They found a deep gorge and a sharp peak respectively in the superconducting transition region. Zhao attributed this anomaly to the granular superconductivity. The values of R_H on the anomalous peak or gorge are due to the grain boundaries and therefore the n_{eff} of the boundaries can be calculated. In this experiment, the wide ΔT_c and the characteristics of $\rho(H)$ in transition region support the existence of granular superconductivity. But neither the anomaly nor a smooth maximum of Hall constant has been observed for the Bi compound. If the anomaly indeed comes from the boundaries, the n_{eff} of the boundaries must be equal to that of the grains. Therefore, if the short l is due to the contribution of phonons, we can expect a significantly higher critical current density than that of 1-2-3 bulk compound. But if the short l is due to the boundaries resistance, the case will be different.

Reference

- [1] Kitazawa K, Katsui A, Toriumi A and Tanaka Shoji, *Solid State Commun.*, **52** (1984), 459.
- [2] Ong N P, Wang Z Z, Clayhold J, Tarascon J M, Greene L H and Mckinnon W R *Phys. Rev.*, **B35** (1987), 8807.
- [3] Wang Z Z, Clayhold J, Ong N P, Tarascon J M, Greene L H, Mckinnon W T and Hull G W, *Phys. Rev.*, **B36** (1987), 7222.
- [4] Zhao Yong, Zhang Qirui *et al.*, *Solid State Commun.*, **64** (1987), 885.
Zhang Qirui, Zhao Yong *et al.*, *Phys. Lett.*, **A124** (1987) 457.
- [5] Hundley M F and Zettl, A *Phys. Rev.*, **B35** (1987), 8800.

[6] He Zhenhui, Chen Zuyao, Zhao Zhanchun, Xu Zhuan, Qian Yitai, and Zhang Qirui, *Phys. Lett.*, **A132** (1988), 217.

氧化物超导体 BiSrCaCuO 的霍尔效应

何振辉 孙式方 徐行 张民健 张其瑞

(物理系)

潘国强 陈健 陈祖耀 钱逸泰

(应用化学系)

摘 要

对名义组分为 $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ 的超导氧化物进行了霍尔系数、直流电阻率和磁阻测量。发现霍尔系数为正,且当样品处于正常态时它保持不变。由此算得的载流子浓度约为 $36. \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 。结合正常态时线性的电阻-温度关系,作者认为此材料的能带结构可能属于类自由空穴型的简单带结构。还对颗粒超导电性的问题进行了讨论。

关键词: 霍尔效应, 高温氧化超导体, 磁阻。

PET 玻璃化转变温度处双重吸热峰的研究

马德柱 朱平平

(材料科学与工程系)

摘 要

在室温下长时间存放以及再拉伸,聚对苯二甲酸乙二醇酯经示差扫描量热分析(DSC),其热谱在玻璃化转变区域出现单一的或双重的附加吸热峰。单一吸热峰和双峰中前吸热峰与样品热历史有关,反映有序非晶区的存在,双峰中后吸热峰与拉伸历史有关,可能反应介晶结构存在。

关键词: 玻璃化转变温度, 双重吸热峰, 热分析, 介晶结构。

非晶聚合物经示差扫描量热分析(DSC)时,通常在热谱中出现热容跃变(台阶式)玻璃化转变,这一转变是被冻结的非平衡态的非晶聚合物向平衡态的弛豫过程。七十年代,人们就已发现在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的DSC热谱上有时在台阶式的玻璃化转变出现的温度(T_g)区域内还出现一吸热峰^[1-3]。有人认为这是一种聚合物物理老化现象,他们用各种方法研究了这一现象,并且用自由体积和分子活动性观点进行解释;也有人提出了介晶相(mesomorphic phase)概念。本工作对PET厚片室温长期存放和PET厚片拉伸后再经室温存放所显示出的DSC热谱进行了研究,首次发现后者在样品 T_g 附近有双重吸热峰。

1 实验

1.1 材料

PET厚片是经TOYO SEIKI熔融挤出机熔融挤出,由冷鼓冷却而制得,经密度和X射线衍射测试,确认为是各向同性的非晶态厚片。树脂的特性粘数为0.65(100ml/g)。

在日本岛津公司生产的DSC-5000型电子万能试验机上拉伸样品,拉伸速率均为80mm/min,拉伸温度为85℃、95℃和105℃,拉伸倍数为1.5、2.0、2.8和4.2倍。

1.2 实验方法

DSC测试采用Perkin-Elmer公司生产的DSC-2C型示差扫描量热计,升温速率20℃/min,样品用量8—10mg,测试过程中用氮气保护,以空金杯为参比物,用钢作基准物进行温度和热量标定,在所测温度范围内校正基线,

1988年9月23日收到。

用四氯化碳/二甲苯配成密度梯度管,测定了有关样品的密度,测试温度为 $20^{\circ}\text{C} \pm 0.01^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 未拉伸的样品在室温中长期存放

从熔体淬火制得的无定形 PET 样品经 DSC 分析时,热谱中出现的玻璃化转变如图 1 所示(曲线上的数字是存放的月数),但是当淬火样品在室温(约 25°C)长期存放后,再经 DSC 分析,则发现在原有玻璃化转变温度附近出现一吸热峰,且随着放置时间的增加,峰面积逐渐增大。

正如 Tant 和 Wilkes^[4]所指出的那样,这一吸热峰可以解释为是自由体积或分子活动性变化的结果,存放时间增加,自由体积减少,分子活动性降低,必须吸收附加的热量才能获得足够的分子活动性,而使链段开始运动。上述所测样品的密度也随存放时间增加而稍有提高,如表 1 所列结果。

表 1 存放时间对样品密度的影响

存放时间(月)	密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
未存放	1.338
12	1.339
16	1.340

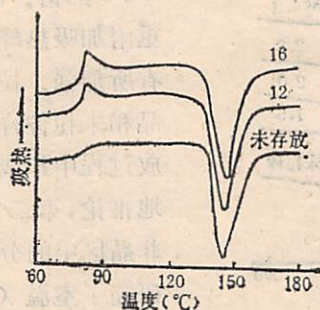


图 1 熔体淬火制得的无定形 PET 厚片(60°C — 180°C)的热谱

密度的提高与有序度较高的分子堆砌有关,而较高有序度的分子堆砌可能使分子活动性有所降低。

从图 1 还可看出, PET 厚片存放时间不同,对玻璃化转变影响不同,然而对放热结晶峰的影响很不明显。不同存放时间的 PET 厚片的结晶峰峰位和面积很相近。这就表明,存放时影响了分子堆砌的紧密程度,却没有产生晶核,冷结晶行为也几乎没变化。与此同时,相同存放时间的 PET 厚片,再经 105°C 热处理不同时间,具有不同的结晶度(密度法计算),所对应的热谱具有明显的差别,如图 2 所示。图 2 中存放时间为 16 个月,厚片在 105°C 热处理时间为 0、15、25min。

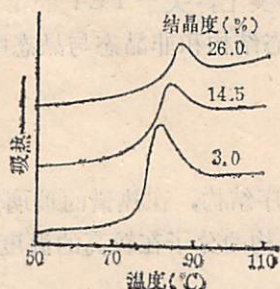


图 2 不同结晶度的 PET 厚片在 T_g 附近的热谱

表 2 不同升温速率对 DSC 热谱 T_g 处附加吸热峰峰温的影响

升温速率($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	峰温($^{\circ}\text{C}$)
2.5	79
5	79
10	78
20	82
40	85

从图 2 可看到, 随结晶度增加, 在玻璃化转变区域附加的吸热峰向高温移动, 而峰面积明显变小。这一现象可以从被冻结的非晶态聚合物中分子的活动性来说明。由于结晶使样品中非晶区被冻结的分子活动性减小, 特别是在存放过程中获得某种程度有序排列的分子, 在退火过程中部分地结晶了, 这一结晶对具有某种程度有序排列的分子的活动性影响更大, 所以附加的吸热峰向高温移动并变小。

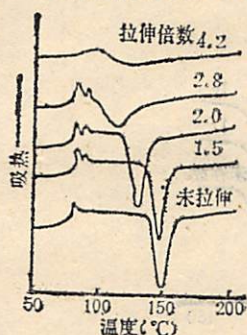
存放 16 个月的 PET 厚片以不同升温速率所测热谱表明, 附加的吸热峰峰温随升温速率的升高而向高温移动, 如表 2 所列数据所示。

这种峰温的移动与一般升温速率对 T_g 的影响相类似^[4], 没有什么明显的差别, 升温速率提高以后, 在扫描过程中分子在较高温度才能获得足够的活动性。

2.2 拉伸样品在室温中长期存放

在 85°C、95°C 和 105°C 拉伸的样品长期在室温中存放后, 所测 DSC 热谱示于图 3。

图 3 所示是 95°C 不同拉伸倍数的 PET 样品, 室温存放 12 个月, 在 50—200°C 范围的



DSC 热谱。由图 3 可以发现, 在热谱中的玻璃化转变区域出现双重附加吸热峰。低温吸热峰随拉伸倍数增加有所加强, 高温峰也有所加强。拉伸对于这两个吸热峰的影响是相同的。比较拉伸样品和未拉伸样品的热谱, 合理的推论是第一个吸热峰同样应与存放过程中形成的具有一定程度有序的非晶结构有关。进一步形式地推论, 第二个吸热峰应与更有序的非晶区相关, 因为更高的有序非晶区中的分子在更高温度才能获得足够的活动性。Rao 等^[5]曾研究了室温 (23°C) 冷拉 PET 样品的热谱, 也观察到了单一的

附加吸热峰, 并利用 X 射线衍射结果证明, 这一吸热峰与某种介晶结构有关。从图 3 还可看到, 第二个吸热峰随拉伸倍数增加有所加强, 并稍向高温移动, 与此同时, 冷结晶峰逐渐减弱, 并向低温移动。然而, Rao 等观察到的冷拉 PET 样品的热谱中 T_g 处的吸热峰和冷结晶峰都是随着拉伸倍数增加而迅速减弱, 拉伸倍数为 200% 以后就已消失。这种差别很可能是与不同拉伸温度有关, 冷拉时取向度迅速提高且不易松弛掉, 甚至出现应力诱导结晶, 冷结晶峰迅速消失。而 95°C 已是非晶 PET 样品 T_g 之上, 拉伸过程中常伴随有取向松弛现象, 故存放 12 个月的样品在拉伸过程中取向应是逐步提高的, 而且应力诱导结晶也不会很明显。

长时间存放的 PET 厚片 (非晶样品) 再经拉伸后, 其 DSC 热谱在 T_g 附近出现双重附加吸热峰, 似乎还是首次被观察到。第一吸热峰与有某种程度的有序结构相联系, 而第二吸热峰则很可能与具有相当程度取向的介晶结构有关。事实上, 关于 PET 的第三相、介晶相或次晶的研究早有报道^[6-8]。这一切表明, PET 非晶态结构和非晶态与晶态中间的结构变化是相当复杂的。

3 结论

在室温中长期存放的 PET 厚片在其非晶区存在着有序结构, 在热谱的玻璃化转变过程中除了热容跃变, 还有一吸热峰出现, 这表明具有有序结构的分子在较高的温度获得足够的能量才能开始运动, 实现从非平衡态向平衡态的松弛。

室温长期存放又在 T_g 以上附近拉伸的 PET 样品, 其热谱在玻璃化转变区域出现双重吸热峰, 双重峰的后吸热峰同样随拉伸倍数增加而加强, 这后一吸热峰反映了更有序的介晶相存在于拉伸样品的非晶区中, 所以相应的分子只有在更高的温度才能获得足够的能量开始运动。

室温长期存放的样品内一般难以形成晶核, 故存放对于冷结晶没有明显的影响, 然而在 T_g 以上附近退火却可以明显地改变玻璃化转变温度和附加吸热峰峰温及峰面积。

参 考 文 献

- [1] Wunderlich B, Bodily D, Kaplan M, *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 95.
- [2] Miller G, *J. Polym. Sci.*, Polym. Phys. Ed., **13**(1957), 1031.
- [3] Hagege R, *Text. Res. J.*, **27** (1977), 229.
- [4] Tant M, Wilkes G, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**(1981), 2813.
- [5] Rao M, Kumar R, Dweltz N, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32** (1986), 4439.
- [6] Prevorsek D, *J. Polym. Sci.*, Part C, **32** (1971), 343.
- [7] Linder W, *Polymer*, **14** (1973), 9.
- [8] Gupta V, Kumar S, *Polymer*, **19** (1978), 953.

Study on the Double Endothermic Peaks at T_g of PET

Ma Dezhu Zhu Pingping

(Department of Science & Engineering of Material)

Abstract

The influence of keeping at room temperature and drawing upon the glassy transition of PET is studied by means of DSC. The single endothermic peak appears at T_g for PET plate, and double endothermic peaks appear at T_g for oriented PET films. Such experimental fact means that in the non-crystalline region of PET exist some order and mesophase.

Key words: the glassy transition temperature, double endothermic peaks, thermal analysis, mesomorphic structure.

Tl-Ca-Ba-Cu-O体系的高温超导电性及其物相

陈健 陈祖耀 钱逸泰 周贵恩*
张涛** 张民健** 许祝安** 张其瑞**

(应用化学系)

摘 要

用 $TlNO_3$ 在Tl-Ca-Ba-Cu-O体系中获得了超导转变温度120K以上、零电阻温度为108K的超导体。超导相可以用Z.Z.Sheng报道的2122相指标,其晶格常数是 $a=5.450 \text{ \AA}$, $b=5.447 \text{ \AA}$, $c=29.57 \text{ \AA}$ 。

关键词: 高温超导电性, 硝酸亚铊, 相分析。

最近,高温超导氧化物的研究又取得了很大进展,接连发现了Bi-Ca-Sr-Cu-O体系^[1-3]和Tl-Ca-Ba-Cu-O体系^[4-5]都具有高温超导电性,其中Tl-Ca-Ba-Cu-O体系零电阻首次突破100K。这无论对基础学科,还是对超导体的工业应用都具有十分重要的意义。非稀土超导体系,材料来源广泛,而且人们还期望新体系的超导材料的物理性质将会比Y-Ba-Cu-O体系更好。

本文报道用 $TlNO_3$ 在Tl-Ca-Ba-Cu-O体系中获得了超导转变中点温度和零电阻温度分别为114K和108K的超导体。

样品制备方法采用传统的陶瓷工艺,以高纯的 $CaCO_3$ 、 CaO 、 $BaCO_3$ 、 $TlNO_3$ 和 CuO 粉末为原料,首先按原子比Ca:Ba:Cu=1:2:2和2:2:3或Ba:Cu=2:2和2:3称取粉料,经充分混合后,在900℃下预烧5—10h。然后再以原子比Tl:Ca:Ba:Cu=2:1:2:2和2:2:2:3把预烧料与 $TlNO_3$ 或 $TlNO_3$ 和 CaO 一起混合,配成两种配比、四种配方的粉料,经充分研磨后压成条状。在氧气气氛下于管式炉中加热3—5min,温度控制在850℃~900℃范围,然后在1h内冷却到室温。

分别采用互感法和四引线法测量样品的交流磁化率和直流电阻与温度的关系。测量电阻时所用数字电压表的灵敏度为 10^{-8} V ,样品温度测量使用经过标定的Ge电阻温度计。测量交

1988年4月1日收到。

*结构成分分析中心。

**物理系。

流磁化率时，互感电桥的灵敏度优于 $0.01 \mu\text{H}$ ，由铂电阻温度计和铜—康铜热电偶同时检测样品所处的温度。物相分析应用日本理学D/MAX- γA 转靶X-射线衍射仪，Cu靶(K α)，工作电压40kV，管流100mA。在Apple II plus 微机上进行X-射线粉末衍射图的指标化，并算出晶胞参数。

图1是名义组成 $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ (曲线1和3)和 $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (曲线2和4)四个样品的直流电阻与温度的关系曲线。这四个样品的电阻与温度关系曲线显示出典型的金属—超导态转变。从图1可知1、2、4样品的零电阻温度都在100K以上，其中样品4的超导转变温度在120K以上，超导转变中点温度为114K，零电阻温度为108K。图2是样品1、2的交流磁化率与温度的关系曲线，样品1和2都显示出强烈的抗磁性。

本工作的样品制备采用铊的硝酸盐。由于反应过程中存在着硝酸盐的分解，反应过程较采用 Tl_2O_3 时复杂，样品的超导电性可能会受到影响。由于硝酸铊和氧化铊一样易于挥发，样品烧结温度和时间都将严重影响超导电性。反应时间过短反应不充分，反应时间过长又会使Tl跑掉，从而破坏了超导相结构，使零电阻温度降低以至不超导。在材料的制备过程

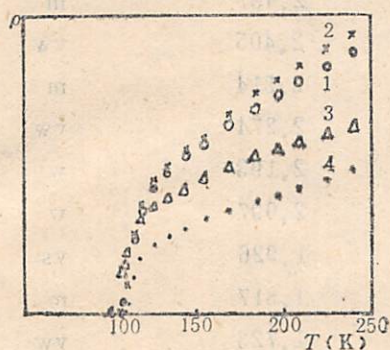


图1 Tl-Ca-Ba-Cu-O 体系中不同名义组成超导材料的电阻与温度的关系

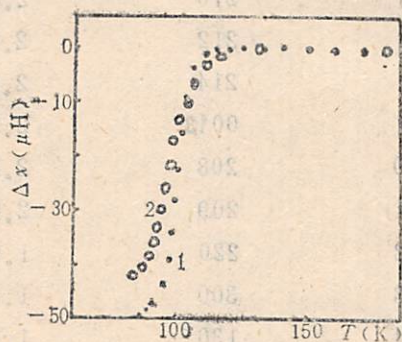


图2 Tl-Ca-Ba-Cu-O 体系中不同名义组成超导材料的交流磁化率与温度的关系

中，我们采用两种方法，一是先预烧 BaCO_3 和 CuO ，然后加入 TlNO_3 和 CaO ，按照名义组成 $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ 和 $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 得到1和2样品。二是先预烧 BaCO_3 、 CaCO_3 和 CuO ，然后加入 TlNO_3 ，按照名义组成 $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 和 $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ 得到3和4样品。结果发现两种制备方法对超导电性的影响不大(见图1的2和4)。

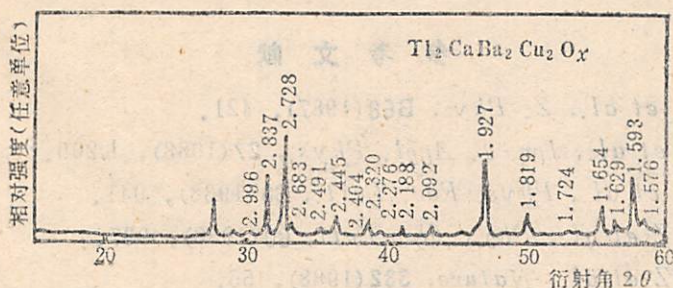


图3 名义组成为 $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ 的X-射线粉末衍射图(样品1, 其中的数字为d值)

由 Tl-Ca-Ba-Cu-O 体系超导材料的 X-射线物相分析可以看出, 样品 1 是一个多相体系 (图 3), 主相完全可以用 Z. Z. Sheng 报道的 2122 相指标^[6], 其 X-射线衍射数据列于表 1, 它的晶格常数 $a = 5.450 \text{ \AA}$, $b = 5.447 \text{ \AA}$, $c = 29.57 \text{ \AA}$. 由于铊的化合物易于分解挥发, 制得的样品成份较复杂. 我们发现, 对同一组成的样品, 当烧结温度略有差异时, 其 X-射线衍射图有时差别很大. 样品的红外光谱表明, 样品中存在未分解的 NO_3^- 离子. 由于铊的化合物易于

表 1 Tl-Ca-Ba-Cu-O 体系超导相的 X-射线衍射数据表

N	hkl	d_{obs}	d_{calc}	I/I ₀
1	0010	2.966	2.958	w
2	117	2.837	2.846	s
3	200	2.728	2.725	vs
4	0011	2.683	2.688	w
5	119	2.491	2.450	vw
6	210	2.445	2.437	m
7	212	2.404	2.405	vw
8	214	2.320	2.314	m
9	0013	2.276	2.274	vw
10	208	2.188	2.193	w
11	209	2.092	2.097	w
12	220	1.927	1.926	vs
13	300	1.819	1.817	m
14	130	1.724	1.723	vw
15	315	1.654	1.654	m
16	308	1.629	1.630	m
17	1214	1.593	1.596	s
18	1018	1.576	1.573	w

分解挥发, 需要进一步研究其超导材料的制备工艺, 以期改善其超导电性.

参 考 文 献

- [1] Michel C *et al.*, *Z. Phys.*, **B68**(1987), 421.
- [2] Maeda H *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L209.
- [3] Chu C W *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 941.
- [4] Sheng Z Z *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 937.
- [5] Sheng Z Z *et al.*, *Nature*, **332**(1988), 55.
- [6] Sheng Z Z *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, (in press).

Superconductivity and Phase in Tl-Ca-Ba-Cu-O System

Chen Jian Chen Zuyao Qian Yitai, Zhou Guien

Zhang Tao Zhang Minjian

Xu Zhuan Zhang Qirui

(Department of Applied Chemistry)

Abstract

Superconducting phase $Tl_2Ca_1Ba_2Cu_2O_x$ (2122) with onset T_c over 120K and zero resistivity at 108K was prepared with thallium nitrite in the Tl-Ca-Ba-Cu-O system. The 2122 superconductor, which appears to be structurally related to $Bi_2CaSr_2Cu_2O_{8+\delta}$, has a $5.450 \text{ \AA} \times 5.447 \text{ \AA} \times 29.57 \text{ \AA}$ pseudotetragonal subcell.

Key words: superconductivity, thallium nitrite, phase analysis.

对气相色谱中半峰宽规律的解释

吴宁生 蔡春平

(应用化学系)

摘 要

气相中色谱中半峰宽 $W_{1/2}$ 与保留时间 t_R (或容量因子 k') 的关系是非线性的。低 k' 值组分偏离线性的程度与它们在柱头的初始谱带半宽相关联。载气流速是一个重要的影响因素, 流速越大, 偏离程度越大。

关键词: 半峰宽, 保留时间, 容量因子。

在等温等度条件下, 同系物的半峰宽 $W_{1/2}$ 和保留时间 t_R (或容量因子 k') 之间存在着近似的线性关系, 此关系习惯称为半峰宽规律。

$$W_{1/2} = b_0 + ak' \quad (1)$$

或

$$W_{1/2} = a_1 + b_1 t_R \quad (2)$$

式中其他符号为常数。大量实验表明在低 k' 值范围内常发生不同程度的偏离。对这一经验规律的阐明将有助于了解物质在色谱柱内的运动规律。文献 [1]、[2] 曾分别从不同角度来解释半峰宽规律。本文根据物质在柱头的运动规律来解释低 k' 值范围内出现的偏离。

1 理论考虑

Helfferich 等^[3]根据流体连续方程得出以下关系式

$$\left(\frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial t}\right)_z = -\text{div} J_i = -u_i \left(\frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial z}\right)_z - \tilde{C}_i \left(\frac{\partial u_i}{\partial z}\right)_z \quad (3)$$

式中, J_i 为组分 i 在流动相运动方向上的流量; \tilde{C}_i 为在单位柱体积内组分 i 的总浓度 (即在流动相中浓度和固定相中浓度之和), u_i 为组分 i 的运动速度, z 为距入口端的距离, 在本文中 z 为谱带所在的区域。若谱带的浓度分布为均匀分布, 则在其区域内, $\left(\frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial z}\right)_z = 0$ 。

由式 (3) 可知

1988年10月5日收到。

$$\left(\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t}\right)_t > 0, \quad \text{若} \left(\frac{\partial u_i}{\partial z}\right)_t < 0. \quad (4)$$

式(4)表示,在上述条件下谱带不再为均匀分布,而将出现浓度极大。由于组分量一定,浓度极大值越大,则谱带半宽越小,这表示谱带半宽将减小。类似地,有下列关系式成立,

$$\left(\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t}\right)_t < 0, \quad \text{若} \left(\frac{\partial u_i}{\partial z}\right)_t > 0 \quad (5)$$

式(5)表示,在上述条件下,谱带将出现浓度极小,即谱带半宽增大。浓度极大/极小的形成示意于图1。图1系引自文献[3]图3.6,虚线表示浓度的局部积聚或降低; $a - \left(\frac{\partial u_i}{\partial z}\right)_t$,

$$< 0, \quad b - \left(\frac{\partial u_i}{\partial z}\right)_t > 0.$$

物质在色谱柱内运动至柱末端时,其浓度分布近似于高斯分布。但物质刚进入色谱柱时,其浓度分布为均匀分布。由于在气相色谱中通常是采用六通阀或微量进样器进样,用阀进气样为矩形脉冲式进样或称塞式进样。用进样器进液样时,若汽化时间远小于样品在汽化室的停留时间,可

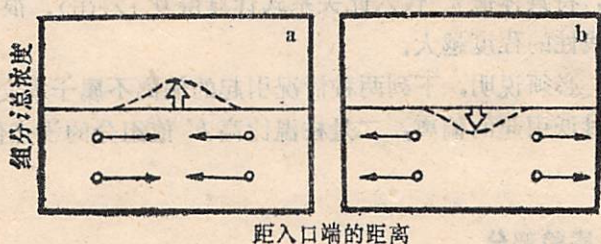


图1 浓度极大/极小形成示意图

看作是矩形脉冲式进样^[4]。物质刚进入色谱柱头时的浓度分布为均匀分布,各组分的分布宽度相等且 $\left(\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial z}\right)_t = 0$ 。一旦物质在两相间分配并达到相对平衡,谱带所在的柱体积单元内气

相的压力降低,致使谱带两侧流动相向谱带中心运动,即 $\left(\frac{\partial u_i}{\partial z}\right)_t < 0$,这满足关系式(4),

谱带宽度将减小。综上所述,若进样属矩形脉冲进样,样品刚进入柱头的浓度分布为均匀分布,各组分的分布宽度相等,随后的半宽减小程度取决于 $\left(\frac{\partial u_i}{\partial z}\right)_t$, $\left(\frac{\partial u_i}{\partial z}\right)_t$ 表示在时间 t 时组

分 i 的速度梯度。因为

$$u_i = \frac{1}{1+k'} u \quad (6)$$

式中 u 为载气线速,所以, $\left(\frac{\partial u_i}{\partial z}\right)_t$ 项与组分的容量因子、载气流速以及样品刚进入柱头时

形成的谱带宽度有关。由推理可知,①在流速和其它条件一定时, k' 越小, u_i 越大,

$\left(\frac{\partial u_i}{\partial z}\right)_t$ 越负, $\left(\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t}\right)_t$ 越大,即半宽减小的程度越大;在 k' 值增大至某一数值后,半宽的

减小可不予考虑。式(1)中 b_0 项为 $W_{1,2} \sim k'$ 关系曲线外推至 $k' = 0$ 时的截距,在柱外效应不显著时(在通常实验条件下能满足), b_0 表示初始谱带半宽^[5]。根据式(1)各组分的初始的谱带半宽是相同的,这是回归外推的结果。但根据上述的分析,各组分初始谱带半宽

不相同，低 k' 值组分的初始谱带半宽较小，所以在 $W_{1/2} \sim k'$ 实验曲线低 k' 值部分发生偏离。②在偏离线性范围内，若保持 k' 值一定，载气流速越大， $\left(\frac{\partial u_i}{\partial z}\right)_i$ 越负，半宽减小程度应越大，即偏离线性越显著。

以上推理的第一点说明在低 k' 值范围内出现偏离线性的原因，第二点说明载气流速应是影响偏离线性的一个重要因素。若第二点成立，也可说明第一点是正确的。为了定量描述偏离线性的程度，我们提出使用偏离度 D 来描述，

$$D\% = \frac{W_{1/2}(\text{计}) - W_{1/2}(\text{实})}{W_{1/2}(\text{计})} \times 100\% \quad (7)$$

式中， $W_{1/2}(\text{实})$ 为实验值或由实验曲线求得。由实验数据回归得到式 (1) 中的截距和斜率，将具体值 k' 代入此关系式计算得 $W_{1/2}(\text{计})$ 。很明显，由式 (7) 计算的 D 值越大，偏离线性的程度越大。

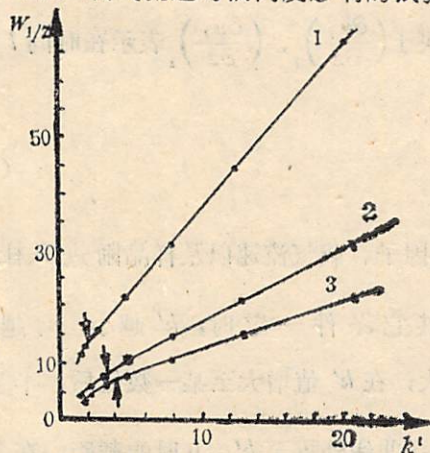
必须说明，下列两种情况引起的偏离不属于本文讨论之列。一是进样速度缓慢或汽化温度过低引起的偏离，二是柱温比高 k' 值组分的沸点低至某一程度时，高 k' 值部分出现的偏离。

2 实验部分

实验使用 102G 型气相色谱仪，在等温等度条件下按常规进行。色谱柱主要使用 20% PEG 20M 填充柱，2m 或 1m；试验物为正构伯醇，甲醇至正庚醇，在使用 2m SE 30 填充柱时，试验物为正构烷烃，正戊烷至正十一烷，所用试剂为色谱纯或分析纯。进行的每一组试验均保持有关条件恒定，在不同流速下推行。

3 结果和讨论

(1) 载气流速对偏离度影响的试验结果示于表 1 和图 2。色谱柱为 PEG 20M 柱，



柱温 140°C ，载气为氦气。图 2 中曲线 1—载气流速 13.9ml/min ， $W_{1/2} = 8.04 + 2.91k'$ ；曲线 2—流速 35.6ml/min ， $W_{1/2} = 3.48 + 1.35k'$ ；曲线 3—流速 69ml/min ， $W_{1/2} = 2.67 + 0.94k'$ ；图中箭头所示处左侧为偏离线性区。表 1 中试验物为虚拟物时， $W_{1/2}(\text{实})$ 数值系按实验曲线查得， $W_{1/2}(\text{计})$ 数值是由回归方程计算的结果。由表 1 和图 2 可知，在偏离线性的范围内，在 k' 值相同或接近时，偏离度随载气流速的增加而增加；在载气流速一定时，偏离度随 k' 增大而减小；偏离线性的范围随载气流速的增加而增大。

图 2 在 PEG 20 M 柱上 $W_{1/2} \sim k'$ 关系曲线

表 1 偏离度 D 与载气流速 F / 容量因子 k' 的关系

试验物	F (ml/min)	k'	$W_{1/2}$ (实) (s)	$W_{1/2}$ (计) (s)	$D\%$
甲醇	69	1.45	3.18	4.03	21.09
	35.6	1.49	4.74	5.49	13.66
	13.9	1.47	11.63	12.32	5.60
乙醇	69	1.68	3.65	4.25	14.12
	35.6	1.69	5.12	5.76	11.11
	13.9	1.68	12.87	12.93	0.46
虚拟物	69	2.00	4.00	4.55	12.09
	35.6	2.00	5.75	6.18	6.96
	13.9	2.00	13.86	13.85	0

将示于图 2 的实验条件保持不变, 仅改变柱长为 1 m, 在两种情况下偏离度无显著性差异。关于柱温对偏离的影响未能得出明确的结论有待进一步探讨。

2) 可以认为, 半峰宽与保留时间(或容量因子)之间的关系是非线性的, 只是在某些条件下低 k' 值部分偏离度小, 使非线性关系不明显。本文观点也可解释碳素规律的偏离。由于在柱头时谱带半宽减小过程中, 谱带后沿有载气源, 所以谱带极大点靠近前沿, 由此可解释谱峰不对称性随 k' 值增大而减小。

参 考 文 献

- [1] 胡克季, 分析化学, 9 (1982), 552.
- [2] Ceulemans J, *J. Chromatogr. Sci.*, 22 (1984), 296.
- [3] Helfferich F and Klein G, *Multicomponent Chromatography*, Marcel Dekker Inc., New York, 1970, p. 49.
- [4] Sternberg J C, *Advances in Chromatography*, Vol 2 (Giddings J C and Keller R A, ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1966, p. 205—270.
- [5] Wu Ningsheng, Qiu Aiming, *et al.*, *Proceedings of 2nd Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis*, 1987, p. 859.

An Explanation of the Relation Between Peak Width at Half Height and Capacity Ratio in Gas Chromatography

Wu Ningsheng Cai Chunping

(Department of Applied Chemistry)

Absfracts

In GC the relation between peak width at half height and capacity ratio is a nonlinear one, and that the deviation of low k' component from linear is related to their initial band at the inlet of column. The flow rate of carrier gas is the most important influencing factor.

Key words: peak width at half height, retention time, capacity ratio,

关于 C^0 阶三角形单元形函数的讨论

王秀喜

董玉锋

(近代力学系)

摘 要

C^0 阶三角形单元是有限元法中最基本、应用最广泛的单元。本文简要叙述了这种单元形函数的分类和特点,建立了二类单元族形函数的数学表达式,讨论了它们在单元内的分布规律,并给出正确的图形表示。

关键词: 三角形单元, 拉格朗日形函数, 升阶形函数, 面积坐标。

C^0 阶三角形单元在有限元分析中应用很广泛。这种单元能较好地逼近复杂的几何边界形状,形函数计算简单。形函数可分为两大类:

1) 拉格朗日 (Lagrange) 形函数。如图 1 所示的一族单元, 节点 i 的形函数可写成如下一般形式

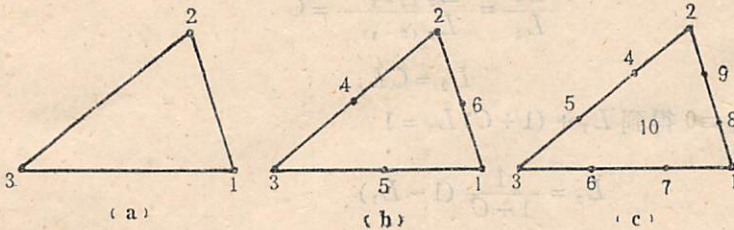


图 1

$$N_i = A_i^I(L_1) A_i^J(L_2) A_i^K(L_3) \quad (1)$$

式中 L_1, L_2, L_3 分别是三个顶点 1, 2, 3 相对的面积坐标, $A_i^I(L_1), A_i^J(L_2), A_i^K(L_3)$ 是用面积坐标表示的一维 Lagrange 插值函数。I, J, K 是表示节点 i 在面积坐标 L_1, L_2, L_3 方向上位置的三个整数。I + J + K = p 是一个常数, 表示单元每个边的等分数目, 也就是单元的阶数。很容易证明, 一个单元所有节点的形函数的线性组合是直角坐标 x, y 的完整的 p 次多项式。对于 $p=1$ 有

$$N_i = L_i \quad (i = 1, 2, 3) \quad (2)$$

对于 $p=2$ 有

$$N_4 = 4L_3L_2 \quad (3)$$

等等。

2) 升阶 (Hierarchy) 形函数。这类形函数以 3 节点线性单元形函数为基础, 在各边上逐级加以高阶插值函数, 其优点是由低阶到高阶单元的形函数以及对应的单元刚度矩阵具有可加性。当用提高单元阶数改进精度时, 计算十分简便。如图 1(a) 所示的单元, 与 2—3 边所对应的各阶形函数可写成 ($p \geq 2$)^[1],

$$N_{2-3}^p = \begin{cases} \frac{1}{p!} ((L_3 - L_2)^p - (L_2 + L_3)^p) & \text{当 } p \text{ 是偶数时} \\ \frac{1}{p!} ((L_3 - L_2)^p - (L_3 - L_2)(L_2 + L_3)^{p-1}) & \text{当 } p \text{ 是奇数时} \end{cases} \quad (4)$$

应该注意到, 当 $p \geq 3$ 时, 单元升阶形函数的个数不足以确定一个完整的 x, y 的 p 次多项式, 要做到这一点需要加上适当的内部函数。由 (4) 式得到

$$N_{2-3}^2 = -2L_2L_3 \quad (5)$$

$$N_{2-3}^3 = \frac{2}{3}L_2L_3(L_2 - L_3) \quad (6)$$

等等。

显然, (3)、(5) 两式形式相同, 而且 2—3 边上是二次曲线。下面以 N_{2-3}^2 为例讨论该函数沿 L_1 方向的变化。在 2—3 边上任意选定一点 A , 其坐标记为 $L_{1(2-3)} = 0$, $L_{2(2-3)}$ 和 $L_{3(2-3)}$ 。在节点 1 和 A 之间的连线上取任一点 B , 其坐标记为 L_1, L_2 和 L_3 , 如图 2 所示。由简单的几何关系可得

$$\frac{L_2}{L_3} = \frac{L_{2(2-3)}}{L_{3(2-3)}} = C$$

$$\text{即} \quad L_2 = CL_3 \quad (7)$$

又由 $L_1 + L_2 + L_3 = 0$ 得到 $L_1 + (1+C)L_3 = 1$

$$L_3 = \frac{1}{1+C}(1-L_1) \quad (8)$$

把 (7)、(8) 两式代入 (5) 式得到

$$N_{2-3}^2 = -2L_3^2 = -\frac{2C}{(1+C)^2}(1-L_1)^2 \quad (9)$$

上式表示该形函数沿 L_1 方向也是二次曲线, 当 $C=1$ 时 (即 A 点在 2—3 边的中点) 有

$$N_{2-3}^2 = -\frac{1}{2}(1-L_1)^2 \quad (10)$$

形函数 N_{2-3}^2 在整个单元内的分布如图 3(a) 所示。在文献 [1] 中没有讨论 N_{2-3}^2 沿 L_1 方向的变化规律, 书中 189 页上给出 N_{2-3}^2 的图形如图 3(b) 所示, 沿 L_1 方向线性变化。由上面的讨论可以看出这是不正确的, 该书 188 页上所示的 N_4 图形也有类似情况,

对 (6) 式所示的 N_{2-3}^3 可做同样的讨论。它沿 L_1 方向是三次函数, 即

$$N_{2-3}^3 = \frac{2}{3} \frac{C(C-1)}{(C+1)^3} (1-L_1)^3 \quad (11)$$

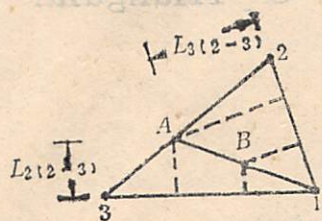


图 2

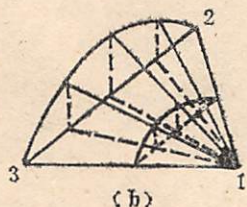
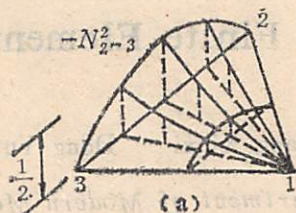


图 3

这个函数在单元体内的分布如图 4 (a) 所示。在文献 [1] 第 189 页上给出的图形表示如图 4 (b) 所示。显然, 这也是不正确的。

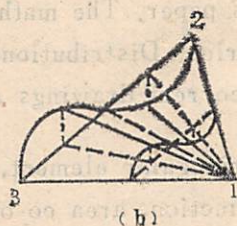
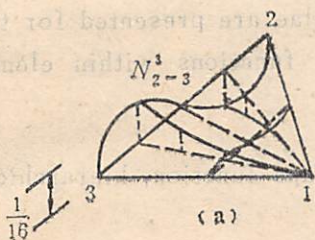


图 4

参 考 文 献

- [1] Ziekiewicz OC and Morgan K, Finite Elements and Approximation, John Wiley & Sons, New York, 1983, p188—189.

Comments on Shape Functions of C^0 Triangular Finite Elements

Wang Xiuxi Dong Yufeng

(Department of Modern Mechanics)

Abstract

The C^0 triangles are the fundamental and widely used elements in finite element method. Shape functions for this kind of elements are discussed briefly in this paper. The mathematical formulae are presented for two types of element series. Distributions of the shape functions within elements are analysed and correct drawings are given.

Key words: triangular element, Lagrangian shape function, hierarchical shape function, area co-ordinate.

天然丝光沸石对 NaNO_3 的盐包藏研究

丁屹 俞文海

(材料科学与工程系)

摘 要

本文报道天然丝光沸石对 NaNO_3 盐包藏的X射线粉晶衍射、红外光谱及电导测量结果。实验表明客盐能进入沸石内部孔道，物理吸附水减少，样品电导性能较 Na^+ 改型丝光沸石稍差。

关键词：丝光沸石，盐包藏，结构

1 引言

天然丝光沸石是具有格架结构的铝硅酸盐，其格架空腔易于包藏和释放小分子，它有良好的吸附性、催化性、离子交换性，对于象盐类这样的离子化合物，沸石显示出高的亲和力。由于沸石孔道中盐的填充，从而使阳离子的迁移可能受到阻碍，以致可能改变沸石的吸附和催化性能，并使晶体的稳定性得到加强，因而人们对此发生很大兴趣，并作了一些研究^[1]。

本文报道了天然丝光沸石对 NaNO_3 盐包藏的X射线粉晶衍射(XRD)和红外吸收光谱(IR)测量结果，并结合电导测量结果对盐包藏现象进行了研究。

2 实验及其讨论

丝光沸石样品化学成分如下：

成分	SiO_2	Al_2O_3	ZnO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	CaO	K_2O	MgO	Na_2O	其它
含量(%)	68.72	22.04	0.58	3.72	0.11	0.10	0.57	2.89	0.51	0.52	0.24

用Rigaku产D/Max-ra 旋转阳极X射线衍射仪，铜靶，在40kV，100mA条件下，作丝光沸石样品的XRD实验，结果见图1。样品主要物相为丝光沸石，伴生相有长石、石英及火山玻璃。

用QM-1型球磨机将天然丝光沸石磨碎，过140目筛，得粉状样品。称取沸石样品20g及

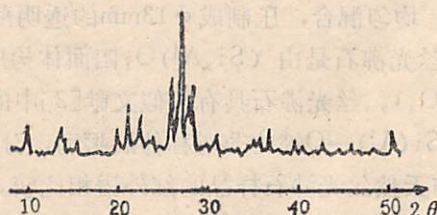


图1 天然丝光沸石样品的XRD图

分析纯 NaNO_3 盐45g在研钵中研磨混合,将混合物放入刚玉坩埚内,然后放入箱式电阻炉,在 340°C 下恒温10h,并不时搅拌 NaNO_3 熔体。将坩埚从箱式电阻炉内取出,室温冷却,把坩埚中的混溶物掏出,然后用水把粘在沸石上的 NaNO_3 溶解掉,再用蒸馏水洗三次,抽滤、风干,所得样品标记为1*样品。

在150ml 0.2N的氯化钠溶液中放入10g过140目筛的丝光沸石矿粉, 80°C 下浸煮1h。把交换后的浮液倒去,再加150ml 0.2N的氯化钠溶液进行浸煮。如此反复交换3次。然后用蒸馏水洗去未进入沸石结构而存在于水溶液中的 Na^+ 、 Cl^- 以及被交换出的 K^+ 、 Ca^{2+} 等离子,抽滤、风干,得改型纳丝光沸石,所得样品标记为2*样品。

将5g NaNO_3 盐与10g过140目筛的丝光沸石矿粉混合均匀,标记为3*样品。

1*、2*、3*三个样品的XRD如图2(图中1— NaNO_3 盐包藏丝光沸石,2— Na^+ 改型丝光

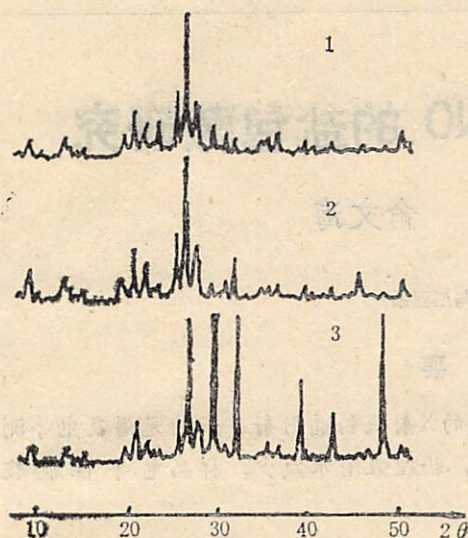


图2 样品的XRD图

沸石, 3—丝光沸石与 NaNO_3 盐的机械混合物, 衍射条件同图1.)

图2的天然丝光沸石X射线分析结果表明, 1*和2*样品的X射线的强度有变化,但面间距实际上没有变化,这表明1*样品和2*样品的沸石结构没发生大的变化。由于1*、2*样品中未出现 NaNO_3 的特征衍射峰,对1*样品来说,只能是 NaNO_3 无机盐以分子形式进入了丝光沸石的内部孔道,从而使无机盐相消失,鉴于丝光沸石十二元环孔道的直径远大于八元环孔道的直径,因此,丝光沸石对 NaNO_3 盐的包藏应首先发生于十二元环孔道。

丝光沸石中这种盐包藏作用之所以能够发生,是由于主孔道中的钠离子直接对峙,彼此排斥,容易引起能量上的不稳定,因而,在这种情况下引入一些盐分子,就象沸石在水溶液中其结构内剩余的空间由水占领一样,主孔道中的阳离子与吸入盐的阴离子之间相互作用,可以部分抵消阳离子的排斥作用,从而使晶体结构处于稳定状态。

图3是天然丝光沸石样品及1*和2*样品的红外吸收光谱(图中,1— NaNO_3 盐包藏丝光沸石,2— Na^+ 型丝光沸石,3—天然丝光沸石)。红外谱图所用仪器为NICOLET 170SX傅里叶变换红外光谱仪,在 $4000-400\text{cm}^{-1}$ 波数范围,分辨率为 2cm^{-1} 。1.5mg样品加300mg kBr,均匀混合,压制成 $\phi 13\text{mm}$ 的透明薄片。

丝光沸石是由 $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$ 四面体构成的骨架结构,其基本构造单元是 (SiO_4) 或 (AlO_4) ,丝光沸石具有类似文献[2]中的Zeolon的结构。按[2]的划分, 1040cm^{-1} 吸收带属于 $\text{Si}(\text{Al})-\text{O}$ 键的非对称伸展振动,分别对应于四面体间的外部连接振动和四面体的内振动,与天然丝光沸石样品的红外谱相比较,1*样品的 1040cm^{-1} 吸收带和 1216cm^{-1} 吸收峰向高频移动,这说明1*样品 $\text{Si}(\text{Al})-\text{O}$ 键的平均力常数增加,非对称伸展振动 1040cm^{-1} 峰变窄,说明由于沸石的盐包藏导致 $\text{Si}(\text{Al})-\text{O}$ 键振动模式减小。 $\text{Si}-\text{O}$ 键对称伸展振动 794cm^{-1} 、 778cm^{-1} 相对于天然丝光沸石略向高频移动,说明对称伸展振动对骨架结构变化不敏

感; Si—O 键弯曲振动的 466cm^{-1} 吸收带则显著向高频移动,说明对骨架结构变化敏感.与丝光沸石孔道有关的 524cm^{-1} 吸收带^[3]显著向高频移动,说明了元环孔道中盐包藏对孔道结构的影响.在1°样品的红外谱上,相对于天然丝光沸石,谱图上新出现了 1384cm^{-1} 吸收带,这是在硝酸根离子的红外标准谱带,说明丝光沸石中确实包藏有硝酸钠盐.同样,硝酸盐的弯曲模式 836cm^{-1} 也在1°样品红外谱中出现.

丝光沸石红外吸收谱中 $3434\text{cm}^{-1}\sim 3620\text{cm}^{-1}$ 吸收带是沸石水的伸展振动吸收带,对有盐包藏的1°样品,吸收带的宽度减小,而且带的强度也减弱,这对应于盐包藏沸石吸附水含量的减少及沸石水伸展振动模式的减少,即硝酸钠盐取代了一部分沸石吸附水的位置,与 3440cm^{-1} 的水分子伸展振动吸收带形成鲜明对比的是, 1640cm^{-1} 沸石水变形振动带则对沸石的盐包藏效应不敏感.

文献[3]、[4]把 620cm^{-1} 吸收峰归于 H_2O 的转动,文献[2]把它归于沸石双环结构,如果是归于双环结构,则盐包藏肯定会致其变化,结果恰相反,故我们倾向于文献[3]、[4]的意见.

改型纳丝光沸石的红外谱图表明, 3620cm^{-1} 与 3434cm^{-1} 吸收峰的相对强度相对于未改型丝光沸石而增大,这可能是由于改型过程中,一些二价阳离子被钠阳离子取代,从而位于阳离子和骨架之间而以氢键与铝硅氧格架结合的水的相对量减小.3°样品的红外谱还说明改型对沸石的格架自身振动范围($400\text{cm}^{-1}\sim 800\text{cm}^{-1}$)和 Si(Al)—O 键的价振动范围($900\text{cm}^{-1}\sim 1200\text{cm}^{-1}$)的光谱特征影响比较弱.

分别将天然丝光沸石矿粉,盐包藏丝光沸石及改型丝光沸石在 $3\text{t}/\text{cm}^2$ 压力下制成直径 13mm 、厚约 4mm 左右的圆片试样,用 $\text{IV}\times 16\text{A}$ 型电平振荡器作为测量信号源,VD20A型选频电平表作为电桥的平衡指示器,用CD6型导纳电桥,在 100kHz 频率下,用石墨片作电极,测量信号 $<70\text{mV}$.在室温,相对湿度为80%的环境下分别测得它们的电导率为 3.8×10^{-6}

$(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$, $9.2\times 10^{-6}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$, $22.3\times 10^{-6}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$,这说明在盐包藏沸石中,能垒要比改型沸石中仅仅由于阳离子扩散的大些,这大概起因于联接的阴离子迁移作用.

3 结语

研究了天然丝光沸石对硝酸钠盐的包藏作用,XRD 研究表明客盐已进入沸石内部孔道,IR 及电导研究进一步证明了这一点.研究还表明,由于客盐进入沸石空腔,导致物理吸附水减少.丝光沸石对其它无机盐的包藏现象还有待进一步研究.另外,丝光沸石本身是一种催化剂,丝光沸石对无机盐的包藏对于丝光沸石的催化性能有何影响,被包藏于丝光沸石内部孔道的无机盐的物理、化学性能有何变化尚须进一步研究.

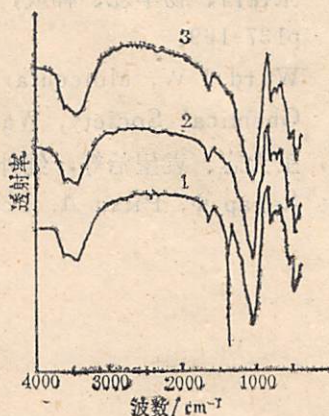


图3 不同样品的红外吸收谱图

参 考 文 献

- [1] 张铨昌、杨华蕊、韩成, 天然沸石离子交换性能及其应用, 科学出版社, 1986, p137-169.
- [2] Ward J W, Molecular Sieve Zeolites-I (Ed.R.F. Gould), American Chemical Society, Washington D.C., 1971, p207—212.
- [3] 王大志、袁望治等, 红外研究, 6 (1987), 277.
- [4] Дехар Ф, Рыкл Д, Геохимия, 4 (1981), 578.

Study of NaNO_3 Salt Inclusion of Natural Mordenite

Ding Yi Yu Wenhai

(Dept. of Materials Science and Engineering)

Abstract

A Study of XRD, IR and conductivity survey of NaNO_3 salt inclusion of natural Mordenite is reported. The possible impact of salt inclusion on structure and other properties of Mordenite is discussed.

Key words: Mordenite, salt inclusion, structure.

中国科学技术大学学报

第17卷 1989年

总 目 录

- 一维弹性或粘弹性应力波方程正、反问题的特征线类方法.....刘儒勋 李百浩 (1)
- 多维近邻密度估计的 L_p 模强相合性.....吴耀华 (12)
- Misiurwicz 一个定理的简要证明.....熊金城 (21)
- 有限总体 U -统计量正态逼近的非一致性界限 (I).....缪柏其 赵林城 (25)
- 均值定理的若干新应用.....张明尧 (38)
- 非晶态软磁合金 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{0.2}\text{Cu}_{0.4}\text{Si}_{4.4}\text{B}_{13.2}$ 的结构弛豫.....王根苗 陈慧余 (51)
- 旋转流不稳定性的一个数值研究.....夏南 (58)
- 天然状态下岩石密度的 μ 子测量法.....周大庄 马福胜 程纯杰 (65)
- 方解石的辐照效应和 ESR 测年法的研究.....彭子成等 (71)
- 利用时序分析方法识别模态参数的研究.....李川奇 张培强 杨前进 (80)
- MOSA—II 型多道光谱分析仪的研制.....郭立 杨周京 方树尧 (92)
- 新型组合电收尘器的结构和机理.....李浩林 周惠民 黄教民 (99)
- 有限总体 U -统计量正态逼近的非一致性界限 (II).....缪柏其 赵林城 (147)
- 有向图的无圈色数上界.....李乔 黄道德 (157)
- 高选择性食用油加氢催化剂的研究.....戎晶芳等 (161)
- 不同载体上硫化的钼催化剂甲烷化反应与低温氧吸附的研究.....伏羲路等 (171)
- 长自动限温加热带的电学性能.....苏洪钊 蒋淮渭 (178)
- 十二烷基硫酸钠和辛基酚聚氧乙烯醚混合表面活性剂水溶液的电导行为研究.....赵叔晔等 (184)
- $O(^3P)$ 原子与丙酮和 3,3-2 甲基-2-丁酮化学反应动力学研究.....陈从香 高义德 俞书勤 (192)
- 复合载荷作用下波纹圆板和环形板的大挠度问题.....卢耘耘 王秀喜 黄茂光 (200)
- 电刺激肌力控制的新技术.....周炳和 R. Baratta M. Solomonow (211)
- 表面方向的计算.....程义民 孙启彬 (223)
- 边值线性系统的能控性、能观性和对偶性.....姜宏生 杨孝先 (271)
- 一些迭代递归公式.....冯克勤 (280)

涡旋流动中轴对称和非轴对称扰动的相互作用.....	马晖扬	(291)
一类非线性系统的频域建模方法		
—Volterra 级数的应用.....	徐再起 吕碧湖	(300)
一种单六端口自动网络分析仪方案及其研究.....	冯 斌 赵梅娜	(308)
基于伪调准算法的特征轨迹设计方法.....	庞国仲 濮洪钧	(315)
$YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-y}$ 体系的结构和热稳定性及电子局域化.....	张 酣等	(324)
用 ^{13}C 核磁共振测定高聚物分子量		
—PE分子量的测定.....	朱清仁 王守臣	(331)
调查过程中行为特征的几个定量模型.....	侯定丕	(337)
RP^n 具有 Lie群构造的充要条件.....	徐森林 周 坚	(411)
两种非常规的板元列式方法.....	张 飞	(417)
常微分方程初值问题的多重网格解法.....	蒋长锦	(426)
镧系元素与磺基水杨酸络合物稳定常数的测定		
.....	刘清亮 G.R. Choppin	(435)
Bi-Ca-Sr-Cu-O _x 体系中 T_c 的高温超导电性.....	陈祖耀等	(442)
籍4-(2-噻唑偶氮)间苯二酚螯合物和反相高效液相色谱测定钒和钴		
.....	林长山等	(450)
7-亚甲基-1,4,6-三氧螺[4,4]壬烷的共聚合反应.....	潘才元 王 寅	(456)
GeO_2 上CO和CO ₂ 吸附表面体的红外光谱研究.....	伏羲路 田扬超 项肖宜	(462)
用双晶 γ 谱仪研究正负电子对的近阈产生.....	林翔鸿 卞祖和 唐孝威	(469)
复柔量—蠕变柔量和复模量—松弛模量转换公式的讨论		
.....	刘孝敏 唐志平 李欣增	(476)
地理数据库系统GDBS的设计与实现.....	陈 涛 吴健康	(486)
通用反分析描述语言的设计与实现.....	马万里 陈意云 徐永嘉	(495)
计算半导体表面杂化电子态的简单方法.....	林子敬 湛季强 汪克林	(501)

研 究 简 报

有关不独立和不相关的进一步讨论.....	金振凤 黎彦修	(105)
关于曲面线性分割的讨论.....	陈效群	(111)
一维连续映射的拓扑熵和紊动集.....	武 河	(118)
镉(II)—对-甲氧基苯氨基重氮偶氮苯—吐温-80显色反应的研究及应用		
.....	朱玉瑞 郑 俐 金 谷	(123)
Bi-Ca-Sr-Cu-O体系大尺寸单晶的生长及其超导电性.....	孙敦明等	(128)
改善PIC丝室边缘电场分布的研究.....	马文淦等	(131)
百合组织培养中不同发育途径的激素调节.....	鲁润龙	(137)
雾化淀积石墨炉原子吸收法直接测定植物油中微量铁.....	陈树榆 林淑钦 齐文启	(141)
金属能带结构的LCAO计算.....	李永平 赵贵文	(232)
由表面光生电压实验确定a-S:H中费米能级附近的隙态密度.....	林鸿生	(236)

铁(Ⅲ)催化剂下的鲁米诺化学发光体系的研究·····	陆明刚 吕小虎 尹方	(241)
体表电位标测最佳电极配置的分析·····	陆勇 沈风麟	(246)
旱涝异常年份角动量输送谱特征·····	汪钟兴	(252)
镱和固体氮的光电发射谱研究及其功函数的测量·····	徐彭寿 S.L.Qiu M.Strongin	(257)
硅编译系统 SICOMOS·····	王东生 沈炳林	(261)
Bi-Ca-Sr-Cu 超导氧化物体系中片状晶体X射线衍射物相研究·····	周贵恩等	(267)
循环码谱码的一些性质·····	邢朝平	(344)
关于秩不等式的注记·····	屈善坤	(350)
高频溅射 α -Si:F,H 薄膜光电导的实验与计算·····	李清山 马玉蓉	(359)
安徽庐江岳山银铅锌矿的成矿物质来源及物理化学条件探讨·····	葛宁洁等	(365)
新型临床用视网膜电图和视觉诱发电位两用仪的研制·····	钟龙云等	(375)
聚合物薄膜的热释电偶极取向峰的特性及其电参数·····	吴汉卿 周漪琴	(381)
求解辐射换热的离散传播法·····	万跃鹏 范维澄	(386)
蒙脱石固体电解质的二次固态电池·····	朱斌等	(393)
X 射线荧光光谱模拟标样法测定古代青铜钱币中的铅铜锡·····	毛振伟	(399)
临界极小 2 连通图的构造·····	黄克	(405)
一个无幂零理想的 nil 环的例·····	余小铁	(508)
含有全部 k 元排列的短数列·····	单 璋	(512)
氧化物超导体 BiSrCaCuO 的霍尔反应·····	何振辉等	(515)
PET 玻璃化转变温度处双重吸热峰的研究·····	马德柱 朱平平	(520)
Tl-Ca-Ba-Cu-O 体系的高温超导电性及其物相·····	陈健等	(524)
对气相色谱中半峰宽规律的解释·····	吴宁生 蔡春平	(528)
关于 C° 阶三角形单元形函数的讨论·····	王秀喜 董玉锋	(533)
天然丝光沸石对 NaNO_3 的盐包藏研究·····	丁屹 俞文海	(537)

JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Vol.19 1989

CONTENTS

- The Characteristic Method for Solving Direct and Inverse Problems of
1D Elastic or Viscoelastic Stress Wave Equations
.....Liu Ruxun, Li Baihao (1)
- Strong L_p -consistency of Multidimensional Nearest Neighbor Density
Estimates..... Wu Yaohua (12)
- A Simple Proof of a Theorem of Misiurewicz..... Xiong Jincheng (21)
- Non-uniform Bounds of Normal Approximation for Finite-population
 U -statistics (I) Miao Baiqi, Zhao Lincheng (25)
- Some New Applications of the Mean-Value Theorem
.....Zhang Mingyao (38)
- Structural Relaxation of Soft Magnetic Amorphous Alloys (Fe_{1-x} ,
 Co_x)₈₂Cu_{0.4}Si_{4.4}B_{13.2}..... Wang Genmiao, Chen Huiyu (51)
- A Numerical Investigation on the Instability of Swirling Flow
..... Xia Nan (58)
- The Measurement Method of Rock Density in Natural State Through
Muon Intensities
.....Zhou Dazhuang, Ma Fushong, Cheng Chunjin (65)
- Study on Irradiated Effect and ESR Dating of Calcite
..... Peng Zicheng *et al.* (71)
- Identification of Modal Parameters by Using Time Series Analysis
..... Li Chuanqi, Zhang Peiqing, Yang Qianjin (80)
- The Development of MOSA- II Multichannel Optical Spectrum Analyzer
..... Guo Li, Yang Zhoujing, Fang Shuyao (92)
- The Construction and Fundamentals of a New Type Combined Electrostatic
Precipitator..... Li Haoling, Zhou Huiming, Huang Jiaoming (99)

- Non-uniform Bounds of Normal Approximation for Finite-population
 U -statistics (II)Miao Baiqi, Zhao Linchen (147)
- On the Upper Bounds for the Acyclic Dichromatic Number of a Digraph
.....Li Qiao, Huang Daode (157)
- Study of Selective Hydrogenation Catalyst of Edible Oils
.....Rong Jingfang *et al.* (161)
- Study of Methanation and O_2 Chemisorption With Several Supported
Sulfided Molybdenum Catalysts.....Fu Yilu *et al.* (171)
- On the Electrical Behavior of Long Self-Temperature-Limiting Heating
Strip.....Su Hongyu, Jieng Huawei (178)
- Study of the Conductivity of the Mixed Surfactant Solution of Sodium
Dodecyl Sulfate and Octylphenol Polyoxyethylene Ether
..... Zhao Shuxi *et al.* (184)
- Kinetic Study of the Reaction of $O(^3P)$ With Acetone and 3,3-dimethyl-
2-butanone.....Chen Congxiang, Gao Yide, Yu Shuqin (192)
- Large Deflection Analysis of Corrugated Circular and Annular Plates
Under Composite Loads.....Lu Yunyun, Wang Xiuxi, Huang Maokuang (200)
- A New Technique for Manipulation of Electrically Stimulated Muscle
Force..... Zhou Binghe, R. Baratta, M. Solomonow (211)
- The Calculation of Surface Orientation.....Cheng Yimin, Sun Qibin (223)
- Controllability, Observability and Duality of Boundary Value Linear
Systems.....Xi Hongsheng, Yang Xiaoxian (271)
- Some Iterative Recurrence Formulas.....Feng Keqin (280)
- Interaction Between the Axisymmetric and Nonaxisymmetric
Disturbances in a Vortex Flow.....Ma Huiyang (291)
- Modelling One Class of Nonlinear Systems in Frequency Domain
—The Vitterra Series Approach
.....Xu Zaichao, Lu Bihu (300)
- A New Scheme of Single Six-port Automatic Network Analyzer and
Its Calibration..... Feng Bin, Zhao Meina (308)
- A Characteristic loci Design Method Based on Pseudo-Adjustment
Algorithm Pang Guozhong, Pu Hongjun (315)
- Structure and Thermal Stability and Localization of Electrons in
 $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-y}$ System.....Zhang Han *et al.* (324)
- Molecular Weight Determination of Polyethylenes With ^{13}C FT NMR
Method
—Measurements of Mn in PE.....Zhu Qingren, Wang Shouchen (331)
- Some Quantitative Models about Behavioral Characteristics in

Investigation.....	Hou Dingpi (337)
The Sufficient and Necessary Condition of RP^n With a Lie Group	Xu Senlin, Zhou Jian (411)
Sufficient Conditions for the Convergence of Nonconforming Plate Elements.....	Zhang Fei (417)
A Multigrid Method for Solution of Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations.....	Jiang Changjin (426)
The Determination of Stability Constants for Lanthanide Complexes With Solfosalicylic Acid.....	Liu Qingliang, G.R. Choppin (435)
High T_c Superconductivity of Bi-Sr-Ca-Cu-O System	Chen Zuyao <i>et al.</i> (442)
Determination of Vanadium and Cobalt as 4-(2-Thiazolylazo)resorcinol Chelates by Reversed-phase High-performance Liquid Chromatography.....	Lin Changshan <i>et al.</i> (450)
Copolymerization of 7-Methylene-1,4,6-Trioxaspiro (4,4) nonane	Pan Caiyuan, Wang Yin (456)
Infrared Study of Surface Species of CO and CO ₂ Adsorption on CeO ₂	Fu Yilu, Tian Yangchao, Xiang Xiaoyi (462)
Study of the $e^+ e^-$ Pair Production Near Threshold Using Double Crystal γ -ray Spectrometer	Lin Xianghong, Bian Zuhe, Tang Xiaowei (469)
Discussion on Transformation Formulas Between Complex Compliance and Creep Compliance, Complex Modulus and Relaxation Modulus in Linear Viscoelasticity	Liu Xiaomin, Tang Zhiping, Li Xinzen (476)
Design and Implementation of Geographic System GDBS	Chen Tao, Wu Jiankang (486)
The Design and Implementation of the General Unparse Description Language.....	Ha Wanli, Chen Yiyun, Xu Yongjia (495)
A Simple Method in Calculating Hybrid Electronic States on Semiconductor Surfaces	Lin Zijing, Cheng Jiqiang, Wan Kelin (501)

Research Notes

Some Further Discussions on Dependence and Uncorrelateness	Jin Zhenfeng, Li Yanxiu (105)
On Linear Subdivision of the Surfaces.....	Chen Xiaoqun (111)
On Topological Entropy and Chaotic Set of One-dimensional Continuous	

Map.....	Wu He (118)
Study on the Colour Reaction of Cd (II) With <i>p</i> -Methoxybenzeneamino-diazoazobenzene—Tween-80 and Its Application	Zhu Yurui, Zheng Li, Jin Gu (123)
The Growth of Bi-Ca-Sr-Cu-O Single Crystal With Large Size and Its Superconductivity.....	Sun Dunming <i>et al.</i> (128)
The Study of the Electric Field Distribution on the Edge of the PIC Chamber.....	Ma Wengan <i>et al.</i> (131)
On the Phytohormone Regulation of Different Development Pathways in <i>Lilium</i> Tissue Culture.....	Lu Runlong (137)
Direct Determination of Micro Iron in Vegetable Oil by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry With IL Fastac Autosampler	Chen Shuyu, Lin Shuqin, Qi Wenqi (141)
Bandstructure of Metal Ytterbium Calculated by LCAO Method	Li Yongping, Zhao Quiwen (232)
The Determination of Density of States at Fermi-Level in a-Si:H From Surface Photovoltage method.....	Lin Hongsheng (236)
A Study on Lthe uminol Chemiluminescence System Catalyzed by Iron(III)	Lu Minggang, Lu Xiaohu, Yin Fang (241)
Consideration for the Selection of the 28-Electrode System of Body Surface Potential Measurement.....	Lu Yong, Sheng Fenglin (246)
The Spectra Characteristics of Angular Momentum Flux Both Drought and Flood.....	Wang Zhongxing (252)
Studies of Photoemission From Yb and Solid Ammonia and Their Work Function Measurement.....	Xu Pengshou, S. L. Qiu, M. Strongin (257)
A Silicon Compiler SICOMOS.....	Wang Dongsheng, Shen Binglin (261)
X-ray Diffraction Study on the Phases of Platelike Crystal in Superconducting Bi-Ca-Sr-Cu Oxide System.....	Zhou Guien <i>et al.</i> (267)
Some Properties of spectrum Codes of Cyclic Codes	Xing Chaoping (344)
Notes on the Rank Inequalities.....	Qu Shankun (350)
Measurement and Calculatation of Photoconductivity in R. F. Sputtered Amorphous Si:F,H Film	Li Qingshan, Ma Yurong (359)
Research on Physical Chemistry Condition and Materials Source of Mineralization of Ag-Pb-Zn Ore Deposit in Yueshan	Ge Ningjie, <i>et al.</i> (365)
New Clinical Instrument for Measuring Electroretinogram and	

Visual Evoked Potential.....	Zhong Longyun <i>et al.</i> (375)
Study of Properties of the Thermo-relaxation Peak of Dipoles and Its Electrical Parameters in Thermally Stimulated Current	Wu Hanqing, Zhou Yiqin (381)
The Discrete Transfer Method for Calculating Radiative Haet Transfer.....	Wan Yuepeng, Fan Weicheng (386)
Secondary Solid State Batteries of Montmorillonite Solid Electrolytes.....	Zhu Bin <i>et al.</i> (393)
Determination of Pb and Cu and Sn in Ancient Bronze Coins Using X-ray Fluorescence Simulant Standard Samples Method.....	Mao Zhenwei (399)
Critically Minimally 2-Connected Graphs' Construction	Huang Ke (405)
An Exampe for Nil Ring Without Nilpotent Ideals	She Xiaotie (508)
Shortest String Containing all k -Element Permutation	Shan Zun (512)
Hall Effect of Superconducting Oxide $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_7$	He Zhenhui <i>et al.</i> (515)
Study on the Double Endothermic Preaks at T_g of PET	Ma Dezhu, Zhu Pingping (520)
Superconductivity and Phase in Tl-Ca-Ba-Cu-O System	Chen Jian <i>et al.</i> (524)
An Explanation of the Relation Between Peak Width at Half Height and Capacity Ratio in Gas Chromatography	Wu Ningsheng, Cai Chunping (528)
Comments on Shape Functions of C^0 Triangular Finite Elements	Wang Xiuxi, Dong Yufeng (533)
Study of NaNO_3 Salt Inclusion of Natural Modenite	Ding Yi, Yu Wenhai (537)

中国科学技术大学学报編委会

主 编: 龚 昇
编 委: 冯克勤 伍小平 刘耀阳
张懋森 郭自强 钱景仁
杨延龄 袁克林 钱大卫

中 国 科 学 技 术 大 学 学 报 JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (季刊)

(Quarterly)

第 19 卷 第 4 期 (总第 66 期)

Vol.19 No.4 1989

编辑出版:《中国科学技术大学学报》编辑部

(安徽省合肥市金寨路 96 号)

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 and Published by:

The Editorial Board of
JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY
OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
96 Jinzhai Road of
Hefei, Anhui, China 230026

Distributed by:

China International Bookstore
P. O. Box 399 Beijing, China

国内统一刊号: CN34—1054

邮政编码: 230026

邮政代号: 26—31

国外代号: Q527

1989年12月出版

定价: 3.80元