

ISSN 0253-2778

中国科学技术大学学报

第21卷 第1期

JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY
OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Vol.21 No.1

1

1991

中国科学技术大学学报

第 21 卷 第 1 期 (总第 72 期)

目 录

- 多调合算子组的谱估计 陈祖焯(1)
- 碘离子对 T 颗粒乳剂微晶几何性质影响的研究
..... 汪传宝 岳 军 阎天堂 彭必先(10)
- 对偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸的合成及分析性能的研究
..... 朱玉瑞 江万权 滕恩江 魏复盛(17)
- 丙烯腈—甲基丙烯酸多乙氧基甲酯共聚物的合成及性能研究
..... 汪月生 杜定准 胡月青(23)
- 载流磁化等离子体中剪切阿尔芬涡旋 陈银华(29)
- I 型彗尾中非线性扰动波的演化及其验证 李中元 顾顺勇 程宗颐 查 奔(36)
- 高速摄影定量计测中的几个问题 杨 杰 吴月华 植村恒羲(42)
- 心电计算机辅助诊断中的波形检测和识别方法研究
..... 冯焕清 张更生 张作生 董守玲 薛长海(47)
- 快速查表法在实时检测中的应用 吴耿锋(57)
- 诱发脑电的 ARX 参数模型辨识 张作生 王 锋(62)
- 圆波导的普遍特征方程及求解 黄志洵 曾 诚(70)

研究简报

- 刚性常微分方程组初值问题的多重网格解法 蒋长锦(78)
- 重心坐标在几何定理机械化证明中的应用 黄 明(87)
- 智能通用辅助建模工具的研究与开发 彭安评 沈兰荪 曹有江(93)
- 对氨基苯磺酸—过氧化氢发光新体系的研究及应用
..... 吕小虎 陆明刚 杨晓慧 尹 方(98)
- 椭球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子合成研究 任福民 曾桓兴(103)
- $\text{Nd} \cdot (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_9$ 的晶体结构 石 磊 沈富仁 周锡庚 叶钟文(109)
- 相转移催化剂在合成苯乙哌啶中间体中的应用 张国昇 张懋森(115)
- 木材着火的实验研究 王海晖 王清安 黄立志(118)
- 流体静高压容器泄漏原因分析及预防措施 苏 昉 车荣钰(124)
- 眩晕病症电脑辅助诊疗系统 刘幸芝 傅廷亮 贺文响 高树村(130)

JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Vol. 21 No. 1 (Sum No. 72)

CONTENTS

- Spectrum Estimate for System of Polyharmonic Operators *Chen Zuchi*(1)
- The Influence of Iodide Ions on the Geometric Properties of T-Grain Emulsion Microcrystals
..... *Wang Chuanbao, Yue Jun, Yan Tiantang, Peng Bixian*(10)
- Study of the Synthesis and the Analytical Properties of *p*-Azobenzenediazoaminoazobenzene
Sulfonic Acid *Zhu Yurui, Jiang Wanquan, Teng Enjiang, Wei Fusheng*(17)
- Synthesis and Properties of Copolymer of Acrylonitrile-Polyethylene Glycol Methacrylate
..... *Wang Yuesheng, Du Dingzhun, Hu Yueqing*(23)
- Shear Alfvén Vortices in Current-Carrying Magnetized Plasmas *Chen Yinhua*(29)
- The Evolution of Non-Linear Waves as Well as the Verification in the Plasma Cometary Tails
..... *Li Zhongquan, Gu Shunying, Cheng Zongyi, Tong Yi*(36)
- Problems in Quantitative Measurement With High Speed Photography
..... *Yang Jie, Wu Yuehua, T. Uyemura*(42)
- Automatic Waveform Detection and Recognition in Computer-Assisted Interpretation of Diagnostic
ECG *Feng Huangqing, Zhang Gengsheng, Zhang Zuosheng,
Dong Shouling, Xue Changhai*(47)
- Fast Table Look-up Method in Real-Time Detecting *Wu Gengfeng*(57)
- On ARX Modeling of Evoked Brain Potential *Zhang Zuosheng, Wang Feng*(62)
- The General Characteristic Equation of Circular Waveguides and Its Solution
..... *Huang Zhixun, Zeng Cheng*(70)

Research Notes

- A Multigrid Method for Solving Stiff System of Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations *Jiang Changjin*(78)
- Applications of the Barycentric Coordinates in Mechanical Proving of the Geometry Theorems
..... *Huang Ming*(87)

Study and Development of Intelligent General Modeling Tool

..... *Peng Anping, Shen Lansun, Cao Youjiang* (93)

Study of a New Chemiluminescence System of *p*-Aminobenzene Sulfonic Acid—Hydrogen Peroxide

..... *Lü Xiaohu, Lu Minggang, Yang Xiaohui, Yin Fang* (98)

The Synthesis of Ellipsoidal Hematite Microparticles

Ren Fumin, Zheng Huanxing (103)

Crystal Structure of Nd • (η^5 -C₅H₅)₃OC₄H₈

..... *Shi Lei, Shen Furen, Zhou Xigeng, Ye Zhongwen* (109)

Synthesis of Intermediates of Diphenoxylate by Phase—Transfer Catalytic Reaction

..... *Zhang Guosheng, Zhang Maosen* (115)

An Experimental Study on Wood Ignition

Wang Haihui, Wang Qingan, Huang Lizhong (118)

Analysis of Hydrostatic High Pressure Vessel Blowout and Its Avoidance

..... *Su Fang, Che Rongzheng* (124)

System of Computer Assisted Diagnosis and Treatment of Vertigo

..... *Liu Xingzhi, Fu Tingliang, He Wengxiang, Gao Shuchun* (130)

Spectrum Estimate for System of Polyharmonic Operators

Chen Zuchi

(Department of Mathematics)

Abstract

Consider an eigenvalue problem for the system of polyharmonic operators on a bounded domain Ω in R^m ($m \geq 2$)

$$A \wedge (\Delta)u^T = \lambda u^T, x \in \Omega$$

$$u^k = \frac{\partial u^k}{\partial n} = \dots = \frac{\partial^{k-1} u^k}{\partial n^{k-1}} = 0, x \in \partial\Omega, k = 1, 2, \dots, N, \text{ where } u = (u^1, u^2, \dots, u^N),$$

$$A = \begin{bmatrix} -1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & (-1)^k & \\ & & & & \ddots \\ & & & & & (-1)^N \end{bmatrix}, \wedge (\Delta) = \begin{bmatrix} \Delta & & & & \\ & \Delta^2 & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & \ddots \\ & & & & & \Delta^N \end{bmatrix}$$

n is the unit outward normal to $\partial\Omega$.

By ordering the eigenvalues in ascending magnitude $0 < \lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_n \leq \dots$, then it holds that

$$\lambda_{n+1} \leq \lambda_n + \frac{4}{m^2 n^2} \left(\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \lambda_i^{1/k} \right) \left(\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N k(2k + m - 2) \lambda_i^{-1/k} \right)$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{\lambda_i^{1/k}}{\lambda_{n+1} - \lambda_i} \geq m^2 n^2 / \left(\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N 4k(2k + m - 2) \lambda_i^{-1/k} \right)$$

Key words: system of polyharmonic operators, eigenvalue, discrete spectrum.

Received December 13, 1989.

* This project is Supported partially by the Research Funds for Doctoral Programs at Higher Educational Institutions and National Science Fund of China.

1 Introduction

“Can you hear the shape of a drum?”asked professor M. H. Protter. Then he give a summary on the research work on spectrum estimates for harmonic and polyharmonic operators[1]. Now, we can ask the similar question; Can you hear the shapes of several drums made of the same material? For this , in the general sense, We must discuss the spectrum estimates for the system of polyharmonic operators as follows

$$\begin{cases} (-\Delta)^k u^k = \lambda u^k, & x \in \Omega, k = 1, 2, \dots, N & (1.1) \\ u^k = \frac{\partial u^k}{\partial n} = \dots = \frac{\partial^{k-1} u^k}{\partial n^{k-1}} = 0, & x \in \partial\Omega & (1.2) \end{cases}$$

Where u^k is the k th component of the vector function $u = (u^1, u^2, \dots, u^N)$, $\Omega \subset R^m (m \geq 2)$ is a bounded domain with sufficiently smooth boundary and n is the unit outward normal to the boundary of Ω .

For the single equation, the spectrum estimates have been obtained in[2]—[5], of which the results will be generalized greatly for the case in this paper for system, i. e. problem (1. 1)—(1. 2).

For convenience, we will write $\int_{\Omega} \dots dx$ as $\int \dots$ in the sequel. Moreover, we rewrite problem (1. 1)—(1. 2) in the following vector form

$$\begin{cases} A \wedge (\Delta) u^x = \lambda u^x, & x \in \Omega & (1.1)' \\ u^k = \frac{\partial u^k}{\partial n} = \dots = \frac{\partial^{k-1} u^k}{\partial n^{k-1}} = 0, & x \in \partial\Omega & (1.2)' \end{cases}$$

here $u = (u^1, u^2, \dots, u^N), k = 1, 2, \dots, N, A = \begin{pmatrix} -1 & & & & & & 0 \\ & 1 & & & & & \\ & & \ddots & & & & \\ & & & (-1)^k & & & \\ & & & & \ddots & & \\ 0 & & & & & & (-1)^N \end{pmatrix}_{N \times N}$

is a diagonal matrix and

$$\wedge (\Delta) = \begin{pmatrix} \Delta & & & & & & 0 \\ & \Delta^2 & & & & & \\ & & \cdot & & & & \\ & & & \cdot & & & \\ 0 & & & & \cdot & & \\ & & & & & \Delta^N & \end{pmatrix}_{N \times N}$$

is a diagonal matrix of operator.

Now, we suppose that the spectrum, i. e. those values of λ (later we will prove that it is positive) for which a nontrivial solution exists, is discrete. By ordering the eigenvalues in ascending magnitude $0 < \lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_n \leq \dots$, and denoting the corresponding vector eigenfunctions by $u_1, u_2, \dots, u_n, \dots$ which are normal orthogonal, i. e. $\int u_i u_j = \delta_{ij}, i, j = 1, 2, \dots$, then we have the main result as follows:

Theorem If $\lambda_i (i=1, 2, \dots, n+1)$ are the first $n+1$ eigenvalues of problem (1.1)'—(1.2)', $m \geq 2, n \geq 2$, then the following estimates hold

$$\lambda_{n+1} \leq \lambda_n + \frac{4}{m^2 n^2} \left(\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \lambda_i^{1/k} \right) \left(\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N k(2k+m-2) \lambda_i^{1-1/k} \right) \quad (1.3)$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{\lambda_i^{1/k}}{\lambda_{n+1} - \lambda_i} \geq m^2 n^2 / \left(\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N 4k(2k+m-2) \lambda_i^{1-1/k} \right) \quad (1.4)$$

Remark 1 Under proper conditions forced on a constant matrix $A = (a_{ij})$ and using the same method as is used in this paper we can also consider the same kind of problem

$$\begin{cases} \Delta (\Delta) A \Delta (\Delta) u^x = u^x, & x \in \Omega \\ u^k = \frac{\partial u^k}{\partial n} = \dots = \frac{\partial^{2k-1} u^k}{\partial n^{2k-1}} = 0, & x \in \partial \Omega \quad k = 1, 2, \dots, N, \end{cases}$$

and find the spectrum estimates for it.

Remark 2 If $\Delta (\Delta) = \begin{pmatrix} 0 & & & & 0 \\ & \cdot & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ 0 & & & & \Delta^N \end{pmatrix}$, then it follows that the same kind of

problem for single equation is:

$$\begin{cases} (-\Delta)^N u^N = \lambda u^N, & x \in \Omega \\ u^N = \frac{\partial u^N}{\partial n} = \dots = \frac{\partial^{N-1} u^N}{\partial n^{N-1}} = 0, & x \in \partial \Omega \end{cases}$$

The spectrum estimates for this single equation are easily deduced from (1.3) and (1.4):

$$\lambda_{n+1} \leq \lambda_n + \frac{4N}{m^2 n^2} \left(\sum_{i=1}^n \lambda_i^{1/N} \right) \left(\sum_{i=1}^n (2N+m-2) \lambda_i^{1-1/N} \right)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{\lambda_i^{1/N}}{\lambda_{n+1} - \lambda_i} \geq m^2 n^2 / 4N \left(\sum_{i=1}^n (2N+m-2) \lambda_i^{1-1/N} \right)$$

When $N=1$ or 2 , we obtain the corresponding results for harmonic or biharmonic equation, and when $N=2m$, the results for polyharmonic equation with even order. All the results here for $N=1, 2, 2m$ are better than those obtained in [2]—[5].

2 Two Lemmas

Replacing u by u_i in (1.1), multiplying u_i from the left side in (1.1) and integrating by parts, we find

$$\begin{aligned} \lambda_i &= \int u_i A \Delta (\Delta) u_i^T = \sum_{k=1}^N \int (-1)^k u_i^k \Delta^k u_i^k \\ &= \sum_{k=1}^N \int |\nabla^k u_i^k|^2 \geq \int |\nabla^k u_i^k|^2, \quad k = 1, 2, \dots, N; i = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (2.1)$$

where

$$\nabla^k = \begin{cases} \Delta^{k/2}, & \text{when } k \text{ is even,} \\ \nabla(\Delta^{(k-1)/2}), & \text{when } k \text{ is odd.} \end{cases}$$

Choosing a vector function $\varphi_i (i=1, 2, \dots, n)$ such that

$$\varphi_i = x_1 u_i - \sum_{j=1}^n b_{ij} u_j \quad (2.2)$$

where $b_{ij} = \int x_1 u_i u_j^T, i, j = 1, 2, \dots, n$.

Obviously, φ_i are orthogonal to $u_j (j = 1, 2, \dots, n)$ and

$$\varphi_i^t = \frac{\partial \varphi_i^t}{\partial n} = \dots = \frac{\partial^{k-1} \varphi_i^t}{\partial n^{k-1}} = 0, \quad x \in \partial\Omega$$

here φ_i^t is the k th component of φ_i .

Thus, it holds the well-known inequality

$$\lambda_{n+1} \leq \frac{\int \varphi_i A \wedge (\Delta) \varphi_i^T}{\int |\varphi_i|^2}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2.3)$$

Denoting k th component of the column $A \wedge (\Delta) \varphi_i^T$ as c_i^k , then

$$\begin{aligned} c_i^k &= (-\Delta)^k \varphi_i^k = (-\Delta)^k (x_1 u_i^k - \sum_{j=1}^n b_{ij} u_j^k) \\ &= \lambda_i x_1 u_i^k + (-1)^k 2k \Delta^{k-1} u_{i,x_1}^k - \sum_{j=1}^n b_{ij} \lambda_j u_j^k \end{aligned}$$

Using the orthogonality of φ_i with u_j , we find

$$\int x_1 \varphi_i u_i^T = \int |\varphi_i|^2$$

Hence,

$$\begin{aligned} \int \varphi_i A \wedge (\Delta) \varphi_i^T &= \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^t c_i^t = \lambda_i \int |\varphi_i|^2 + \\ &+ 2 \sum_{k=1}^N (-1)^k k \int \varphi_i^t \Delta^{k-1} u_{i,x_1}^k \end{aligned}$$

Denoting

$$I_1 = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N (-1)^k k \int \varphi_i^t \Delta^{k-1} u_{i,x_1}^k$$

hence,

$$\sum_{i=1}^n \int \varphi_i A \wedge (\Delta) \varphi_i^T = \sum_{i=1}^n \lambda_i \int |\varphi_i|^2 + 2I_1$$

From (2.3), $\lambda_{n+1} \sum_{i=1}^n \int |\varphi_i|^2 \leq \sum_{i=1}^n \lambda_i \int |\varphi_i|^2 + 2I_1$

(2.4)

Replacing λ_i with λ_n in preceding inequality, it yields

$$(\lambda_{n+1} - \lambda_n) \left(\sum_{i=1}^n \int |\varphi_i|^2 \right) \leq 2I_1 \tag{2.5}$$

Lemma 1 Let λ_i be an eigenvalue of problem (1.1)'—(1.2)', $i=1, 2, \dots$, and u_i the corresponding vector eigenfunction, then for fixed $k, 1 \leq k \leq N$, it holds

$$\int |\nabla^l u_i^t|^2 \leq \lambda_i^{l/k} \quad l = 1, 2, \dots, k.$$

Proof. At first we prove the inequality

$$\left(\int |\nabla^l u_i^t|^2 \right)^{1/l} \leq \left(\int |\nabla^{l+1} u_i^t|^2 \right)^{\frac{1}{l+1}}, \quad l = 1, 2, \dots, k-1. \tag{2.6}$$

When $l=1$ we have

$$\begin{aligned} \int |\nabla u_i^t|^2 &= - \int u_i^t \Delta u_i^t \leq \left(\int |u_i^t|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \left(\int |\Delta u_i^t|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\ &\leq \left(\int |\Delta u_i^t|^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \text{ since } \int |u_i^t|^2 \leq 1. \end{aligned}$$

Then (2.6) holds for $l=1$. Suppose (2.6) holds when $l=m < k-2$, i. e.

$$\left(\int |\nabla^m u_i^t|^2 \right)^{1/m} \leq \left(\int |\nabla^{m+1} u_i^t|^2 \right)^{1/(m+1)}$$

then

$$\begin{aligned} \int |\nabla^{m+1} u_i^t|^2 &= - \int \nabla^m u_i^t \cdot \nabla^{m+2} u_i^t \leq \left(\int |\nabla^m u_i^t|^2 \right)^{1/2} \\ &\cdot \left(\int |\nabla^{m+2} u_i^t|^2 \right)^{1/2} \leq \left(\int |\nabla^{m+1} u_i^t|^2 \right)^{m/2(m+1)} \left(\int |\nabla^{m+2} u_i^t|^2 \right)^{1/2} \end{aligned}$$

thus,

$$\left(\int |\nabla^{m+1} u_i^t|^2 \right)^{1/(m+1)} \leq \left(\int |\nabla^{m+2} u_i^t|^2 \right)^{1/(m+2)}$$

Therefore, (2.6) holds for $l=1, 2, \dots, k-1$.

Using (2.6) repeatedly and (2.1), it follows

$$\left(\int |\nabla^l u_i^t|^2 \right)^{1/l} \leq \dots \leq \left(\int |\nabla^k u_i^t|^2 \right)^{1/k} \leq \lambda_i^{1/k}$$

then,

$$\int |\nabla^l u_i^t|^2 \leq \lambda_i^{l/k}, \quad l = 1, 2, \dots, k.$$

Lemma 2 Let $\lambda_i (i=1, 2, \dots, n)$ be eigenvalues of problem (1.1)'—(1.2)', then it holds

$$I_1 \leq \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N k(2k + m - 2) \lambda_i^{k-\frac{1}{2}}$$

Proof.

$$\begin{aligned} I_1 &= \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N (-1)^k k \int \varphi_i^t \Delta^{k-1} u_{i,x_1}^t \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N (-1)^k k \int x_1 u_i^t \Delta^{k-1} u_{i,x_1}^t - \sum_{i,j=1}^n \sum_{k=1}^N (-1)^k k b_{ij} \int u_j^t \Delta^{k-1} u_{i,x_1}^t. \end{aligned}$$

Since

$$\int u_j^t \Delta^{k-1} u_{i,x_1}^t = - \int u_i^t \Delta^{k-1} u_{j,x_1}^t, \text{ and } b_{ij} = b_{ji}, \quad i, j = 1, 2, \dots, n$$

thus

$$\sum_{i,j=1}^n \sum_{k=1}^N (-1)^k k b_{ij} \int u_j^t \Delta^{k-1} u_{i,x_1}^t = 0$$

therefore,

$$I_1 = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N (-1)^k \int x_1 u_i^t \Delta^{k-1} u_{i,x_1}^t \quad (2.7)$$

We calculate the integration as follows

$$\begin{aligned} (-1)^k \int x_1 u_i^t \Delta^{k-1} u_{i,x_1}^t &= (-1)^{k-1} \int x_1 u_i^t \Delta^{k-1} u_{i,x_1}^t + \\ &+ 2(k-1)(-1)^{k-2} \int u_{i,x_1}^t \Delta^{k-2} u_{i,x_1}^t + (-1)^{k-1} \int u_i^t \Delta^{k-1} u_i^t \end{aligned}$$

thus,

$$\begin{aligned} \int x_1 u_i^t \Delta^{k-1} u_{i,x_1}^t &= (-1)^{k-2} (k-1) \int u_{i,x_1}^t \Delta^{k-2} u_{i,x_1}^t + (-1)^{k-1} \frac{1}{2} \int u_i^t \Delta^{k-1} u_i^t \\ &= (k-1) \int |\nabla^{k-2} u_{i,x_1}^t|^2 + \frac{1}{2} \int |\nabla^{k-1} u_i^t|^2 \end{aligned}$$

Therefore,

$$I_1 = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N k(k-1) \int |\nabla^{k-2} u_{i,x_1}^t|^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N k \int |\nabla^{k-1} u_i^t|^2 \quad (2.8)$$

Not losing generality, we suppose that

$$\int (\Delta^p u_{i,x_1}^t)^2 \leq \frac{1}{m} \int |\nabla (\Delta^p u_i^t)|^2 \quad (2.9)$$

here p is any positive integer. Now, we estimate I_1 .

When k is even,

$$\int |\nabla^{k-2} u_{i,x_1}^t|^2 = \int (\Delta^{\frac{k-2}{2}} u_{i,x_1}^t)^2 \leq \frac{1}{m} \int |\nabla (\Delta^{\frac{k-2}{2}} u_i^t)|^2 = \frac{1}{m} \int |\nabla^{k-1} u_i^t|^2$$

Using lemma 1, it follows

$$\int |\nabla^{k-2} u_{i,x_1}^t|^2 \leq \frac{1}{m} \int |\nabla^{k-1} u_i^t|^2 \leq \frac{1}{m} \lambda_i^{k-1/k}$$

When k is odd,

$$\begin{aligned} \int |\nabla^{k-2} u_{i,x_1}^t|^2 &= \int |\nabla (\Delta^{(k-3)/2} u_{i,x_1}^t)|^2 = \int (-\Delta^{(k-1)/2} u_{i,x_1}^t) (\Delta^{(k-3)/2} u_{i,x_1}^t) \\ &\leq \left(\int (\Delta^{(k-1)/2} u_{i,x_1}^t)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \left(\int (\Delta^{(k-3)/2} u_{i,x_1}^t)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\ &\leq \frac{1}{m} \left(\int |\nabla (\Delta^{(k-1)/2} u_i^t)|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \left(\int |\nabla (\Delta^{(k-3)/2} u_i^t)|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{m} \left(\int |\nabla^k u_i^t|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \left(\int |\nabla^{k-2} u_i^t|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Using lemma 1, it yields

$$\int |\nabla^{k-2} u_{i,x_1}^t|^2 \leq \frac{1}{m} \lambda_i^{1/2} \cdot \lambda_i^{(k-2)/2k} = \frac{1}{m} \lambda_i^{k-1/k}$$

Therefore, for any positive integer k we have

$$\begin{aligned} I_1 &= \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N k(k-1) \int |\nabla^{k-2} u_{i,x_1}^f|^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N k \int |\nabla^{k-1} u_i^f|^2 \\ &\leq \frac{1}{m} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N k(k-1) \lambda_i^{k-1/k} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N k \lambda_i^{k-1/k} \\ &= \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N k(2k+m-2) \lambda_i^{k-1/k} \end{aligned}$$

This completes the proof.

3 Proof of Theorem

By (2.2), we have

$$\sum_{i=1}^n \int \varphi_i u_{i,x_1}^f = \sum_{i=1}^n \int x_1 u_i u_{i,x_1}^f - \sum_{i,j=1}^n b_{ij} \int u_j u_{i,x_1}^f \tag{3.1}$$

Obviously,

$$\int x_1 u_i u_{i,x_1}^f = -\frac{1}{2}, \quad \int u_j u_{i,x_1}^f = -\int u_i u_{j,x_1}^f$$

then

$$\sum_{i=1}^n \int \varphi_i u_{i,x_1}^f = -\frac{n}{2}$$

Using Cauchy inequality and (2.9), we have

$$\begin{aligned} \frac{n^2}{4} &\leq \left(\sum_{i=1}^n \int |\varphi_i|^2 \right) \left(\sum_{i=1}^n \int |u_{i,x_1}^f|^2 \right) \\ &\leq \frac{1}{m} \left(\sum_{i=1}^n \int |\varphi_i|^2 \right) \left(\sum_{i=1}^n \int |\nabla u_i|^2 \right) \end{aligned} \tag{3.3}$$

Lemma 1 means that

$$\int |\nabla u_i^f|^2 \leq \lambda_i^{1/k}$$

Thus,

$$\int |\nabla u_i|^2 = \sum_{i=1}^N \int |\nabla u_i^f|^2 \leq \sum_{i=1}^N \lambda_i^{1/k} \tag{3.4}$$

Substituting (3.4) into (3.3) it yields

$$\frac{mn^2}{4} \leq \left(\sum_{i=1}^n \int |\varphi_i|^2 \right) \left(\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \lambda_i^{1/k} \right)$$

Which goes into (2.5) then using lemma 2 we obtain

$$\lambda_{n+1} \leq \lambda_n + \frac{4}{m^2 n^2} \left(\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \lambda_i^{1/k} \right) \left(\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N k(2k+m-2) \lambda_i^{k-1/k} \right)$$

Next, to prove (1.4) we find from (2.4)

$$\lambda_{n+1} \left(\sum_{i=1}^n \int |\varphi_i|^2 \right) \leq \beta \left(\sum_{i=1}^n \int |\varphi_i|^2 \right) + \sum_{i=1}^n (\lambda_i - \beta) \int |\varphi_i|^2 + 2I_1 \tag{3.5}$$

here $\beta > \lambda_n$. Using Cauchy and Hölder inequalities, from (3.2) it yields

$$\frac{n}{2} \leq \frac{\delta}{2} \sum_{i=1}^n (\beta - \lambda_i) \int |\varphi_i|^2 + \frac{1}{2\delta} \sum_{i=1}^n (\beta - \lambda_i)^{-1} \int |u_{i,x_1}|^2 \quad (3.6)$$

where β is a positive number.

Let

$$\varphi_{ik} = x_i u_i - \sum_{j=1}^n b_{ij} u_j, \quad k = 1, 2, \dots, m$$

then-using the method used in section 2 we can obtain the same kind of inequalities as (3.5) and (3.6) respectively:

$$\begin{aligned} (\lambda_{n+1} - \beta) \left(\sum_{i=1}^n \int |\varphi_{ik}|^2 \right) &\leq \sum_{i=1}^n (\lambda_i - \beta) \int |\varphi_{ik}|^2 + 2I_1 \\ n &\leq \delta \sum_{i=1}^n (\beta - \lambda_i) \int |\varphi_{ik}|^2 + \delta^{-1} \sum_{i=1}^n (\beta - \lambda_i)^{-1} \int |u_{i,x_1}|^2 \end{aligned}$$

Denoting

$$S = \sum_{k=1}^m \sum_{i=1}^n \int |\varphi_{ik}|^2, \quad T = \sum_{k=1}^m \sum_{i=1}^n (\beta - \lambda_i) \int |\varphi_{ik}|^2$$

then

$$\begin{aligned} (\lambda_{n+1} - \beta)S + T &\leq 2mI_1 \quad (3.7) \\ mn &\leq \delta T + \delta^{-1} \sum_{i=1}^n (\beta - \lambda_i)^{-1} \int |\nabla u_i|^2 \end{aligned}$$

Combining this with (3.4) it yields

$$mn \leq \delta T + \delta^{-1} \left(\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{\lambda_i^{1/k}}{\beta - \lambda_i} \right) \quad (3.8)$$

When

$$\delta = T^{-\frac{1}{2}} \left(\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{\lambda_i^{1/k}}{\beta - \lambda_i} \right)^{1/2}$$

the right hand side of (3.8) assumes its minimum, thus

$$T \geq \frac{m^2 n^2}{4} \left(\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{\lambda_i^{1/k}}{\beta - \lambda_i} \right)^{-1}$$

which going into (3.7) and using lemma 2, we find

$$(\lambda_{n+1} - \beta)S \leq \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N k(2k + m - 2) \lambda_i^{1/k} - \frac{m^2 n^2}{4} \left(\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{\lambda_i^{1/k}}{\beta - \lambda_i} \right)^{-1} \quad (3.9)$$

Let $f(\beta) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{\lambda_i^{1/k}}{\beta - \lambda_i}$, we find $f(\beta)$ is a monotone decreasing function in (λ_n, ∞) and its value region is $(0, \infty)$. Therefore, there exists such a value of β that the equality

$$\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{\lambda_i^{1/k}}{\beta - \lambda_i} = \frac{m^2 n^2}{4 \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N k(2k + m - 2) \lambda_i^{1/k}} \quad (3.10)$$

holds. Thus, from (3.9) we know that for this value of β , it must hold $\beta \geq \lambda_{n+1}$. Replacing β by λ_{n+1} in (3.10), then (1.4) follows.

References

- [1] Protter M H, *SIAM Review*, 29(1987), 185—197.
 [2] Hile G N Protter M H, *Indiana Univ. Math. J.*, 29(1980), 523—538.
 [3] Hile G N, Yeh R Z, *Pacific J. of Math.*, 112(1984), 115—134.
 [4] Chen Zuchi, *Acta Math. Appl. Sinica*, 3(1987), 50—57.
 [5] Chen Zuchi, *Applicable Analysis, An International J.*, 27(1988), 289—314.

多调和算子组的谱估计

陈祖墀

(数学系)

摘 要

设 Ω 是 R^m ($m \geq 2$) 中一个有界区域, 考虑多调和算子组的特征值问题

$$A \wedge (\Delta) u^T = \lambda u^T, \quad x \in \Omega$$

$$u^k = \frac{\partial u^k}{\partial n} = \dots = \frac{\partial^{k-1} u^k}{\partial n^{k-1}} = 0, \quad x \in \partial\Omega, k = 1, 2, \dots, N$$

其中, $u = (u^1, u^2, \dots, u^N)$,

$$A = \begin{bmatrix} -1 & & & & & \\ & 1 & & & & \\ & & \ddots & & & \\ & & & (-1)^k & & \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & (-1)^N \end{bmatrix}, \quad \wedge (\Delta) = \begin{bmatrix} \Delta & & & & & \\ & \Delta^2 & & & & \\ & & \ddots & & & \\ & & & \ddots & & \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & \Delta^N \end{bmatrix}$$

n 是 $\partial\Omega$ 的单位外法向量。

将特征值按增加的顺序排列为 $0 < \lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_n \leq \dots$

则成立如下不等式

$$\lambda_{n+1} \leq \lambda_n + \frac{4}{m^2 n^2} \left(\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \lambda_i^{1/k} \right) \left(\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N k(2k+m-2) \lambda_i^{1-1/k} \right)$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{\lambda_i^{1/k}}{\lambda_{n+1} - \lambda_i} \geq m^2 n^2 / \left(\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N 4k(2k+m-2) \lambda_i^{1-1/k} \right)$$

关键词: 多调和算子组, 特征值, 离散谱。

中国法分类号: O175.25

AMS: 35P15

碘离子对 T 颗粒乳剂微晶几何性质影响的研究

汪传宝 岳军 阎天堂
(中国科学技术大学)

彭必先

(中国科学院感光所)

摘 要

系统地研究了乳剂制备过程中总碘量、碘溴化钾溶液中碘浓度及向反应体系中引入碘液的时间对于 T 颗粒碘溴化银乳剂微晶的几何性质(形态比、颗粒大小分布及颗粒几何形状)的影响。同时报道了一种新型中间凹下碘溴化银 T 颗粒的制备。

关键词: T 颗粒、碘离子、几何性质。

中图法分类号: O644.16

1 前言

对于卤化银感光体系而言,使高感光度与良好的影象质量完美结合一直是人们追求的目标,并为此作出了不懈的努力。八十年代初期间世的 T 颗粒(tabular-grain)乳剂,标志着为实现这一目标进行的研究取得了突破性进展。

T 颗粒是由卤化银(111)面孪生而形成的一种平板状颗粒。由于它所具有的优良感光性能引入注目,因此近年来围绕着 T 颗粒的生成、性质、应用及改进等方面的研究十分活跃。我们也已陆续报道了这方面的研究成果^[1-3]。

鉴于 T 颗粒特殊的生长机理,要得到单分散 T 颗粒乳剂是不可能的。制备乳剂时的各种反应条件变化,都会使所制得的 T 颗粒几何性质(指形态比、颗粒大小分布及颗粒几何形状)不一样。其中碘存在的影响是一个值得注意的因素。笹井明指出:在晶体成核阶段引入大于 2.0%mol 碘时,最终将生成非 T 颗粒;生长阶段引入的碘量增加时,T 颗粒的平均直径减

小^[4]。作者在文献[5]中报道过:在碘含量低于 5.0%mol 范围内,碘量变化明显地影响了 T 颗粒中六边形与三角形的比例分布,并指出相应的光吸收能量也发生变化。上述研究限于较低碘含量范围,未涉及碘在颗粒中分布的影响。

乳剂颗粒的光吸收作用、复合及潜影分散是影响感光度的三个主要因素,获得大的表面积则有利于改善光吸收效果(特别是在有染料存在时)^[6]。按照这种分析,可以认为 T 颗粒几何性质的差异,最终将不同程度的反映在乳剂感光性能的变化上。因此研究 T 颗粒制备过程中,碘的存在对于 T 颗粒几何性质的影响,寻求获得较大表面积和较高形态比 T 颗粒的形成条件,对于 T 颗粒的应用开发有一定的价值。

本文在一个相当宽的碘量范围内(从 0 到 25.0%mol 碘)研究了碘含量变化对 T 颗粒几何性质的影响。同时利用控制碘溴化钾溶液中碘浓度及其引入反应体系的时间,实现了碘在 T 颗粒中的不同分布,进而研究了具有不同碘分布的 T 颗粒的几何性质变化。文中还报道了一种新型中间凹下 T 颗粒的制备。

2 实验

2.1 T 颗粒乳剂制备

在严格控制反应系统的 pBr、pH 值情况下,利用平衡双注法,于 60℃,制备了 T-1、T-2 和 T-3 三个系列的碘溴化银 T 颗粒乳剂^[7]。各系列特点如下:

T-1 系列 维持相同总碘量(10.0%mol I⁻)和(KBr-KI)溶液中碘浓度(27.5%mol I⁻)条件下,改变含碘液(KBr-KI 溶液)注入时间(依次推迟),从而得到该系列碘分布由中间趋向边沿的三种 T 颗粒乳剂。

T-2 系列 从同一时刻开始,向反应体系中引入不同碘浓度的(KBr-KI)溶液(从 11.0%到 36.7%mol I⁻),且注入持续时间不同(依次缩短),以维持各乳剂具有相同的总碘量(10.0%mol I⁻),由此而得到该系列五个不同碘分布的 T 颗粒乳剂。X 射线衍射资料业已证实,从 T-2-1 到 T-2-5 乳剂,其碘越来越浓集在 T 颗粒的中间带^[8]。

T-3 系列 向反应体系引入(KBr-KI)溶液的时刻及持续时间不变,只是等间隔的增大总碘量,从而制得该系列六个不同总碘含量(从 0 到 25.0%mol I⁻)的 T 颗粒乳剂。

2.2 T 颗粒几何性质研究

采用 H-800 型透射扫描电子显微镜观察所制备的 T 颗粒,并摄下足够数量颗粒的照片。由于电镜样品经过喷碳处理,故从其投影可算出 T 颗粒厚度。

量取电镜照片上足够数目的 T 颗粒尺寸和厚度(一般认为厚度 $\geq 0.3\mu\text{m}$ 的颗粒为非 T 颗粒),从而得出统计结果。

2.3 T 颗粒微区成分分析

用透射电镜与 X 射线能谱仪结合的方法(STEM-EDS),分析 T 颗粒的微小区域成分^[8]。

3 实验结果

3.1 T 颗粒的形态比(aspect ratio)

T 颗粒的形态比为 T 颗粒统计平均直径(\bar{d})与统计平均厚度(\bar{h})之比值,表征 T 颗粒的基本参数。表 1 列出了三个系列 T 颗粒乳剂微晶的形态比以及 T 颗粒所占颗粒总投影面积的百

分率。

表 1 三个系列 T 颗粒形态比及占总投影面积的百分率

乳 剂 号	T 颗粒所占百分比(%)	形态比(\bar{d}/\bar{h})
T-1-1	80.2	7.3
2	91.1	8.5
3	97.5	15.0
T-2-1	96.1	11.4
2	93.5	11.4
3	83.7	9.0
4	80.2	7.3
5	76.3	6.4
T-3-1	94.3	14.5
2	87.6	12.5
3	91.8	12.0
4	83.4	8.8
5	76.1	7.4
6	55.6	4.0

3.2 T 颗粒大小分布

T 颗粒大小以其“直径”来表征,所谓 T 颗粒直径,定义为:与颗粒具有相同面积的圆的直径。在表 2 中列出了 T 颗粒 \bar{d} 以及在颗粒总数中所占比率最高的 T 颗粒直径(d_m)的统计结果。该两组数据可反映 T 颗粒大小分布趋势。

表 2 三个系列 T 颗粒 \bar{d} 与 d_m

乳 剂 号	$\bar{d}(\mu\text{m})$	$d_m(\mu\text{m})$
T-1-1	1.1	1.1-1.5
2	1.1	1.1-1.5
3	1.4	1.6-2.0
T-2-1	1.3	1.1-1.5
2	1.4	1.6-2.0
3	1.2	1.1-1.5
4	1.1	1.1-1.5
5	1.0	1.1-1.5
T-3-1	0.9	0.6-1.0
2	1.3	0.6-1.0
3	1.4	1.1-1.5
4	1.2	0.6-1.0
5	1.1	0.6-1.0
6	0.9	0.6-1.0

3.3 T 颗粒的几何形状

所制备的 T 颗粒,其几何形状基本呈三角形与六边形(包括切角三角形),其所占比例随制备条件而异,统计结果列于表 3.

表 3 三个系列 T 颗粒几何形状分布的统计结果

乳 剂 号	颗粒总数	其中 A_T %	基中 H_T %
T-1-1	800	22.0	39.6
2	800	22.4	42.2
3	800	41.9	46.2
T-2-1	800	5.1	77.2
2	800	6.8	79.0
3	800	18.6	67.0
4	800	22.0	39.6
5	800	25.0	32.1
T-3-1	800	43.8	42.1
2	800	22.4	59.5
3	800	11.5	66.5
4	800	10.6	63.8
5	800	10.7	59.4
6	800	11.1	45.1

A_T 三角形 T 颗粒, H_T 六边形 T 颗粒

3.4 中心部位减薄的 T 颗粒

当乳化温度较高时(80℃),按 T-2-1 条件制备的 T 颗粒中,约有 60% 其中心部分厚度较外围厚度明显减薄,形成了如图 1 示意的中间凹下 T 颗粒. STEM-EDS 微区成分分析表明:中心部位为纯 AgBr (图 1 中 A 点),外围部位为 AgBr(I) (图 1 中 B 点) (见表 4).

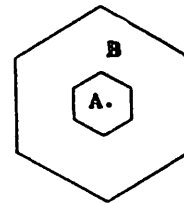


图 1 中间小六边形厚度比外围部分厚度薄的 T 颗粒示意图

表 4 单个 T 颗粒的微区成分

元 素	A	B
Br(L)	100.000	89.548
I(L)	0.000	10.452

4 讨论

(1) 实验表明: T 颗粒的形态比及其占颗粒总投影面积的百分率均随着总碘量、

(KBr-KI)溶液中碘浓度的增加而减小,但随着向乳化体系中引入碘的时刻推迟而增大. 一般认为,碘含量增大,T颗粒有加厚的趋势^[4]. 我们观察到,当T颗粒中总碘含量从0增大到25.0%mol时,其厚度增大1.2倍. 如果保持总碘量不变,但使碘离子越来越浓集于T颗粒的中间带(如T-2系列从1号到5号乳剂),同样也观察到T颗粒逐渐加厚的现象(5号T颗粒厚度为1号的1.7倍). 这是导致形态比减小的主要原因,最终也使T颗粒生成比例降低. 但随着碘向边缘分布的趋势加大,则同时引起T颗粒平均直径加大(T-1-3的 \bar{d} 为T-1-1的1.3倍)和厚度减薄(T-1-3的 \bar{h} 为T-1-1的63%),结果使形态比增大. 由此可见:T颗粒的形成不仅受加入碘量的影响,而且也与碘分布有关. 一般认为T颗粒形态比高,有利于吸附更多的光谱增感染料^[9],但同时也降低了化学敏化效果,故应根据实际需要来控制T颗粒生成条件,以达到合适的形态比.

(2) T颗粒表面大小对于染料吸附情况下的光吸收有直接的关系^[5]. T颗粒直径这一参数实际上反映了T颗粒表面大小. 表2中的数据表明;当总碘含量保持10.0%mol I⁻(T-3-3)和(KBr-KI)溶液中碘浓度为13.7%mol I⁻(T-2-2)时,T颗粒 \bar{d} 最大. 此时颗粒大小分布移向直径较大部分(这从表中所列 d_n 值增大可以看出),即有较多大直径颗粒存在,使 \bar{d} 增大. 电镜观察此时的颗粒,明显可见这些大直径颗粒主要为六边形和切角三角形. 从表3中的数据可见,此时六边形T颗粒所占比例达70%-80%. 我们将三个系列T颗粒的平均尺度及六边形所占比例随T颗粒中碘含量及其分布的变化曲线绘出,如图2所示. 从图中所示的曲线可以得到两点很有意思的启发:

(i) T颗粒平均尺度与六边形所占比例呈现十分相似的变化趋势,这意味着颗粒大小与其几何形状之间存在相关性,如果在实验中控制T颗粒形成条件,使之有利于双孪晶化,而主要成长为六边形,则可望得到较大的表面积.

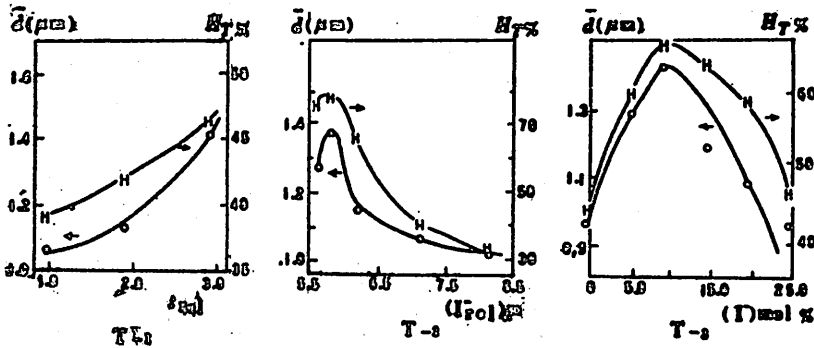


图 2 T颗粒 \bar{d} 和 $H_T\%$ 随T颗粒中碘量及分布变化曲线

(ii) T颗粒的大小及其形状受到颗粒中碘含量及其分布的双重影响. 特别是T颗粒几何形状的变化令人感兴趣.

六边形T颗粒基本上是一种含两个孪生晶面的双孪晶,而具有三个孪晶面的则自然倾向于形成三角形T颗粒^[10]. 这提示出T颗粒投影几何形状与主晶面孪生状态密切相关. 碘离子作为一种有效的晶形调变剂,能促使AgBr(111)面作为主晶面完全显露出来,而(111)面乃是基本的孪生晶面,因此碘离子的存在有利于孪晶的形成. 本文的实验结果表明:当控制加入碘量在10.0%mol I⁻, (KBr-KI)溶液中碘浓度为13.7%mol I⁻时,最有利于双孪晶化,而使六

形成为 T 颗粒主要投影形状。继续增高碘量,则既不利于双重孪晶生成,也不利于三重孪晶生成,而使整个 T 颗粒(包括六边形与三角形)比率下降,但若维持总碘量不变,控制碘液加入,使碘越来越浓集于一个窄的中间带里,则显然十分不利于双孪晶的生成,而有利于三重或更多重孪晶的生成,结果六边形 T 颗粒比例迅速降低,三角形 T 颗粒增多,而 T 颗粒总数所占比例也下降,也就是说有相当多的颗粒成长为非 T 颗粒了。我们观察到 T-2-4 和 T-2-5 颗粒厚度较 T-2-3 加大也证实了此点^[7]。如果推迟碘液注入时间,也就是说使碘逐渐趋向于颗粒外缘部分,则此时六边形或三角形 T 颗粒以不同的比率而均增多,一如表 2 数据及图 2 所示。从这些结果可以看出在 T 颗粒形成过程中,其几何形状的变化,不仅与总的碘含量有关,更与颗粒中碘的分布状况(通过选择碘液浓度及加入时间来控制)有关。因此,合理地调节碘含量,(KBr-KI)溶液中碘浓度,以及碘液引入反应体系的时间三因素,使碘适当集中在 T 颗粒中间部分,则有可能使双(偶)孪晶的六边形 T 颗粒成为主要的几何形状。

在碘含量 0~5.0%mol I⁻ 范围内,T 颗粒乳剂微晶光吸收能量与其中六边形比例呈正相关性^[6]。现在我们又更在更广一些的范围(0~10.0%mol I⁻)观察到了二者之间同样存在正相关性^[3]。这提示出 T 颗粒的几何形状可能是影响乳剂光吸收的因素之一。因此对于 T 颗粒制备时颗粒几何形状的控制应予以适当的注意。

(3) STEM-EDS 分析结果表明(表 4)中间凹下型 T 颗粒,其中央较薄部分为纯 AgBr,外围部分则为 AgBr(I),总碘含量为 10.0%mol I⁻。若将乳化温度降低为 60℃,则加的碘量无论减少(至 5.0%mol I⁻)或增加(至 25.0%mol I⁻),所得到的 T 颗粒均未观察到中间减薄的现象。分别于 60℃和 80℃乳化制备的纯 AgBr T 颗粒中也未发现这种现象^[7]。

中间凹下 T 颗粒的形成,可能与 AgBr-AgI 溶解扩散程度不同有关。众所周知,AgBr 较 AgI 溶解度约高 10⁴ 倍。乳化开始形成的纯 AgBr 核,在颗粒继续生长过程中,将会经历溶解—扩散—再沉积的过程。当乳化温度由 60℃升高为 80℃时,AgBr 溶解度大约增加 5 倍^[11],这促进了中心部分 AgBr 的溶解—扩散,它们可能重新沉积在外围的 AgBr(I)区域,成为混晶的一部分。由于 AgBr(I)混晶的形成是一种吸热反应过程^[11],故从热力学上讲,较高温度是有利于扩散离子沉积而形成混晶的。这就有可能使本来无明显可见厚度差的 AgBr-AgBr(I)带之间产生差异,即中心部位 AgBr 减薄,而外围部位 AgBr(I)加厚,构成了此种中间凹下的 AgBr(I)T 颗粒。这是一种未曾见诸报道的 T 颗粒,对其成因、结构及性能值得做进一步研究。

5 结论

T 颗粒的形态比、大小分布及几何形状与制备时加入的碘量以及控制碘在颗粒中的分布状况相关。采用高碘量制备乳剂,提高(KBr-KI)溶液中碘浓度和将该碘液较早引入反应体系以使碘浓集在颗粒中一个窄的中间带,均不利于高形态比 T 颗粒的形成。选择总碘量为 10.0%mol I⁻,(KBr-KI)溶液中碘浓度为 13.7%mol I⁻且推迟碘引入时间,可获得形态比高、平均直径最大,且主要为六边形形状的 T 颗粒。在此范围内,光吸收能量与六边形 T 颗粒百分率之间呈正相关性。

如 T 颗粒制备温度高达 80℃,将得到一种中间凹下的 AgBr(I)T 颗粒,其中心部分为纯 AgBr,且其厚度较外围 AgBr(I)部分明显减薄。这可能与 T 颗粒生长过程中,中心部分的溶

解、扩散、再沉积有关,有待进一步研究.

参 考 文 献

- [1] Wang C B(汪传宝)、Yue J(岳军)、Yan T T(阎天堂)、Peng B X(彭必先), *Chem. Phys. Lett.*, 165(1990),19.
- [2] 汪传宝、岳军、阎天堂、彭必先,中国科技大学研究生院学报(北京),4(1990),24
- [3] Yue J(岳军)、Yan T T(阎天堂)、Wang C B(汪传宝)、Peng B X(彭必先), *The Advancement of Imaging Science and Technology, ICPS'90, Beijing, International Academic Publishers, 1990, 48.*
- [4] 笹井 明,日本写真学会会誌,47(1987),255.
- [5] 张引、阎天堂、岳军,全国银盐照相乳剂学术会议论文集(北京),1986,81.
- [6] Tani T, *J. Imaging Sci*,29(1985),93.
- [7] 汪传宝,平板状 AgBr(I)乳剂的制备、结构与性能的研究,中国科学技术大学硕士学位论文,1987.
- [8] 徐永恩、程虎民、汪裕苹,感光科学与光化学,1(1985),22.
- [9] Solberg U S, *Pat. 4, 433, 048, 1984.*
- [10] Joe E. Maskasky, *U. S. Pat. 4, 684, 607, 1987.*
- [11] 岳军,卤化银固体化学,中国科学技术大学讲义,1985,24-30.

The Influence of Iodide Ions on the Geometric Properties of T-Grain Emulsion Microcrystals

Wang Chuanbao Yue Jun Yan Tiantang

(*University of Science and Technology of China*)

Peng Bi xian

(*Institute of Photographic Chemistry, Academic Sinica*)

Abstract

The influence on the aspect ratios, shapes and size distribution of T-grain is studied of the total iodide content, iodide concentration in a solution of potassium iodobromide, and the time to add iodide to the precipitation vessel when preparing T-grain silver iodobromide emulsion microcrystals. A novel AgBr(I) T-grain with middle-caved surface is prepared and reported.

Key words: T-grain, iodide ion, geometric properties.

对偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸的 合成及分析性能的研究

朱玉瑞 江万权 滕恩江 魏复盛

(中国科学技术大学)

(中国环境监测总站)

摘 要

叙述了一种新的有机显色剂——对偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸的合成、理化性质及分析特性,并给出了试剂的光谱性质及与过渡金属离子反应的最佳条件. 在 Triton X-100 存在下,四硼酸钠介质中,试剂与 Cd(Ⅰ),Hg(Ⅰ),Ni(Ⅰ)和 Cu(Ⅰ)在水相直接显色,生成高灵敏度的有色络合物,摩尔吸光系数分别高达: Cd(Ⅰ)532nm, $2.2 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Hg(Ⅰ)526nm, $1.8 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Ni(Ⅰ)546nm, $2.3 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Cu(Ⅰ)540nm, $1.6 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

关键词: 对偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸,有机合成,显色剂,三氮烯,分光光度法.
中图法分类号: O652.3

1 引言

在环境分析中,常用双硫腙^[1]、PAN^[2]等方法对 Cd、Hg 等过渡金属离子进行分析. 近年来,镉试剂类试剂亦广泛地应用于水相直接测定过渡金属离子^[3,4]. 我们曾合成新镉试剂和 4,4'-二偶氮苯重氮氨基偶氮苯,用于过渡金属离子检测^[5,6]. 为探索这类试剂的反应机理,改善测定条件,提高灵敏度和选择性,我们合成了一种新的镉试剂衍生物——对偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸.

本文报告了试剂的合成及纯化方法,它的理化性质和它与 Cd、Hg、Ni、Cu 的显色反应. 在 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 介质及 Triton X-100 存在下,试剂与 Cd、Hg、Ni、Cu 形成高灵敏度、稳定的络合物,是目

前这几种离子的最灵敏的反应之一。对偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸具有合成原料简单,反应简便等特点。试剂与 Cd、Ni、Hg、Cu 可在水相直接显色,络合反应条件简单,反应速度快,稳定性好,灵敏度极高。本试剂测定 Cd、Ni 的灵敏度是 Cation 和 Cation2B 的两倍^[3,7],因此该试剂可能成为测定一些过渡金属离子的优良显色剂,在分析测试中得到推广应用。

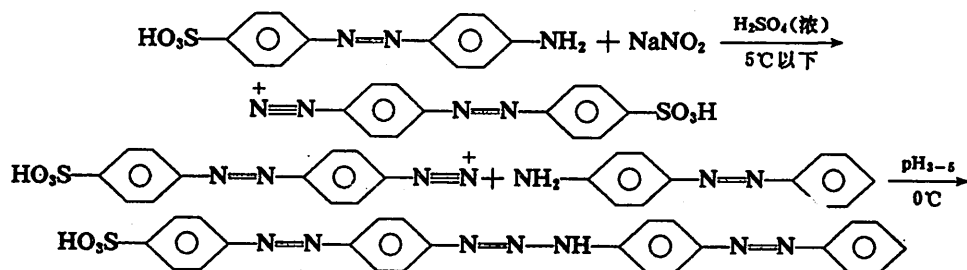
2 实验部分

2.1 仪器

SHIMADZU-UV-3000 自动记录分光光度计;PHS-2 型酸度计。

2.2 试剂合成

(1) 反应式:



(2) 步骤

称取 3.0g (0.0107mol) $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ 缓慢分批加入到 4ml 浓硫酸中,搅拌均匀,为溶液 1;将 0.70g (0.010mol) NaNO_2 慢慢加到 4ml 浓硫酸中,加热使无颗粒物存在,冷却为溶液 2。将溶液 2 加到溶液 1 中,搅拌均匀,放置 1h 以上,使重氮化完全。将 1.96g (0.010mol) $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ 研成粉末,缓慢分批加入到重氮盐中,搅拌均匀。将混合物缓慢倾入盛有 500ml 冰水的大烧杯中,用 20% Na_2CO_3 调溶液 pH 为 3-5,可见有褐色沉淀析出。加入 10g 醋酸钠,放置 2h 后过滤,得到褐色产物。

(3) 纯化

粗产品用乙醇水反复洗涤,然后将沉淀完全溶于尽量少的二甲基甲酰胺中,加水稀释重结晶,反复处理数次,最后得到较纯的黄褐色结晶。试剂熔点在 250°C 以上,250°C 时不分解。

(4) 薄层层析

硅胶 G 制板,溶剂为乙醇加少量氢氧化钠,展开剂为苯。结果:试剂为单一斑点,略有拖尾, $R_f = 0.35$ 。

(5) 元素分析结果

表 1 元素分析结果

元素名称	测定值 (%)	理论值 (%)
C	55.14	59.37
H	3.81	3.94
N	18.19	20.20
S	6.40	6.60

(6) 红外光谱

纯化试剂 KBr 压片, 所绘红外光谱图见图 1. $>N-H$ 特征振动频率为 3299.7cm^{-1} . 苯环吸收峰为 $1601.2-576.1\text{cm}^{-1}$.

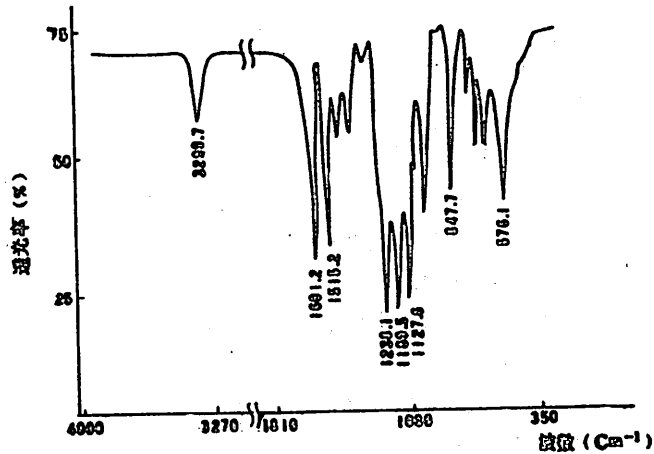


图 1 红外光谱

2.3 试剂

(1) 金属离子标准溶液

按一般方法配制, 贮存液 1.000mg/ml , 工作液 $5.0\mu\text{g/ml}$ (Hg 为 $10.0\mu\text{g/ml}$).

(2) 对偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸溶液

0.02% (W/V) DMF—水溶液. 试剂用 DMF 溶解, 加水稀释, 配制 (1+1) DMF—水溶液.

(3) 2% Triton X-100 水溶液.

(4) 缓冲溶液 配制 $5\%\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 水溶液, 用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸和 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调所需 pH 值.

2.4 一般测定步骤

在 25ml 容量瓶中, 加入适量金属离子, 相应 pH 值的缓冲溶液 2ml , 2% Triton X-100 溶液 1.0ml , 0.02% 显色剂 3.0ml , 用水稀释至刻度, 混合均匀. 在适当波长下, 用 1cm 比色皿对试剂空白测量吸光度.

3 结果与讨论

3.1 试剂理化性质

3.1.1 溶解性

试验发现: 试剂难溶于水、环己烷; 微溶于表面活性剂水溶液和丙酮、甲醇、乙醇、氯仿、苯、甲苯、四氯化碳、环己酮等有机溶剂; 易溶于二甲基甲酰胺和二甲亚砜.

3.1.2 吸收光谱

在 Triton X-100 存在下, 绘制了不同 pH 值时试剂溶液的吸收光谱, 见图 2. 图中曲线 1 为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$; 2 为 $0.003\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$; 3 为 $\text{pH}11.0(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH})$; 4 为 4×10^{-4}

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$; 5 为 $1.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$.

在弱酸性、中性及弱碱性介质中, 试剂溶液为黄色, 最大吸收峰在 440nm . $\text{pH} \geq 11.2$ 时, 试剂溶液转化为兰紫色, 最大吸收峰在 590nm . 碱性继续增大时, 试剂颜色加深, 440nm 处吸收逐渐消失, 试剂在强碱性介质中是稳定的. 在酸性介质中, 试剂不稳定, 易分解成淡红色产物, 并失去络合能力.

该试剂为二元酸 H_2R , 磺酸基上氢离子极易离解, 未测出 K_{a1} . 用分光光度法测出 $\text{PK}_{a2} = 11.40$, 故二级离解常数 $K_{a2} = 4.0 \times 10^{-12}$.

3.1.3 试剂与金属离子反应的光度特性

在四硼酸钠介质中, Triton X-100 存在下, 试剂与 $\text{Cd}(\text{I})$ 、 $\text{Hg}(\text{I})$ 、 $\text{Ni}(\text{I})$ 、 $\text{Cu}(\text{I})$ 有灵敏的显色反应, 生成红色络合物. 在此条件下, 试剂与 $\text{Co}(\text{I})$ 、 $\text{Ag}(\text{I})$ 、 $\text{Zn}(\text{I})$ 、 $\text{Pd}(\text{I})$ 有较弱的络合反应, 灵敏度较低, 无实际应用意义.

在四硼酸钠介质中, 试剂与下列离子无明显显色反应: Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Be^{2+} 、 Ba^{2+} 、 $\text{As}(\text{III})$ 、 $\text{As}(\text{V})$ 、 $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Cr}(\text{III})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Ge}(\text{I})$ 、 $\text{Fe}(\text{I})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{In}(\text{III})$ 、 $\text{Mn}(\text{I})$ 、 $\text{Se}(\text{IV})$ 、 $\text{Sn}(\text{I})$ 、 $\text{Sn}(\text{IV})$ 、 $\text{Sb}(\text{III})$ 、 $\text{Si}(\text{IV})$ 、 $\text{Mo}(\text{VI})$ 、 $\text{Pb}(\text{I})$ 、 $\text{Te}(\text{IV})$ 、 $\text{Ti}(\text{IV})$ 、 $\text{Ti}(\text{I})$ 、 $\text{Ti}(\text{III})$ 、 $\text{W}(\text{VI})$ 、 $\text{Zr}(\text{IV})$ 、 $\text{La}(\text{III})$ 、 $\text{Ho}(\text{III})$ 、 $\text{Nd}(\text{III})$ 、 $\text{Pr}(\text{III})$ 、 $\text{Yb}(\text{III})$ 、 $\text{Ce}(\text{IV})$ 、 $\text{Er}(\text{III})$ 、 $\text{Tb}(\text{III})$ 、 $\text{Sm}(\text{III})$ 、 $\text{Tm}(\text{III})$.

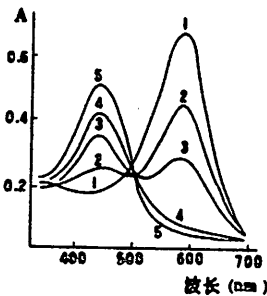


图 2 吸收光谱

$1.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 显色剂, 对水空白

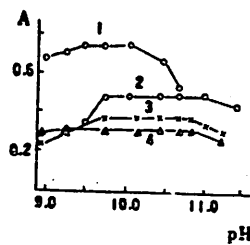


图 3 pH 值范围

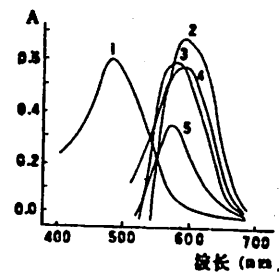


图 4 络合物的吸收光谱

本文详细研究了在四硼酸钠介质中, Triton X-100 存在下试剂与 $\text{Cd}(\text{I})$ 、 $\text{Hg}(\text{I})$ 、 $\text{Ni}(\text{I})$ 、 $\text{Cu}(\text{I})$ 的显色反应, 给出了反应条件和分光光度特性, 见表 2. 图 3 和图 4 分别给出了形成络合物的 pH 值范围和络合物的吸收光谱. 图 3 中, 线条 1 为 Ni $5 \mu\text{g}$; 2 为 Cu , $5 \mu\text{g}$; 3 为 Cd , $5 \mu\text{g}$; 4 为 Hg , $10 \mu\text{g}$. 图 4 中, 曲线 1, 显色剂, $\text{pH} 10.0$; $1.5 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对水; 2 为 Ni , $4 \mu\text{g}$; 3 为 Cu , $6 \mu\text{g}$; 4 为 Cd , $7 \mu\text{g}$; 5 为 Hg , $10 \mu\text{g}$ (2、3、4、5 均对试剂空白).

应该指出, 本试剂的合成方法简单, 不需要贵重仪器和药品. 磺酸基的存在改善了试剂的分析特性和水溶性, 但试剂在一般有机溶剂中的溶解性变差, 提纯过程较为繁杂, 要经过数十次重结晶, 才能得到较为纯净的产品. 试剂可能有部分以钠盐形式存在, 使得熔点升高, 元素分析结果与理论值不甚吻合, 寻求更有效的纯化方法仍是要解决的问题.

表2 试剂与金属离子最佳反应条件及络合物部分分光光度特性

离子	反应条件			λ_{\max} (μm)	对比度 $\Delta\lambda_{\max}$ (nm)	摩尔吸光系数 $\epsilon(10^4 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	遵守比耳 定律范围 ($\mu\text{g}/25\text{ml}$)	稳定时 间(h)
	pH值	Triton X-100 用量(ml)	显色剂 用量(ml)					
Cd	9.8-10.8	0.5-3.0	2.0-6.0	532	92	2.22 ± 0.04	0-15	48以上
Ni	9.5-10.2	0.5-2.0	3.0-6.0	546	106	2.30 ± 0.04	0-10	48以上*
Hg	9.2-10.8	0.5-4.0	2.0-6.0	526	86	1.85 ± 0.06	0-15	48以上
Cu	9.8-11.0	0.5-3.0	2.0-6.0	540	100	1.58 ± 0.04	0-12	2

* 室温下 Ni 显色需 1h 才能达最大吸光度

试剂与 Cd(Ⅰ)和 Hg(Ⅰ)可在氨性溶液中显色。利用氨的络合能力和加入适当掩蔽剂,可在不必分离时测定微量镉和汞,简化了分析过程。这一体系已应用于环境样品中镉、汞的光度分析,结果令人满意^[8,9],因此本试剂可望得到较广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] Z. 马钦科著,郑用熙等译,元素的分光光度测定,地质出版社,北京,1983:158.
- [2] Hideo A, 分析化学(日),27(1978),449.
- [3] Hsu Chung-Gin et al., *Talanta*, 27(1980), 676.
- [4] 洪水皆,吴水生,环境科学,2(1981),180.
- [5] 魏复盛、滕恩江、李前荣、沈乃葵,分析化学,13(1985),762.
- [6] 滕恩江等,4,4'-Biazobenzene diazoaminobenzene for Spectrophotometric Determination of Tl(Ⅱ) in Waste Water, *Talanta* (待发表).
- [7] 朱玉瑞等,冶金分析,5(1985),17.
- [8] 魏复盛等,干旱环境监测,4(1990),1.
- [9] 魏复盛等,环境科学研究,3(1990),7

Study of the Synthesis and the Analytical Properties of *p*-Azobenzenediazoaminoazobenzene Sulfonic Acid

Zhu Yurui Jiang Wanquan

(China University of Science And Technology)

Teng Enjiang Wei Fusheng

(China National Environmental Monitoring Center)

Abstract

The synthesis, physicochemical characteristics, and the analytical properties of the *p*-azobenzenediazoaminoazobenzene sulfonic acid as a new chromogenic reagent are reported. Spectral characters and optimum conditions of the reagent reacting with 4 transition metal ions are described. In the presence of Triton X-100 and sodium tetraborate, the reagent reacts directly with Cd (I), Ni (I), Hg (I) and Cu (I) to form highly sensitive complexes. The molar absorptivities are $2.2 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 532 nm for cadmium, $2.3 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 546 nm for nickel, $1.8 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 526 nm for mercury and $1.6 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 540 nm for copper.

Key words: *p*-Azobenzenediazoaminoazobenzene sulfonic acid, organic synthesis, chromogenic reagent; triazene, spectrophotometry.

丙烯腈-甲基丙烯酸多乙氧基甲酯 共聚物的合成及性能研究

汪月生 杜定准 胡月青

(材料科学与工程系)

摘 要

用溶液聚合方法合成了一系列单体配比不同的丙烯腈-甲基丙烯酸八乙氧基甲酯(简称MAMG)的共聚物。对共聚物进行了表征,并测定了吸湿率和上色率。实验结果表明,吸湿率和上色率随共聚物中第二单体MAMG含量的增加而升高,而共聚物的 T_g 随组成中MAMG含量的增加而降低。

关键词: 丙烯腈, 聚丙烯腈, 甲基丙烯酸多乙氧基酯, 共聚物。

中图法分类号: O631.3

1 前言

聚丙烯腈作为纤维有许多优点,如质轻、强度高、耐洗涤、手感和保暖性好等。但由于聚丙烯腈是一种疏水性纤维,与天然纤维(如棉、羊毛)相比有许多不足之处,如吸湿性差、染色性不好、易产生静电等。为改善其性能,可采用化学、物理或二者兼而有之的方法。

本实验是想寻找一种既能改善腈纶的吸湿性,又能改善其它性质(如柔性、抗静电性、染色性)的共聚单体。由于甲基两烯酸八乙氧基甲酯(MAMG)具有亲水的柔性链结构,可以改善腈纶的柔性和吸湿性,同时MAMG具有多个极性氧原子,可以改善染色性,并且共聚物吸湿后可以使聚合物电阻减小,加速静电荷的逸散,因而还可以改善腈纶的抗静电性。

2 实验

2.1 试剂

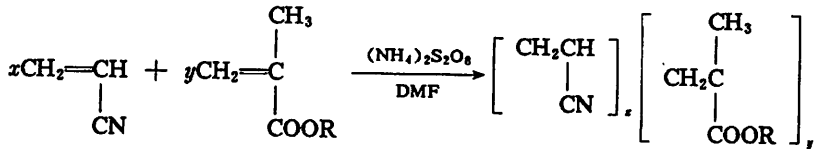
丙烯腈(AN), CP, 上海试剂三厂产品; 甲基丙烯酸八乙氧基甲酯(MAMG), 美国 Poly-

science 公司产品, 商品名 Glyme; 引发剂为过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, AR, 上海桃浦化工厂产品; 溶剂用 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), AR, 上海试剂一厂产品.

所用试剂, 除 MAMG 外, 使用前均经过常规纯化处理.

2.2 共聚物的合成与纯化

聚合反应按下式进行^[1,2]:



其中, R 代表 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{CH}_3$, $x=95\sim 100$, $y=5\sim 0$.

在 50 或 100ml 圆底烧瓶中, 加入一定量的 AN 与 MAMG 进行溶液聚合. 单体浓度为 0.1~0.2M. 引发剂用量为单体重量的 2% 左右. 抽空、充氮三次, 在 50°C 或 60°C 浴温下反应 24h~48h. 用甲醇或蒸馏水沉淀、洗涤. 再经丙酮抽提或反复溶解沉淀多次, 纯化得到共聚物.

2.3 聚合物表征

聚合物用 PE-577 红外分光光度计测得红外光谱; 用 VARIAN XL-200 核磁共振谱仪测得 ¹H NMR 谱, 200MHz, 氘代二甲亚砜为溶剂, TMS 为内参考; 元素分析在 240-C 元素分析仪上进行; 用 DSC-2 示差扫描量热仪测得 T_g ; 用粘度法测定分子量.

2.4 吸湿性实验

将聚合物包于钢丝网中, 在真空烘箱中烘至恒重. 然后置于 25°C、相对湿度 65% 环境中吸湿 48h, 根据吸湿前、后的聚合物重量 W_0 、 W , 吸湿率 A 可以表示为

$$A = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100\%$$

2.5 染色性实验^[3]

用分散兰 BLE/C ($\lambda_{\text{max}}=550\text{nm}$) 染料进行染色实验. 染色条件为染液浓度 0.4g/l, 聚合物重 200mg, 溶比 1:50, 常压, 90°C, 染色 30min, 洗涤聚合物, 收洗液至染色残液. 用 UV/VIS 分光光度计在 λ_{max} 处测定聚合物染色前、后的染液的吸光度, 经计算机处理得到原液和残液的染料浓度 C_0 、 C_i , 根据原液和残液的体积 V_0 和 V_i , 可计算上色率 F

$$F(\%) = \frac{C_0V_0 - C_iV_i}{C_0V_0} \times 100$$

3 结果与讨论

3.1 单体及共聚物的红外光谱 (IR) 分析

图 1 是第二单体 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{CH}_3$ 的 IR 谱图. 图中可以清楚地看到碳键、酯基和醚键的特征谱带: $\gamma_{\text{C}=\text{C}}$ 1640 cm^{-1} , $\gamma_{\text{C}=\text{O}}$ 1718 cm^{-1} , $\gamma_{\text{as.c-o-c}}$ 1180-1100 cm^{-1} 及 $\delta_{\text{c-o-c}}$ 850 cm^{-1} 和 945 cm^{-1} . 酯羰基由于受 C=C 共轭的影响, 吸收在低波数位置. 单体中八个乙氧基的醚键大大加强了 C—O—C 伸缩振动谱带的强度. 图 2 示出了第一单体丙烯腈均聚物和它与不同摩尔比的 MAMG 的共聚物的 IR 谱. 图 2 中, a—聚丙烯腈, b—MAMG 含量为

1.65mol% 的共聚物, c-MAMG 含量为 4.23mol% 的共聚物. 聚丙烯腈谱中可以看到腈基 ($C\equiv N$) 的伸缩振动谱带 (2250cm^{-1}) 及饱和 CH_2 的不对称变形振动 (1457cm^{-1}). 在共聚物

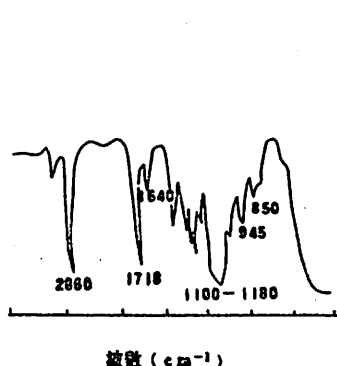


图 1 单体 MAMG 的 IR 谱

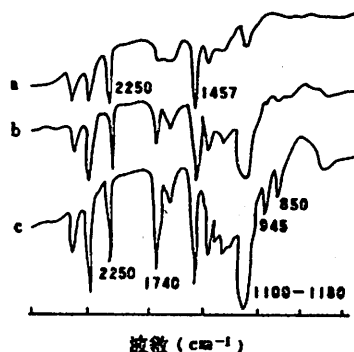


图 2 聚合物的 IR 谱

谱 b, c 中, 2940cm^{-1} 和 1457cm^{-1} 的峰强相对 2250cm^{-1} 腈基峰强均有明显增强, 说明共聚生成的饱和 CH_2 基团数量增加, 同时代表 $C=C$ 的 1640cm^{-1} 峰消失. 羰基区出现的 $\nu_{C=O}$ 峰不仅随 MAMG 组分的增加而增强, 而且波数高移 22cm^{-1} 到 1740cm^{-1} , 说明由单体生成聚合物后, $C=O$ 基不再受 $C=C$ 的共轭影响. 1180cm^{-1} — 1100cm^{-1} 处峰强的显著增强清楚表明第二单体 MAMG 组分中八乙氧基的存在.

3.2 元素分析

表 1 共聚物的元素分析数据及计算结果

样品号	元素分析			MAMG 含量(mol%)	
	C%	H%	N%	元素分析法	$^1\text{H NMR}$ 法
1-4	67.28	5.88	24.96	0.67	0.58
1-2	66.95	5.95	24.31	0.99	1.08
1-5	66.36	6.12	22.94	1.73	1.65
1-6	64.62	6.56	19.36	4.09	4.23

共聚物的元素分析数据列于表 1. 用 C, H, N 和 O 元素含量都可以计算出两组分含量的摩尔分数 E_1 和 E_2 . E_1 和 E_2 用氮含量(N)表示:

$$E_1 = 1 - E_2$$

$$E_2 = \frac{452.541N}{399.4776N + 14.0067}$$

MAMG 组分含量的摩尔分数 E_2 的计算结果也列于表 1.

3.3 共聚物核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)的解析

一个系列共聚物的 $^1\text{H NMR}$ 谱示于图 3. $\delta 2.5\text{ppm}$ 处是氘代二甲亚砜溶剂中的残留氢峰. 该溶剂极易吸潮, 混入水分的谱峰迭加在 3.4ppm 处. 谱图中 $4\sim 7\text{ppm}$ 烯氢共振区不出现谱峰, 说明样品不再含有单体的烯氢. 共聚物中丙烯腈组分的 CH_2 和 CH 分别共振在 b 峰, c 峰. MAMG 组分的 α -甲基峰出现于最高场(a 峰), 它在主链中的亚甲基的共振峰也迭加在 b 峰.

酯基中直接连于酯氧基的 CH_2 由于酯氧基的强去屏蔽作用, 出现在 4.20ppm; 化学环境较接近的八个乙氧基中的另外十五个 CH_2 的质子峰集中在 3.51ppm 的 d 峰. 甲氧基迭加在 3.70ppm. 各质子的指认列于表 2.

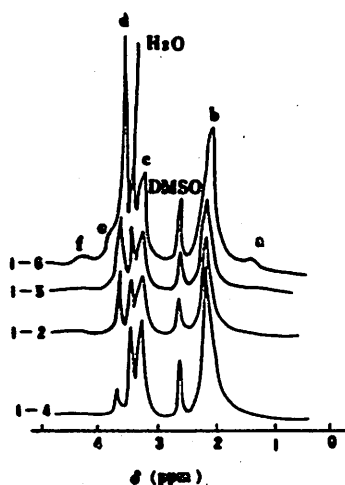


图 3 共聚物的 ^1H NMR 谱

从图 3 中可以看出, 随着 MAMG 组分的增加, a、b、d、e、f 峰逐渐增强. ^1H NMR 谱峰面积积分与参与共振的氢原子个数成正比. ^1H NMR 谱是定量测定共聚物组分含量的有力工具. 由各峰面积积分 I_i 值可以计算共聚物中丙烯腈和 MAMG 组分的摩尔分数 F_1 和 F_2 :

$$F_1 = 1 - F_2 = 2I_c/I_d$$

$$F_2 = \frac{I_a}{15I_b} = \frac{I_f}{I_b} = \frac{2I_e}{3I_b} = \frac{2I_e}{3I_b}$$

根据谱峰干扰情况决定选择计算表达式, 或求其平均. 计算结果列于表 1. 可以发现, ^1H NMR 计算结果与元素分析的结果颇相吻合.

表 2 共聚物 ^1H -NMR 谱归属及化学位移 (ppm)

氢峰标号	化学位移 (ppm)	氢核归属
a	1.33	$\left(\overset{\text{b}}{\text{CH}_2} - \overset{\text{c}}{\text{CH}} \right) \left(\overset{\text{b}}{\text{CH}_2} - \overset{\text{d}}{\underset{\text{e}}{\text{C}}} \left(\overset{\text{f}}{\text{CH}_2} \right)_2 \right)_{1-x}$
b	2.06	
c	3.16	
d	3.51	
e	3.70	
f	4.20	

3.4 聚合条件对共聚物转化率及分子量的影响

所采用的聚合条件及测定的转化率, 分子量 (M_r) 列入表 3. 从表 3 可知, 共单体浓度增大, 或引发剂加入量增多, 或聚合温度适当增高, 或聚合时间增长, 都使共聚物转化率增大. 但影响共聚物聚合度增大、分子量上升的因素却是单体浓度增加, 或聚合温度适当降低, 或引发剂用量适度减少.

表3 聚合条件对聚合物转化率和分子量的影响

样品号	AN浓度 (mol%)	MAMG 加入量 (wt%)	引发剂 (wt%)	温度 (°C)	时间 (h)	转化率 (%)	$M_n \times 10^{-4}$
2-1	10.42	4.5	0.256	50	48	54.2	1.82
2-3	11.09	10.95	0.239	50	48	49.0	2.26
2-4	11.85	17.38	0.222	50	48	55.4	1.93
2-11	18.87	4.5	0.256	50	48	80.0	3.76
2-12	18.87	4.5	0.256	50	24	67.0	3.38
2-13	18.87	4.5	0.256	60	24	72.5	2.61
2-14	18.87	4.5	0.197	50	24	56.2	3.40

注: M_n 是在 25°C, 2% 浓度下, 根据 $M_n = \frac{\eta_{sp} \times 53}{1.5 \times 10^{-4} \cdot C}$ 计算而得。

3.5 第二单体 MAMG 的用量对共聚物性能的影响

表 4 列出了共聚物 MAMG 含量、吸湿率、染色率和 T_g 的测定实验结果。由表 4 可以看出, 共聚物的吸湿率和上色率均比聚丙烯腈(1-0 号样品)的好, 并且随共聚物中 MAMG 组分含量的增加而增大, 表明共聚有效地改善了聚丙烯腈的吸湿性和上色率。表 4 中还可以看出共聚物玻璃化温度 T_g 均比聚丙烯腈的低, 说明与 MAMG 的共聚降低了聚丙烯腈的刚性, 增加了柔性。共聚物的柔性随 MAMG 用量增加而增加。

表4 聚合物的组成与性能

样品号	聚合物中		T_g (°C)	吸湿率 (%)	上色率 (%)
	MAMG (mol%)	$M_n \times 10^{-4}$			
1-0	0	7.16	129.6	0.87	26.31
1-4	0.58	8.16	93.2	1.80	27.91
1-2	1.08	7.80	92.4	2.44	31.99
1-5	1.65	6.38	87.4	2.93	34.54
1-6	4.23	7.56		4.58	36.84

参 考 文 献

- [1] D·布劳恩等著[西德], 黄葆同等译, 聚合物合成和表征技术, 科学出版社, 北京, 1981, 48.
- [2] Tanahashi Kunio, *Japan Kokai*, 78(1987), 817.
- [3] Xu Wenying, Johaners Smid, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 5(1984), 173.

Synthesis and Properties of Copolymer of Acrylonitrile-Polyethylene Glycol Methacrylate

Wang Yuesheng Du Dingzhun Hu Yueqing

(Dept. of Material Science and Engineering)

Abstract

A series of copolymers of acrylonitrile (AN)/polyethylene glycol methyl methacrylate (MAMG) were prepared. The effects of the concentration of monomers and initiator, temp., polymerization time on polymer molecular weight were investigated. The hygroscopicity and the dyeability of the copolymers were higher than those of homopolymer, and the higher content of MAMG was in the copolymer, the higher hygroscopicity and dyeability of copolymer. Also, the polymers were characterized by IR, $^1\text{H-NMR}$, elementary analysis, DSC etc.

Key words: acrylonitrile, polyacrylonitrile, polyethylene glycol methyl methacrylate copolymer.

载流磁化等离子体中剪切阿尔芬涡旋

陈 银 华

(近代物理系)

摘 要

研究低 β_e ($0 < \beta_e \ll m_e/m_i$) 载流磁化等离子体中非线性剪切阿尔芬波, 导出了描述非线性剪切阿尔芬波的方程组, 求出该方程组的阿尔芬涡旋(Vortex)解. 该解属于本性电磁涡旋, 扰动势在远离涡旋中心处按 $1/r$ 衰减. 对结果的分析表明, 载流等离子体中涡旋具有新的特点. 它除了具有与无电流时涡旋所允许的传播速度区外 ($u < -\alpha V_A, u > \alpha V_A$), 还有一个新的传播速度区 ($0 < u < \alpha V_0$), 对应于一些慢速运动的涡旋, 这将可能导致较之无电流时更大的反常输运.

关键词: 非线性剪切阿尔芬波, 涡旋, 载流磁化等离子体.

中图法分类号: O533

1 引言

近几年来, 人们对于磁化等离子体中的低频波的非线性行为极为关注. 这些低频模的非线性发展, 将自组织成为二维的规则结构^[1], 即形成涡旋. 由于各种不同运动速度的涡旋将捕获与它相近速度运动的粒子, 并携带这些粒子横越磁场运动, 从而导致了等离子体的反常输运^[1,2].

自从 Tanuiti 等人^[3]首次求得描述非线性电子漂移波的 HASEGAWA-MIMA 方程^[4]的涡旋解以来, 许多作者^[5-10]对磁化等离子体中各种非线性低频波作了广泛的研究. 文献^[5-8]所讨论的各种静电和电磁涡旋是属于单势型或 Rossby 型涡旋^[11], 其中电磁涡旋对应的扰动磁场和纵向电流在涡旋的内外区的边界上是间断的. 文献^[9,10]所求得的电磁涡旋是双势型涡旋, 对

应的扰动磁场和纵向电流在涡旋的内外区的边界上是连续的,这种涡旋称为本性电磁涡旋^[9].

以上研究都假定了平衡等离子体各组元是静止的.然而在空间及实验室等离子体中,许多情况往往是等离子体电子成分以一定速度相对于静止离子本底运动.因此,研究载流磁化等离子体中的涡旋更具有实际意义.本文研究低 β , ($0 < \beta \ll m_e/m_i$, $\beta =$ 动压强/磁压强) 载流等离子体中的非线性剪切阿尔芬波.我们求得一类新的涡旋解,称为载流涡旋.它比通常的阿尔芬波涡旋多了一个慢速传播区.

2 非线性方程组

设平衡等离子体是均匀的,本底磁场 B_0 沿 e_z , e_z 是 z 轴的单位向量.电子相对于离子以速度 $V_0 = V_0 e_z$ (设 $V_0 > 0$) 运动.剪切阿尔芬波的扰动电磁场表示成

$$E = -\nabla\varphi - \frac{1}{C} \frac{\partial A_z}{\partial t} e_z \quad (1)$$

$$B_{\perp} = \nabla A_z \times e_z \quad (2)$$

这里 φ 为扰动电势, A_z 为矢量势的 z 分量.在漂移近似下 ($\frac{\partial}{\partial t} \ll \omega_{ci} = \frac{eB_0}{m_i c}$), 电子和离子的流体速度的垂直分量可表示成

$$V_{\perp e} = \frac{c}{B_0} e_z \times \nabla\varphi - \frac{CT_e}{eB_0} e_z \times \nabla \ln n_e + \frac{V_0 B_{\perp}}{B_0} + \frac{V_{\perp e} B_{\perp}}{B_0} \quad (3)$$

$$V_{\perp i} = \frac{C}{B_0} e_z \times \nabla\varphi - \frac{C}{B_0 \omega_{ci}} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{C}{B_0} e_z \times \nabla\varphi \cdot \nabla \right) \nabla\varphi \quad (4)$$

这里我们已假定了离子是冷的,式中各字母所代表的量是常规的.由安培定理(由于是低频扰动,略去位移电流)的 z 分量,同时我们考虑超声速阿尔芬波,略去离子电流的贡献,于是求得平行于磁场的电子扰动速度 $V_{\parallel e}$ 和矢量势 A_z 之间的关系^[10]

$$V_{\parallel e} = \frac{C}{4\pi en_e} \Delta_{\perp} A_z \quad (5)$$

这里我们还略去了扰动电子密度与电子定向运动速度耦合的贡献,只要 V_0 小于波的平行相速这一近似是合理的,算符 $\Delta_{\perp} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$.

对于 $\beta \ll m_e/m_i$ 的等离子体,可以略去电子运动方程中的热压力项^[10],于是描述非线性剪切阿尔芬波的基本方程组是准中性条件下的电荷守恒方程和纵向电子运动方程

$$\nabla \cdot j = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial V_{\parallel e}}{\partial t} + (V_0 + V_{\parallel e}) \frac{\partial V_{\parallel e}}{\partial z} + V_{\perp e} \cdot \nabla V_{\parallel e} = -\frac{e}{m_e} E_z - \frac{e}{m_e c} (V_{\perp e} \times B_{\perp}) \cdot e_z \quad (7)$$

其中扰动电流 $j = j_{\perp} + j_{\parallel} \approx en_0(V_{\perp i} - V_{\perp e}) + en_0 V_{\parallel e} e_z$. 利用(1)–(5)式,并假定 $V_0 \frac{\partial}{\partial z}$, $V_{\perp e} \cdot \nabla \gg V_{\parallel e} \frac{\partial}{\partial z}$, 方程组(6)、(7)可化为

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{C}{B_0} (e_z \cdot \nabla\varphi) \nabla \right] \nabla\varphi + \frac{V_0^2}{C} \left[\frac{\partial}{\partial z} - \frac{1}{B_0} (e_z \times \nabla A_z) \cdot \nabla \right] \Delta_{\perp} A_z = 0 \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_z}{\partial t} + \lambda_s^2 \left[\frac{\partial}{\partial z} + \frac{C}{B_0} (\mathbf{e}_z \times \nabla \varphi) \cdot \nabla \right] \Delta_{\perp} \varphi + C \left[\frac{\partial}{\partial z} - \frac{1}{B_0} (\mathbf{e}_z \times \nabla \varphi) \cdot \nabla \right] \varphi \\ - \lambda_s^2 V_0 \left[\frac{\partial}{\partial z} - \frac{1}{B_0} (\mathbf{e}_z \times \nabla A_z) \cdot \nabla \right] \nabla_{\perp} A_z = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

其中 $\lambda_s^2 = C/\omega_p$ 为趋肤深度, $V_A = (B_0^2/4\pi m_i n_0)^{1/2}$ 为阿尔芬速度.

若将方程组(8)、(9)线性化,取扰动量 φ, A_z 为指数形式 $\exp[i(k_x z + \mathbf{k}_{\perp} \cdot \mathbf{V}_{\perp} - \omega t)]$, 可求得载流等离子体中剪切阿尔芬波的线性色散关系

$$\omega^2 = \frac{k_x^2 V_A^2 + \omega V_0 k_x \lambda_s^2 k_{\perp}^2}{1 + k_{\perp}^2 \lambda_s^2} \quad (10)$$

在上式中令 $V_0 = 0$, 则可得到无电流时剪切阿尔芬波的线性色散关系^[10]:

$$\omega^2 = k_x^2 V_A^2 / 1 + k_{\perp}^2 \lambda_s^2 \quad (11)$$

设扰动量是 x, η 的函数, $\eta = y + \alpha z - ut$, 其中 α, u 为常数. 显然, $\frac{\partial}{\partial t} = -u \frac{\partial}{\partial \eta}, \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial \eta}, \frac{\partial}{\partial z} = \alpha \frac{\partial}{\partial \eta}$, 于是方程组(8)、(9)可改写成

$$\hat{D} \Delta_{\perp} \varphi - \frac{\alpha V_A^2}{Cu} \hat{D}_1 \Delta_{\perp} A_z = 0 \quad (12)$$

$$\frac{\partial A_z}{\partial \eta} - \lambda_s^2 \hat{D} \Delta_{\perp} A_z - \frac{C\alpha}{u} \hat{D}_1 \varphi + \frac{\lambda_s^2 \alpha V_0}{u} \hat{D}_1 \Delta_{\perp} A_z = 0 \quad (13)$$

$$\hat{D} = \frac{\partial}{\partial \eta} - \frac{C}{B_0 u} (\mathbf{e}_z \times \nabla \varphi) \cdot \nabla$$

$$\hat{D}_1 = \frac{\partial}{\partial \eta} - \frac{1}{B_0 \alpha} (\mathbf{e}_z \times \nabla A_z) \cdot \nabla$$

其中算符

通过冗长的运算,最后可将方程组(12)、(13)写成

$$[\tilde{\varphi}, \Delta_{\perp} \varphi] - \frac{V_A^2}{C^2} [\tilde{A}_z, \Delta_{\perp} A_z] = 0 \quad (14)$$

$$[\tilde{\varphi}, \lambda_s^2 \Delta_{\perp} A_z - \tilde{A}_z] - \frac{\lambda_s^2 V_0}{C} [\tilde{A}_z, \Delta_{\perp} A_z] = 0 \quad (15)$$

其中

$$\tilde{\varphi} = \varphi - \frac{B_0 u}{C} x, \quad \tilde{A}_z = A_z - B_0 \alpha z \quad (16)$$

$$[f, g] = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial \eta} - \frac{\partial g}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial \eta} \quad (17)$$

3 非线性方程组的涡旋解

根据文献[14]的方法,方程组(14)、(15)可等价地变成如下方程组:

$$\Delta_{\perp} A_z = C_1 \tilde{\varphi} + \frac{1}{\lambda_s^2} \left(1 - \frac{\lambda_s^2 V_0}{C} C_1 \right) \tilde{A}_z \quad (18)$$

$$\Delta_{\perp} \varphi = f_2(\tilde{\varphi}) - \frac{V_A^2}{C^2} C_1 \tilde{A}_z \quad (19)$$

这里 $f_2(\tilde{\varphi})$ 为其自变量的任意连续函数, C_1 为待定常数. 为简单计, 令 $f_2(\tilde{\varphi})$ 为线性函数, $f_2(\tilde{\varphi}) = C_1 \tilde{\varphi}$ 为常数. 于是方程组 (18)、(19) 可变成

$$\Delta_{\perp} A_z = C_1 \tilde{\varphi} + \frac{1}{\lambda_s^2} \left(1 - \frac{\lambda_s^2 V_0}{C} C_1 \right) \tilde{A}_z \quad (20)$$

$$\Delta_{\perp} \varphi = C_2 \tilde{\varphi} - \frac{V_A^2}{C^2} C_1 \tilde{A}_z \quad (21)$$

根据求涡旋解的标准程序^[2,11], 引入极坐标系 $r, \theta, r^2 = x^2 + y^2, \theta = \text{tg}^{-1} \frac{y}{x}$, 并在该极坐标平面内作一以原点为圆心, 半径为 a (a 为自由参量, 称为涡旋半径) 的圆, 将极坐标平面分成内区 ($r < a$) 和外区 ($r > a$). 为了求得局域解, 我们要求当 $r \rightarrow \infty$ 时, $\varphi, A_z \rightarrow 0$, 于是由 (20) 式可求得

$$C_1 = \frac{-Ca}{\lambda_s^2(u - aV_0)}, \quad (0 < r < \infty) \quad (22)$$

由解的局域性和正则性要求, C_2 在内区 ($r < a$) 和外区具有不同的值, 由 (21) 式, 利用 (22) 式, 可以求得 C_2 在外区的值

$$C_{2\text{外}} = -\frac{\alpha^2 V_A^2}{\lambda_s^2 u (u - aV_0)}, \quad (r > a) \quad (23)$$

将 (16)、(22) 式代入方程组 (20)、(21), 考虑到 (23) 式, 由方程组消去 A_z , 最后得到 φ 在内区 ($r < a$) 和外区 ($r > a$) 所满足的方程

$$\Delta_{\perp}^2 \varphi - \frac{1}{\mu_s^2} \left(1 - \frac{\alpha^2 V_A^2}{u^2} \right) \Delta_{\perp} \varphi = 0 \quad (r > a) \quad (24)$$

$$\Delta_{\perp}^2 \varphi - \left(C_{2\text{内}} + \frac{1}{\mu_s^2} \right) \Delta_{\perp} \varphi + \frac{1}{\mu_s^2} \left(C_{2\text{内}} + \frac{\alpha^2 V_A^2}{\mu_s^2 u^2} \right) \left(\varphi - \frac{B_0 u}{C} X \right) = 0, \quad (r < a) \quad (25)$$

其中

$$\mu_s^2 = \frac{u - aV_0}{u} \lambda_s^2 \quad (26)$$

我们看到, 如果在 (22) — (26) 式中令 $V_0 = 0$, 则 (24)、(25) 式就退化为无电流时的 φ 所满足的方程.

我们寻求形为

$$\varphi(r, \theta) = \varphi(r) \cos \theta, \quad A_z(r, \theta) = A_z(r) \cos \theta \quad (27)$$

的偶极涡旋解, 根据文献[9, 10]的方法, 可以求得方程组 (24)、(25) 的偶极涡旋解

$$\varphi_{\text{外}} = \frac{B_0 u a}{C} \left[A_1 K_1(kr) + \frac{A_2}{r} \right] \cos \theta, \quad r > a \quad (28)$$

$$\varphi_{\text{内}} = \frac{B_0 u a}{c} [B_1 J_1(pr) + B_2 I_1(qr) + \frac{r}{a}] \cos \theta, \quad r < a \quad (29)$$

将(28),(29)式分别代入(21)式,考虑到(22),(23)式,最后可求得 A_1 在内外区的表达式

$$A_{1\text{外}} = \frac{B_0 u a}{c} [A_1(m - nk^2)K_1(kr) + \frac{mA_2}{r}] \cos \theta, \quad (r > a) \quad (30)$$

$$A_{1\text{内}} = \frac{B_0 u a}{c} [-nB_1(C_{2\text{内}} + p^2)J_1(pr) - nB_2(C_{2\text{内}} + q^2)I_1(qr) + \frac{mr}{a}] \cos \theta \quad (r < a) \quad (31)$$

其中 $m = \alpha C/u$, $n = cu\mu_B^2/\alpha V_A^2$, $J_1(x)$ 为第一类一阶 Bessel 函数, $I_1(x)$, $K_1(x)$ 分别为第一、二类一阶修正 Bessel 函数, A_1, A_2, B_1, B_2 为待定常数, k, p, q 的值为

$$k^2 = \frac{1}{\mu_B^2} \left(1 - \frac{\alpha^2 V_A^2}{u^2} \right) > 0 \quad (32)$$

$$p^2 = \frac{1}{2} \left\{ \left[\left(C_{2\text{内}} - \frac{1}{\mu_B^2} \right)^2 - \frac{4\alpha^2 V_A^2}{\mu_B^2 u^2} \right]^{1/2} - \left(C_{2\text{内}} + \frac{1}{\mu_B^2} \right) \right\} \quad (33)$$

$$q^2 = \frac{1}{2} \left\{ \left[\left(C_{2\text{内}} - \frac{1}{\mu_B^2} \right)^2 - \frac{4\alpha^2 V_A^2}{\mu_B^2 u^2} \right]^{1/2} + \left(C_{2\text{内}} + \frac{1}{\mu_B^2} \right) \right\} \quad (34)$$

在得到内区解(29),(31)时,为了确定起见,我们假定了 $C_{2\text{内}} < -\alpha^2 V_A^2/\mu_B^2 u^2$, 对于 $C_{2\text{内}}$ 的其他取值,还可得到不同形式的内区解,详细情况可参阅文献[9].

由 $\varphi, \partial\varphi/\partial r, \Delta_{\perp} \varphi$ 及 A_1 在 $r = a$ 处的连续性要求,可以求得系数 A_1, A_2, B_1, B_2 :

$$B_1 = \frac{2}{ak} \left[\frac{p^2 - k^2}{k^2} \cdot \frac{J_1(pa)}{K_1(ka)} \cdot K_0(ka) - \left(\frac{p}{k} J_0(pa) - \frac{q}{k} \cdot \frac{J_1(pa)}{I_1(qa)} \cdot I_0(qa) \right) \right]^{-1} \quad (35)$$

$$B_2 = -\frac{J_1(pa)}{I_1(qa)} B_1 \quad (36)$$

$$A_1 = \frac{p^2 - q^2}{k^2} \cdot \frac{J_1(pa)}{K_1(ka)} \cdot B_1 \quad (37)$$

$$A_2 = a \left[1 - \frac{p^2 - q^2}{k^2} J_1(pa) B_1 \right] \quad (38)$$

由 $\partial A_1/\partial r$ 在 $r = a$ 处的连续性,可以求得涡旋波数 k, p 和 q 之间的关系

$$nk(p^2 - k^2)J_1(pa) \cdot K_0(ka)/K_1(ka) = \{q[m + n(C_{2\text{内}} + q^2)]J_1(pa)I_0(qa) - p[m + n(C_{2\text{内}} + p^2)]I_1(ka)J_0(pa)\}/I_1(qa) \quad (39)$$

由(20)式知,对于我们这儿所选取的 C_1 的值(见(22)式),只要 A_1, φ 在 $r = a$ 处连续, $\Delta_{\perp} A_1$ 在 $r = a$ 处的连续性便自动满足.

4 结论与讨论

本文研究了低 β , ($0 < \beta, \ll m_e/m_i$) 载流磁化等离子体中的非线性剪切阿尔芬波, 导出了描述阿尔芬波的非线性方程组 (8), (9), 并求得该方程组的偶极涡旋解 (28) — (31), 该解属于本性电磁涡旋. 由 (28) 和 (30) 式知, 当 $r \rightarrow \infty$ 时, 式中第一项的渐近形式正比于 $r^{-1/2} \exp(-kr)$, 而第二项正比于 $1/r$, 所以在远离涡旋中心处, 扰动势 φ, A_z 按 $1/r$ 衰减. 由 (2) 式及 $j_{||} = -\frac{c}{4\pi} \Delta_{\perp} A_z$ 知, 扰动磁场及纵向电流在 $r = a$ 处是连续的, 致于扰动势的更高阶导数如 $\Delta_{\perp}^2 \varphi, \Delta_{\perp}^2 A_z$ 在 $r = a$ 处的连续性问题, 我们指出, 对于 (22)、(23) 式选择的积分常数, 由方程组 (20), (21) 可以证明, $\Delta_{\perp}^2 A_z$ 在 $r = a$ 处是连续的, 而 $\Delta_{\perp}^2 \varphi$ 在 $r = a$ 处是间断的.

由 (26) 式知, 当 $V_0 = 0$ 时, $\mu^2 = \lambda^2$; 而当 $V_0 \neq 0$ 时 $\mu^2 = (u - \alpha V_0) \lambda^2 / u$. 由 (32) — (34) 式所定义的涡旋波数 k, p, q 是 μ^2 的函数, 因此, 对于上述两种情况, 波数的值不一样. 同样地由 (35) — (38) 式给出的系数 A_1, A_2, B_1 和 B_2 所表征的涡旋幅度也依赖 V_0 的取值. 上述这两种情况 (即 $V_0 = 0$ 和 $V_0 \neq 0$) 最显著的区别在于, 它们所允许的涡旋传播速度范围不同. 在 $V_0 = 0$ 情况下, 由 (32) 式可得 $1 - \frac{\alpha^2 V_A^2}{u^2} > 0$, 传播速度 u 的允许区为 $u < -\alpha V_A$ 及 $u > \alpha V_A$; 而在 $V_0 \neq 0$ 情况下, 由 (32) 式可得 $u \left(1 - \frac{\alpha^2 V_A^2}{u^2} \right) / (u - \alpha V_0) > 0$, 涡旋传播速度区为 $u < -\alpha V_A, u > \alpha V_A$ 及 $0 < u < \alpha V_0$. (假定 $0 < V_0 < V_A, \alpha > 0$), 即它比前者多了一个低速传播区.

一些作者认为, 有限振幅的阿尔芬波通过自相互作用自组织成为一些规则结构, 即形式涡旋^[1]. 磁化等离子体中的涡旋的存在的可能性已有一些实验^[16] 及对卫星观测资料的分析^[16] 报道. 这些作者猜测, 各种不同运动速度的涡旋捕获与它相近速度运动的粒子, 并携带它们横越磁场运动, 从而导致粒子和能量的反常输运^[1]. 由上面讨论知, 在存在电子—离子相对运动情况下, 除了存在较大运动速度 ($|u| > \alpha V_A$) 的涡旋外 (与无相对运动时相同), 还可能存在一些低速运动的涡旋 ($0 < u < \alpha V_0$), 它们将捕获等离子体中大量的低能粒子并随它们一起运动, 这样就有可能导致较大的粒子输运.

本工作得到等离子体研究会的支持, 在此表示感谢.

参 考 文 献

- [1] Petriashvili B I et al., *Fizika Plasmy*, 12(1986), 1127.
- [2] Horton W et al., *Phys. Fluids*, 25(1982), 1838.
- [3] Tanuiti T et al., *J. Phys. Soc. Japan*, 50(1981), 980.
- [4] Hasegawa A et al., *Phys. Fluids*, 21(1978), 87.
- [5] Horton W et al., *Phys. Fluids*, 26(1983), 990.
- [6] Petviashvili B I et al., *Fizika Plasmy*, 9(1983), 1034.
- [7] Shukla P K et al., *Phys. Fluids*, 28(1985), 1979.
- [8] Mikhailovskii A B et al., *Phys. Lett.*, 104A(1984), 94.

- [9] Liu Jixing *et al.*, *J. Plasma Phys.*, **36**(1986), 1.
 [10] Mikhailovskii A B *et al.*, *Plasma Phys. Contr. Fusion*, **29**(1987), 1.
 [11] Laricher V D *et al.*, *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, **231**(1976), 1077.
 [12] Shukla P K *et al.*, *Phys. Rev.*, **31**(1985), 1946.
 [13] Shukla P K *et al.*, *J. Plasma Phys.*, **31**(1984), 231.
 [14] Kaladze T D *et al.*, *Plasma Phys. Contr. Fusion*, **29**(1987), 58.
 [15] Peçselli H L *et al.*, *Plasma Phys. Contr. Fusion*, **27**(1985), 837.
 [16] Chmyrev V M *et al.*, *Physica Scripta*, **38**(1988), 841.

Shear Alfvén Vortices in Current-Carrying Magnetized Plasmas

Chen Yinhua

(Department of Modern Physics)

Abstract

This paper investigates the nonlinear shear Alfvén waves in current-carrying magnetized plasmas with low β_p ($0 < \beta_p \ll m_e/m_i$). The system of equations are derived which governs the dynamics of nonlinear shear Alfvén waves and dipole Alfvén vortex solutions of the system are found. These solutions are intrinsic electromagnetic vortices. The perturbation potentials decay as $1/r$ far away from the centre of vortex. The analysis of the results shows that the vortices in current-carrying plasma have new behaviour. In addition to the allowed region of propagation speed in no-current-carrying plasma ($u < -aV_A, u > aV_A$), they have a new region of propagation speed ($0 < u < aV_0$), which corresponds to the vortices moving with slow speed. So, it maybe leads to higher anomalous transport than that in no-current-carrying situation.

Key words: nonlinear shear Alfvén wave, vortex, current-carrying magnetized plasma.

I 型彗尾中非线性扰动波的演化及其验证

李中元 顾顺勇

(中国科技大学)

程宗颐

(中国科学院上海天文台)

童 彝

(北京师范大学)

摘 要

进一步讨论了 I 型彗尾中扰动波的演化特性,并作了定量计算,与观测进行对比,得到了很好的验证. 轴对称的彗尾非线性波难以稳定,流线会失去规则的结构而变成各种云状物质;而非轴对称的彗尾,却能产生稳态的非线性螺旋波. 由此,不少观测到的彗尾现象,能得到较满意的解释.

关键词: 彗星, I 型彗尾, 空间等离子体过程.

中图法分类号: P353.2

1 概述

等离子体彗尾边界,经受着 Kelvin-Helmholtz 不稳定效应,由此导致了 I 型彗尾中的螺旋状结构以及相应的波运动. 已经有不少文章,运用线性理论来讨论和解释这个问题^[1-3]. 但是,采用非线性理论来分析不稳定性的演化过程,还是不多见的. 在[4]中,我们已经运用 MHD 的解析方法,研究了非线性效应对扰动波的影响以及波态的演化趋向,初步指出彗尾中的某些“云状结构”和“螺旋状结构”是非线性演化所导致的结果. 文中还求出了扰动波的解,其形式为

$$Q(r; \theta) = \sum I_{kp}(r) \cdot \cos(k\beta\theta), k = 1, 2, \dots \quad (1)$$

其中

1989年11月10日收到.

* 国家自然科学基金资助的课题

$$I_{1\beta} = C_{1\beta}[rJ_{1\beta}(kr)], I_{2\beta} = C_{2\beta}[rJ_{2\beta}(2kr)], \text{当 } r < r_s \tag{2}$$

$$I_{1\beta} = D_{1\beta}[rY_{1\beta}(kr)], I_{2\beta} = D_{2\beta}[rY_{2\beta}(2kr)], \text{当 } r > r_s \tag{3}$$

在这里,被扰动的彗尾切向界面 S ,也可以用级数来表示:

$$r_s = \Sigma r_0[1 + A_k \cos(k\beta\theta)], \quad k = 1, 2, \dots \tag{4}$$

上述式中, r_0 为未受扰时的彗尾半径, A_k 为扰动波的振幅. $J_{k\beta}$ 和 $Y_{k\beta}$ 为修正的 Bessel 函数, $C_{k\beta}$ 和 $D_{k\beta}$ 是相应的常数. 取到第三级近似,得到的非线性色散关系具有如下的形式:

$$\frac{\rho_o[(v_o - v_s)^2 - v_{Ao}^2]}{\rho_s[(v_o - v_s)^2 - v_{As}^2]} = [1 - A_1^2 T_\beta(kr_0)] \frac{J'_\beta(kr_0) \cdot Y_\beta(kr_0)}{J_\beta(kr_0) \cdot Y'_\beta(kr_0)} = H_\beta^* \tag{5}$$

在[4]中,已给出了 T_β 的形式,它是 β 和 kr_0 的较为复杂的函数. 同时,也给出了非线性波必须满足的一个空间观测条件,即有判别式

$$\frac{4\pi J_\beta Y_\beta}{J_\beta Y'_\beta} (1 - A_1^2 T_\beta) \rho_o \cdot (v_o - v_s)^2 > \frac{J_\beta Y_\beta}{J_\beta Y'_\beta} (1 - A_1^2 T_\beta) B_s^2 - B_o^2 \tag{6}$$

这里 ρ_o 和 ρ_s 分别表示太阳风和彗星的密度; B_s 和 B_o 分别表示磁场. 以上导出的结果,是能够描绘 I 型彗尾中发生的各种现象. 本文将进一步对波的演化作出分析,以及用实测的资料,给理论的演绎以验证.

2 扰动波演化的进一步分析

如果振幅 $A_1 = 0$,这是一种最简单的情况,这时公式(5)可以简化为

$$\frac{R_o}{R_s} = \frac{J'_\beta(kr_0) \cdot Y_\beta(kr_0)}{J_\beta(kr_0) \cdot Y'_\beta(kr_0)} = H_\beta(kr_0) \tag{7}$$

这里 R_o 和 R_s 分别代表等式(5)中左边的分子和分母的值. 当 $\beta = 0$ 时, H_β 为 $H_0(kr_0)$; $\beta = 1$ 时,则为 $H_1(kr_0)$. H_0 和 H_1 同 kr_0 的函数关系,分别可以绘出曲线来表达. 在图 1 中,具体显示了曲线的形状. 二根都是没有极小值的曲线. 由 H_0 和 H_1 所展示的形式和趋向,便可知,彗尾一般是难以稳定的. 实际上,当 $A_1 \rightarrow 0$ 的时候,公式(7)已经是线性近似下的色散关系. 把太阳风和彗尾等离子体参数,代入到公式(6)中去,其稳定性条件的判别式是不能满足的. 这是一种线性不稳定性. 所以正常彗尾中, K-H 不稳定性必然会产生,也必然会导致彗尾中的螺旋结构和螺旋波. 这方面,前人已从不同的角度,进行了不少讨论^[5-8]. 这里给出的分析,可以使其又多了一种论据.

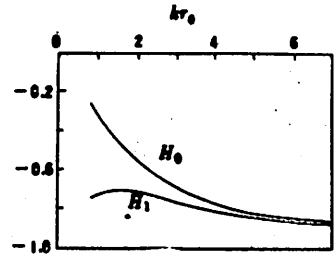


图 1 函数 $H_0(kr_0)$ 和 $H_1(kr_0)$ 的变化曲线

我们更感兴趣的问题,是波的进一步演化,也就是 $A_1 \neq 0$ 时,波的发展趋势. 随着振幅 A_1 的不断增长,色散关系(5)必然演变为

$$1 - A_1^2 T_\beta(kr_0) = 0 \tag{8}$$

显然,公式(8)描绘着非线性波的演化趋向. 由计算空间观测条件的稳定判别式(6),可知随着 A_1 的增长,在有限振幅的情况下,是有可能得到稳定的非线性波. 由公式(8)和(5)即可知,稳定的波带有相速度 $v_s - v_o = v_{Ac}$. 这里 v_{Ac} 为 Alfvén 速度,由此可得出,其表面波都转化到 Alfvén 波. 在文[4]中,已给出了 $T_\beta(kr_0)$ 的函数形式,虽然十分复杂,但是我们总可以把它以坐标曲线的形式表示出来. 在图 2 中,横坐标为 kr_0 ,纵坐标为 $T_\beta(kr_0)$. 当 $\beta = 0$ 时, T_β 是

$T_0(kr_0)$; $\beta = 1$ 时, T_β 是 $T_1(kr_0)$. 通过计算, 在图 2 中已给出 T_0 和 T_1 随着 kr_0 的变化曲线. 当然, 在 $\beta > 1$ 的情况, 同样也能作出相应的曲线, 不过我们不再在图 2 中一一地绘出.

在图 2 中, 当 $kr_0 = 1$ 时, $T_1 \cong 8$, 该处为曲线的极小值. 而相应于该处的振幅 A_1 , 由公式 (8) 可知, 则是极大值, 近似有 $\max A_1 \cong \frac{1}{2} r_0$ 时. T_1 是一根有极小值的变化曲线, 可见 $\beta = 1$ 时, 波

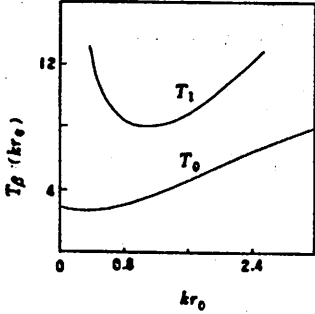


图 2 函数 $T_0(kr_0)$ 和 $T_1(kr_0)$ 的变化曲线

的演化能趋向于稳定. 同样, 可对稳定判别式 (6) 进行计算, 不等式是都能得到满足的. 所以, 在 $\beta = 1$ 的情况, 是能给出“具有极大振幅为 $\frac{1}{2} r_0$ ”的稳定的非线性波, 给出稳定的螺旋波的外形. 对于 $\beta > 1$ 的情况, T_β 也是具有极小值的曲线, 且该曲线位置处在 T_1 的上方. 所以, $\beta > 1$ 的情况, 可给出“极大振幅小于 $\frac{1}{2} r_0$ ”的稳定的非线性波. 图 2 中 $T_0(kr_0)$ 曲线, 基本上是一根平滑的、单调的上升曲线. 在 $\beta = 0$ 的情况, 根据曲线 T_0 , 便可知在 $kr_0 < 1.7$ 时, 有 $T_0(kr_0) < 4$; 代入演化条件方程 (8) 式, 可算出此时的振幅 $A_1 > r_0$. 同样, 把 $0.3 \leq kr_0 \leq 1.7$ 的取值范围, 以及相应的 T_0 值, 都代入到公式 (5) 中, 也可必然得出 $A_1 > r_0$. 当 $0.3 \leq kr_0 \leq 1.7$ 时, 代入到文献 [4] 中的公式 (19), 求解振幅, 也有 $A_1 > r_0$ 的结果. 当取 $A_1 \leq r_0$ 时, 把其相应的 kr_0 值都代入到空间观测的稳定条件的判别式 (6) 中去, 计算的结果也是不等式不可能成立. 只有当 A_1 比 r_0 大得多时, 公式 (6) 才有可能满足. 粗看图 2 中的曲线 $T_0(kr_0)$, 似乎在 $kr_0 \cong 0.7$ 处, 有极小值. 但是, 当 $kr_0 = 0.7$ 是, 得出的结果却一定要有 $A_1 > r_0$, 亦即, 要是能够有稳定的波, 其波幅就得超过彗尾的半径. 显然, 对圆柱体的彗尾来说, 这是不可能的事, 因为彗尾中的物质运动和波运动, 都必须受到彗尾切向间断面的制约. 所以, $\beta = 0$ 时, 非线性演化是不能稳定的, 彗尾中不会有固定的螺旋波和清晰的流线结构.

3. 非轴对称彗尾的观测证据

彗星和太阳风的相互作用, 在不同的初始激发条件下, 使得 I 型彗尾可以是轴对称的, 也可以非轴对称的. 大量的观测记录表明轴对称结构的彗尾, 具有管状形 (即这里的 $\beta = 0$ 的情况); 非轴对称结构的彗尾, 具有扭结形 (相当这里 $\beta \geq 1$ 的情况). 前一节的分析告诉我们, 当 $\beta \geq 1$ 时, 彗尾中非线性波的演化, 是能够趋向稳定的. 公式 (8) 是“非线性稳定螺旋波”的振幅 A_1 和 kr_0 的关系式. 当 $\beta = 1$ 时, 可根据 (8) 式算出一条理论上的“ $A_1 - kr_0$ ”的关系曲线, 见图 3, 在 kr_0 较小时, 曲线单调上升; 当 $kr_0 \geq 0.5$ 时, 曲线十分平坦, 这时 A_1 随 kr_0 几乎没有多大的变化, 振幅始终维持在 $A_1 \cong 0.3r_0$ 左右.

把收集得到的观测资料与理论的曲线进行比对. 第一组资料是 1908 年 10 月 29 号观测彗星 Morehouse 所获得的, Wolf 测量了彗尾中的波长和振幅. 其数值如下^[9]:

A_1	$0.35r_0$	$0.24r_0$
kr_0	1.3	1.9

Stumpff 利用同一天的观测记录, 测定了彗星的半径 $r_0 = 5 \times 10^5 \text{ km}$ ^[10]. 由此, 在计算 kr_0 的时候, 采用了这个数据. 我们把 Wolf 的数据, 以“o”绘于图 3 中. 第二组的数据是 Miller 对彗星

Arend — Roland 的测算^[11], 得出 $A_1 = 0.42r_0$ 时, 相应的 $kr_0 = 0.9$. Miller 的数据, 在图 3 中以“□”示之. 第三组数据的来源是 Jockers 等人对彗星 Tago — Sato — Kosaka 的测量, 进行归算后, 得到:

A_1	0.38 r_0	0.31 r_0	0.24 r_0
kr_0	1.1	1.7	2.1

对 Jockers 的资料, 以“+”绘进图 3 中. 第四组数据, 是对上海天文台(佘山)早年所拍摄的十几张彗星 Morehouse 底片进行测量^[12]. 通过归算, 也可以获得相类似的资料, 其值为

A_1	0.3 r_0	0.28 r_0
kr_0	0.9	1.0

把该组资料以“·”绘入图 3 中. 由图 3 显示出的情景, 可见观测值和理论值比较符合, 对 I 型彗尾螺旋形态的实测的结果, 其数据基本上都位于理论曲线的两旁, 没有很大的偏离值. 由此可见, I 型彗尾中非线性的稳态的螺旋波, 确实可以用公式(8)来描绘.

$\beta = 1$ 时, 可以有稳态的非线性螺旋波.

彗尾的非线性演化, 趋向于 $1 - A_1^2 T_1(kr_0) = 0$. 非轴对称扭曲形的彗尾, 能观测到清晰的流线以及固定的螺旋状结构, 且在长时间内能保持其状态的稳定不变^[3, 5, 9, 13-16]. 在这里, 理论模式显然能够十分有力地解释这些观测现象. 图 3 中反映出来的特征, 更说明了

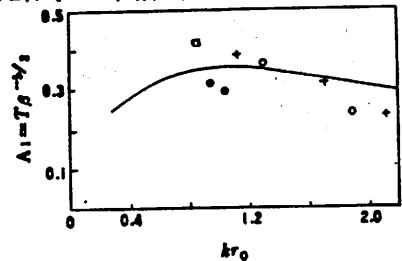


图 3 $\beta=1$ 时, 稳定螺旋波的振幅 A_1 和 kr_0 的关系

稳态的非线性波的色散关系, 以及振幅和 kr_0 的关系, 能十分满意地与公式(8) 合拍.

4 轴对称彗尾的观测证据

$\beta = 0$, 彗尾具有管状形, 亦即具有轴对称结构. 观测告诉我们, 轴对称管状的彗尾, 其流线经常不十分清晰, 被搞乱, 且彗尾中伴随有大量的云状物和凝块. 第二节的理论分析已推论, 在 $\beta = 0$ 时, 对有限振幅情况下, 非线性波的演化不会趋于稳定, 亦即不可能有稳定的螺旋波. 所以在轴对称彗尾中, 流线结构经常遭破坏, 而转化为弥漫状态的“云块结构”.

前节告诉我们, 在 $\beta = 0$ 时, 随着振幅 A_1 的增长, 直到 $A_1 = r_0$, 波仍然不能趋于稳定. 显然, 波幅要大于彗尾的半径, 是不可能的. 这意味着, 云状物的特征尺度, 应该和彗尾直径的量级相当. 观测的证据可以完全证实这样的逻辑结论. Brandt^[17]给出了若干彗星的多次观测记录, 表明云状物的典型尺度的确都与彗尾直径的量级相当. Dobrovolsky 也提供了类似的证据^[18]. 1983 年, 我们曾对上海天文台早年数十张底片进行了测量, 给出了彗星 Brooks (1911 V), Halley (1910 I) 和 Morehouse (1908 III) 的一系列基本数据^[12]. 例如对 Brooks, 彗尾典型宽度是 7×10^6 km, 最大宽度是 1.7×10^7 km, 而云的特征尺度, 平均为 5×10^6 km. 再例如彗星 Morehouse, 在较近太阳的某些日子里, 彗尾呈轴对称结构, 彗尾典型宽度为 8×10^6 km, 最大宽度为 1.8×10^7 km, 而云的典型尺度, 也是在 5×10^6 km 左右.

I 型彗尾中的流线, 能够被破坏而变成各别的云状物. 根据观测资料, Dobrovolsky 指出, 其不稳定变化的时间尺度, 是从几小时到几十小时^[19]. 根据文[4]和本文的基本观点, 可以来

解释这样的现象. 当 $\beta = 0$ 时, $H_{\beta}^*(kr_0)$ 为 $H_0^*(kr_0)$; 利用色散关系(5)式, 不难导出

$$I_{\text{mag.}}(\omega) = k \left[\frac{H_0^*(kr_0) \cdot B_0^2 - B_0^2}{4\pi\rho_e} - H_0^*(kr_0) \frac{\rho_e}{\rho_0} (v_e - v_c)^2 \right]^{1/2} \quad (9)$$

这里 $I_{\text{mag.}}(\omega)$ 是由(5)式所决定的不稳定性的生长率. 宁静太阳风中, 典型的等离子体浓度为 $5/\text{cm}^3$, 速度是 $v_e \cong 350 \text{ km/s}$, 磁场 $B_0 = 5\gamma$. 然而, 彗尾磁场一般为 10γ 左右, 高的可达 50γ ^[8,14]. 我们取 $B_0 \cong 10\gamma$. 彗尾离子浓度为 $10^1 - 10^3/\text{cm}^3$ ^[19,20], 彗尾等离子体速度 $v_e \sim 10 - 100 \text{ km/s}$ ^[9,13]. 设波的振幅和彗尾半径 r_0 相当(这是 $\beta = 0$ 时, “流线被破坏变成云”的不稳定性的条件), 彗尾直径一般可取为 $10^{10} - 10^{11} \text{ cm}$ 之间. $kr_0 \cong 1$ 时, 把上述的一系列等离子体参数代入到(9)式中去计算, 可得到典型的时间尺度(亦即“破坏成云的不稳定变化时间尺度”), 有

$$t = \frac{1}{I_{\text{mag.}}(\omega)} \sim 10^4 - 10^5 \text{ s} \quad (10)$$

这样, 计算出的结果, 是和观测相符合的.

观测告诉我们, 流线被破坏所产生的“云”, 其位置是不一的, 但是其典型位置是在 I 型彗尾和彗发之间的过渡区^[7], 即离开“彗尾流线源”大约 10^5 km 的地方. “绝对增长率” $I_{\text{mag.}}(\omega)$ 和“对流不稳定性” $I_{\text{mag.}}(k)$ 的关系是知道的^[21], 可以被下列的公式联系起来:

$$I_{\text{mag.}}(\omega) = v_g \cdot I_{\text{mag.}}(k) \quad (11)$$

在这里

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} \quad (12)$$

为群速度. 设“流线破坏成云”的不稳定的最大的几率位置发生在离开“流线源”距离为 L 的地方. 很显然, 它应该是

$$L \cong v_g t, \quad t = \frac{1}{I_{\text{mag.}}(\omega)} \quad (13)$$

因为 $\rho_e \gg \rho_0$ 必须成立, 从公式(5), 我们便能得到

$$v_g \cong v_e \quad (14)$$

对“彗尾流线源”附近的等离子体速度, Stumpff^[10]和 Jockers^[6]进行了测量和计算, 得出该处具有极小的速度值, 大约 $v_e \cong 5 \text{ km/s}$. 这样, 就可算得 L 的大小是处于 $5 \times 10^4 - 5 \times 10^5 \text{ km}$ 之间. 可见, L 值的大小和观测的典型位置, 十分一致.

在文献[4]中, 我们从理论上演绎了 I 型彗尾中非线性波的演化特性, 本文进行了深入的讨论和分析, 特别是从不同的角度出发, 把理论和观测进行了比对, 得到了有力的验证. 许多常能观测到的彗尾现象, 在这里, 都能得到合理的解释.

参 考 文 献

- [1] Mendis D A and Harry L H, *Rev. Geophys. & Space Sci.*, 20(1983), 885.
- [2] Ershkovich A I et al., *Planet. Space Sci.*, 20(1972), 1235.
- [3] Roemer E, *Publ. Astron. Soc. Pacif.*, 82(1970), 768.
- [4] 李中元、童彝, 中国科技大学学报, 20(1990), 197.
- [5] Jockers K et al., *Astron. Astrophys.*, 21(1972), 199.
- [6] Ip W H et al., *Icarus*, 28(1975), 457.
- [7] Ershkovich A I & Chernikov A A, *Planet. Space Sci.*, 21(1973), 633.

- [8] 李中元, 中国科学(A 辑), 1989, No. 8, 841.
- [9] Wolf M, *Astron. Nachr.*, 180(1909), 1.
- [10] Stumpff P, *Z. Astrophys.*, 47(1959), 225.
- [11] Miller F P, *Astron. J.*, 74(1969), 268.
- [12] 李中元、阎林山、顾顺勇, 天体物理学报, 3(1983), 81.
- [13] Lust R, *Z. Astrophys.*, 54(1962), 67.
- [14] Battrick B, Rolfe E J and Reinhard R, Proc. 20th ESLAB Symposium, ESA Publ. Div., ESTEC, The Netherlands, 1986; 35, 189.
- [15] Li Zhongyuan, IC, No. 198, 1989, 1.
- [16] Li Zhongyuan, Proc. of 20th ESLAB Symposium, ESA, Publ. Division, ESTEC, The Netherlands, 1986; 161.
- [17] Brandt J C and Hodge P W, *Solar System Astrophysics*, McGraw—Hill, New York, 1964; 157.
- [18] Dobrovolsky O V, *ESRIN*, No. 163, 1971; 57.
- [19] Dobrovolsky O V, *Comets*, Nauka, Sci. Press, Moscow, 1966; 1.
- [20] 李中元, 天体物理学报, 5(1985), 1.
- [21] Ginzburg V L *et al.*, *ESRIN*, No. 163, 1971; 34.

The Evolution of Non-Linear Waves as Well as the Verification in the Plasma Cometary Tails

Li Zhongyuan

Gu Shunyong

(China University of Science and Technology)

Cheng Zongyi

Tong Yi

(Shanghai Observatory, Academia Sinica) (Beijing Normal University)

Abstract

In this paper, the features of evolution of non-linear waves are discussed. A quantitative analysis is given, and the theoretical conclusion is tested and verified with the observed data. It is pointed out that the non-linear waves can not keep stable in the axisymmetrical cometary tails, and "the streams and rays" will be broken into clouds. The article has also pointed out that the non-linear helical waves will be able to be stabilized in the non-axisymmetrical tails. By the model, many phenomena observed in I-type plasma cometary tails can be explained reasonably.

Key words: comets, I type cometary tails, space plasma processes.

高速摄影定量计测中的几个问题

杨 杰 吴月华 植村恒羲

(精密机械与精密仪器系)

摘 要

通过实验方法对高速摄影测试技术中的若干要素,主要是摄影频率和摄影倍率对解析精度的影响给出了对比定量关系.对目前我国广泛使用的高速摄影判读仪的解析误差和数据处理方法作了实验性分析和讨论.

关键词: 高速摄影,模糊量,分辨率,动态精度.

中图法分类号: TB872

1 引言

高速摄影作为一种非接触式的、对高速运动现象进行定性观察和定量测定的光学测试手段,已经在众多的学科领域发挥着独特的作用.从定性观察转而对高速现象的一些运动量进行定量测定已经成为一种趋势.

高速摄影定量测定的动态精度问题有其固有的特点.首先它是与时间紧密相关的测试技术.这个问题曾经一度为应用者们所忽视.同时它又受着摄影光学系统的分辨率、感光胶片材料分辨率的制约.它是动态光学成像记录,因此,摄影频率、摄影倍率、照明方法等都对计测的精度有着举足轻重的影响.计测过程中还必须把记录的图像再现出来加以判读,这样再现图像的清晰度也是不得不考虑的因素.在解析判读中的采样方式、数据处理方法等都对动态测定精度有着重大影响.

高速摄影测试包含诸多实验环节.全面、正确地把握各个环节,对每个环节的主要影响因素有个定量的认识,对充分运用高速摄影计测方法是至关重要的.

2 高速摄影中的相关要素

高速摄影相关要素很多,高速摄影机的种类、照明方法、胶片类别不同都会对测定精度产

生影响. 这里我们主要讨论摄影频率和摄影倍率对测定精度影响的定量关系.

2.1 摄影频率

高速摄影计测中最基本也是最重要的要求是能得到清晰的动态图像. 由于成像透镜的各种像差、摄影胶片的粒度限制以及连续走片记录时的像移等因素影响, 目前综合图像分辨率只能达到 50 对线/mm 以下^[1]. 把胶片上像的模糊量限制在 0.02mm 以下, 那么确定摄影频率时可依据如下公式^[1]:

$$F = \frac{vM}{0.02 \cdot K} \quad (1)$$

式中 v 为物体运动速度, M 为摄影倍率, K 为摄影机快门系数, F 为被确定的摄影频率.

我们通过记录钢球的自由落体过程, 测定下落过程中钢球在不同速度状态下的直径并求得测定误差来判定摄影频率对像的模糊量及解析精度的影响.

摄影倍率 $M = 1 : 10$, 阴影照明, 摄影频率分别是 100fps、300fps、900fps 和 2300fps. 解析结果如图 1(a)~(d). 纵轴为测定值误差.

根据公式(1), 自由下落后 0.13s 时的速度 $v = 1.27\text{m/s}$, 求得摄影频率 $F = 1300\text{fps}$.

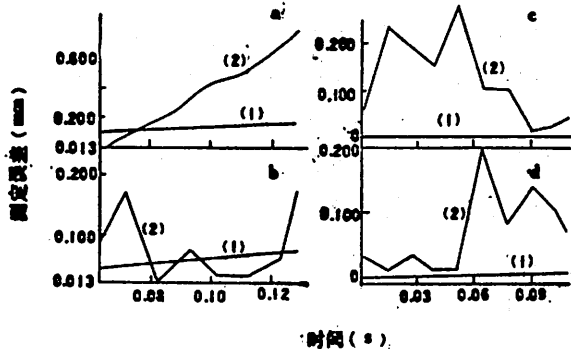


图1 胶片上像的模糊量分布(曲线(1))
和钢球直径测定误差分布(曲线(2))

- a 100fps, 间歇式相机; b 300fps 间歇式相机;
c 900fps, 棱镜补偿式相机; d 2300fps, 棱镜补偿式相机

由图可知, 当 F 为 300fps、900fps、2300fps 时, 其测定误差在同一量级上, 而当 $F = 100\text{fps}$ 时, 测定误差明显地随时间, 也就是随钢球运动速度的增加而增加. 当 $F = 300\text{fps}$, 0.13s 时钢球在胶片上的像移量 $\delta = 0.1\text{mm}$, 通常在确定摄影频率时取 $\delta \leq 0.02\text{mm}$, 是依据摄影系统的综合分辨率为 50 对线/mm 而来的. 实际应用中, 允许的象模糊量的设定, 首先和摄影倍率相关. 摄影倍率越大, 允许的象模糊量就可以相应取得大一些. 同时与胶片的判读方法有关. 至少可以说, 当摄影倍率 $M \geq 1/10$ 时取 $\delta = 0.05 \sim 0.1\text{mm}$, 将不会对最终解析精度产生明显的影响. 必须强调的是, 在这里讨论像模糊量的范围是以完整无缺地捕捉到高速运动现象为前提的.

2.2 摄影倍率

从公式(1)可知, 当计测对象和摄影频率确定之后, 摄影倍率 M 与像移量 σ 成正比关系. 在相同摄影频率、解析条件下, 摄影倍率分别为 1 : 10、1 : 50、1 : 100 时对自由落体现象进行

测定,图 2(a)~(c)是测定得到的位移曲线和误差分布.

很明显,提高摄影倍率可以有效地提高测定精度.

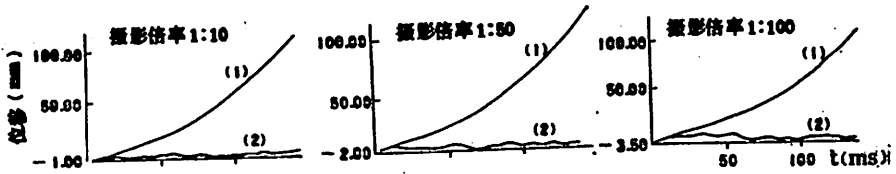


图 2 钢球自由落下位移测定曲线(曲线(1))和位移测定误差分布曲线(曲线(2))

3 高速摄影计测的解析误差和数据处理

目前高速摄影计测用解析判读仪主要有超声波接受系统和数字化板两大类. 这两类解析判读仪在解析精度上是属于同一量级的.

3.1 解析误差源

在物象比为 1:1 的前提下,判读仪的输入误差一般为 $\delta \geq 0.05\text{mm}$,解析实践证明,认真、细心地进行点输入,做到 $\delta = 0.05\text{mm}$ 并不十分困难. 图 1 和图 2 所表示的直接测定值的误差足以说明直接测定值的误差可以被限止在一定的范围之内. 但是解析得到的间接测定值,如速度、加速度的值,其误差常常大到惊人的地步. 图 3 是解析得到的钢球自由落下的位移、速度、加速度曲线. 速度曲线应为直线,加速度曲线应为 $y = 9.8\text{m/s}^2$ 的水平线.

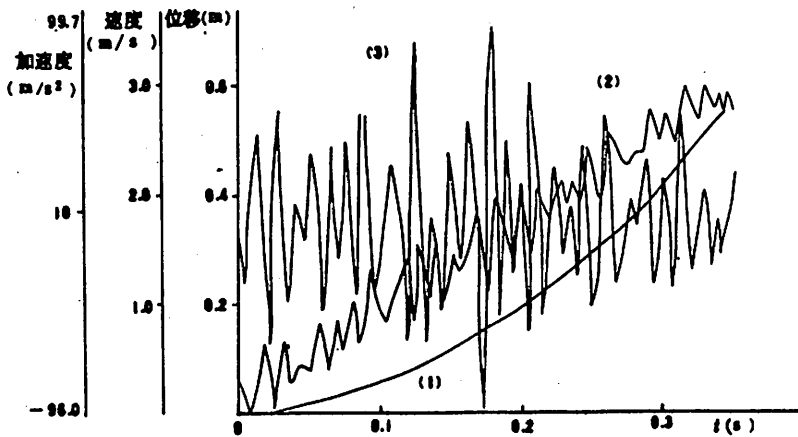


图 3 自由落体解析结果

(1)位移曲线 (2)速度曲线 (3)加速度曲线

根据误差理论,当有函数

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

其函数误差

$$\Delta y = \frac{\partial f}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} \Delta x_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} \Delta x_n \quad (2)$$

由(2)可推知,测定的速度值和加速度值的误差分别为

$$\Delta v = \Delta t^{-1}(\Delta p_{i-1} + \Delta p_{i+1})/2 \quad (3)$$

$$\Delta a = \Delta t^{-2}(\Delta p_{i-2} + 2\Delta p_i + \Delta p_{i+2})/4 \quad (4)$$

式中 Δp 为测定的位移值误差, Δt 为相邻解析画幅之间的间隔时间,这里我们假定由时标读取的时间值误差可以忽略不计.

由(3)式和(4)式可以得到如下关系式:

$$\text{速度误差} \quad \Delta v \propto \Delta t^{-1} \quad (5)$$

$$\text{加速度误差} \quad \Delta a \propto \Delta t^{-2} \quad (6)$$

高速摄影中 Δt 大都在毫秒或微秒级以下,这样,直接测定值误差 Δp 经 Δt 大大扩大并传递给函数 Δv ,而加速度误差 Δa 更是与 Δt 的二次级数成反比,由此看到图3所得到的加速度值就不足为怪了.

3.2 平滑方法的选择

从(3)式、(4)式可知, Δv 和 Δa 除了和 Δt 有反比关系外,同时与 Δp 成正比关系.为了减小 Δv 和 Δa ,从理论上分析,加大 Δt 是有效的,而实际上增大 Δt 是有限的,有时甚至是不可能的.减小速度误差和加速度误差的根本途径在于减小直接测定的位移值的误差 Δp ,当 $\lim_{\Delta p \rightarrow 0} \Delta p = 0$ 时, $\lim_{\Delta p \rightarrow 0} \Delta v = 0$, $\lim_{\Delta p \rightarrow 0} \Delta a = 0$. 因此,对直接测得的位移曲线给以恰如其分的、切实有效的平滑处理,将误差值 Δp 减到尽可能的最小,就十分重要了.

用任何一种方法测得的位移——时间曲线都无疑带有系统误差和随机误差.这里所说的平滑处理就是利用最小二乘法,对某一区间假设一函数,使得测量值与此函数曲线上对应点的平方差为最小,使测定值变为一条光滑的曲线.我们总是希望平滑处理后的光滑曲线更加逼近真值.

对于不同现象的位移曲线应有不同的平滑方法.在高速摄影研究的现象中,较为多见的运动状态是匀变速运动或准匀变速运动.碰撞振动等现象比较复杂,对其平滑方法不在此讨论.

仍以自由落体的位移——时间曲线的平滑为例,其位移——时间曲线应是抛物线,现在常用的平滑方法是抛物线法、加权法和直线平均法.

用上述三种方法对高速摄影实验记录的位移曲线分别进行五次平滑,然后对时间微分得到速度——时间曲线.平滑处理的结果表明,直线平均法平滑后的速度曲线最接近真值.

加权法是我国进口判读仪中对速度曲线进行平滑处理的方法.图4中的曲线(1)是用直线平均法平滑了位移曲线后再对时间微分得到的速度曲线.曲线(2)是先对位移曲线进行时间微分后再用加权法对速度曲线平滑处理的结果.

由于自由落体位移曲线是非对称的一侧抛物线曲线,使用抛物线法进行平滑其端点处理比较繁杂,效果不甚理想.

不论哪种方法,实验证明,对位移曲线平滑处理后再进行数值微分求得速度值比先数值微分再对速度曲线平滑处理更加有效.

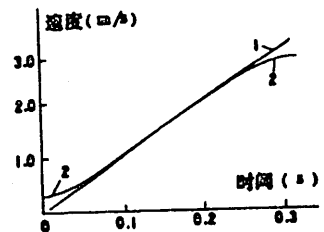


图4 平滑后的速度曲线

具体的平滑公式、对加速度值的平滑效果以及图 4 中曲线(2)两端对真值逐渐偏离的原因分析和解决方法参看文献 5。

4 小结

高速摄影计测中的一个关键要素是时间,它使间接测定值的误差成几何级数增大。因此时间 t 的选择(包括摄影过程中的时间要素和解析过程中的时间要素)、以及对它传递的误差在计测过程中务必给予充分的注意。

摄影倍率是在可能的条件下越大越好,而摄影频率却并非越高越好。在充分保证胶片上像的清晰度并足以捕获高速现象的全过程的情况下,过分提高摄影频率是没有必要的,它不仅会给实验带来难度,而且给解析判读带来困难。全面考虑摄影条件,在一定范围内适当加大允许模糊量,降低摄影频率,对提高动态解析精度是有利的。同时,在解析判读中,在允许的范围内加大胶片的解析步长也可以减小传递误差的。正确的数据处理方法将会大幅度提高动态高速图像计测的精度,尤其对间接测定值的解析精度的提高效果十分明显。

参 考 文 献

- [1] 植村恒毅编,画像计测入门,株式会社昭晃堂,东京,1980:2-16.
- [2] 费业泰,误差理论及数据处理,机械工业出版社,北京,1981,6~58.
- [3] 全国高速摄影专业委员会,全国影片判读和数据处理讨论会论文集,南京,1984年.
- [4] Yang Jie(杨杰),Proceedings of the 18th International Congress on High Speed Photography and Photonics, SPIE, Washington, 1989:786~790.
- [5] 杨傑, FILM ANALYZER SYSTEM 解析精度の測定と検討——画像计测の動的精度に関する研究(第 1 報),日本精密工学会,东京,1986年.

Problems in Quantitative Measurement With High Speed Photography

Yang Jie Wu Yuehua T. Uyemura

(Dept. of Precision Machinery and Instruments)

Abstract

The paper discusses several essential factors of the high speed photography measurement technique (mainly through experimental approach), presents the quantitative relationship among these factors, and meanwhile studies the analytical error and data processing methods of the film motion analyzer.

Key words: high speed photography, blur quantity, resolution, dynamic precision.

心电计算机辅助诊断中的波形检测和识别方法研究

冯焕清 张更生 张作生 董守玲

(中国科学技术大学)

薛长海

(北京中关村医院)

摘 要

将医生读图经验引入波形识别,抛弃了仅就波形形态进行识别的做法,提出了采用 I、V₅ 导双基准导联进行波形检测和多基线体系实现参数测量等新方法。用本方法编写的自动诊断程序可诊断 40 多种心脏病。经 304 例验证及 313 例临床应用,与医生读图的符合率超过 90%,说明该方法对提高自动诊断的正确率有显著效果。

关键词: 心电计算机辅助诊断,心电波形自动检测,心电波形自动识别。

中图法分类号: R318.04

1 概述

心电计算机辅助诊断自五十年代末问世以来已进入实用阶段,但尚未广泛应用,其主要原因是诊断的正确率停留在 70% 左右,可诊断的病种也有限。诊断错误约有 90% 是由波形检测和识别引起的^[1]。因此,探索新方法以提高波形检测和识别的准确性是改进自动诊断的效果,扩大其应用范围的根本途径。

我们的研究是在具有 256KB 内存、两个 1.2MB 软盘、8087 协处理器及图形功能的 PC 兼容机 PDC-Ⅲ 上进行的。标准 12 导心电图(ECG)由 12 个增益 1000~2000、带宽 0~100Hz 的高共模抑制比 ECG 放大器放大后,经多路开关加到一个 12 位 A/D 数字化,采样率为 250Hz。每导采集 1250 点,并显示波形,人工选定后存成数据文件。

程序用 FORTRAN 语言编写, 模块化结构, 调 8088 汇编子程序实现采样和波形显示.

研究内容包括: 选择基准导联; 寻找 QRS 波群主峰点; 确定基线漂移校正算法; 周期选择; 选定特征参数; 研究波形检测及识别算法, 并编写出相应的程序. 图 1 是程序的主流程图. 该程序向自动诊断程序提供 240 个特征参数, 其中包括每导均要计算的 19 个特征参数(表 1)和 12 个特殊参数(表 2). 诊断程序根据它们及医生读图经验完成自动诊断, 打印出参数表和心脏病类型提示, 并绘出波形.

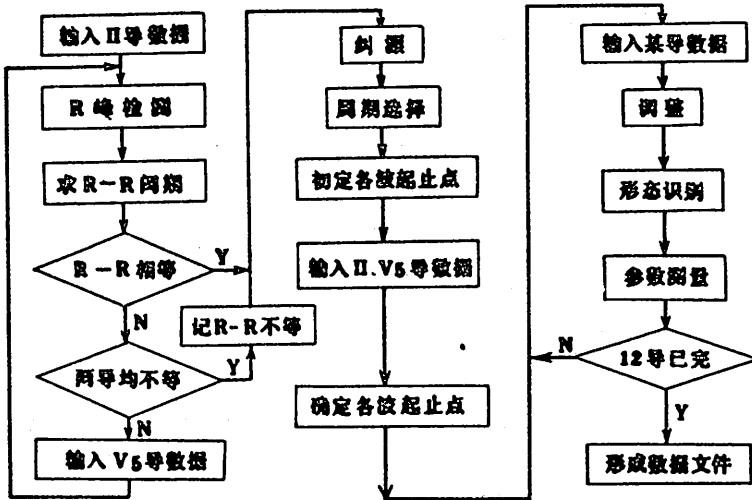


图 1 主流程图

表 1 心电图特征参数

P_{a1} —第一 P 波幅值	P_{a1} —第一 P 波宽度	P_{a2} —第二 P 波幅值
P_{a2} —第二 P 波宽度	Q_a —Q 波幅值	Q_d —Q 波宽度
R_a —R 波幅值	R_d —R 波宽度	S_a —S 波幅值
S_d —S 波宽度	STD—ST 段改变幅值	T_{a1} —第一 T 波幅值
STE—ST 波改变特性	T_{a2} —第二 T 波幅值	P-R—P-R 间期
Q-T—Q-T 时间	QRS—QRS 宽度	R_{1a} —后 R 波幅值
R_{1a} —后 R 波宽度	T_{as} —12 个特殊参数	

表 2 特殊参数 T_{as}

P1— V_1 导 V_{AT} 时间	P2— V_2 导 V_{AT} 时间	P3— Δ 波特征参数
P4—I、aVL 导宽 R 波或切迹	P5— V_2 导 R 波切迹	P6—保留
P7—心率值	P8—保留	P9—R-R 间期差值
P10— V_1 导 R 波切迹	P11— V_5 、 V_6 导宽 R 波或切迹	P12—有早搏

2 基准导联的选择

通常, 自动诊断系统仅以 I 导作基准, 对波形分析后确定各波的起止点, 如图 2 所示.

后以此为基准,经适当调整来确定其它各导波形的位罝。

实际上波形的形态变化较大,单导的波形有时不典型,难以正确检测。医生读图时总是考察几个导联来解决此矛盾的。为此,我们选择了一般情况下 P 波较明显的 I 导以及 QRS 波群和 T 波都较明显的 V_5 导的双基准导联。两导可互相配合而弥补单一基准的不足,为顺利进行后续处理打下了良好基础。

3 R 峰检测

ECG 自动分析总是先检出 R 峰,以其位置为后续分析的时间基准。常用幅度法、面积法或斜率法检测 R 峰^[2]。前两种方法在大 T 波时易出错,因此选用斜率法。在 QRS 低电压时斜率法也会出错,但低电压同时出现于 I、 V_5 导的情况极少, V_5 导中 R 峰幅度一般比 T 波大,可用它来纠正 I 导中的错误。

用两点差分法计算出 I、 V_5 导的差分值,然后在 I 导中找出最大差分值 RMM 以及它两边的极大差分值 RML 、 RMR ,以两者中较大的为 RMA ,据此初步确定斜率阈值

$$RM = J * RMA / 50 \quad (1)$$

式中, J 是经验数据。用此阈值检测到的 R 峰位置存成数组 $IR(K)$,若 K 太大或太小,应适当调整 RM 。根据 $IR(K)$ 计算 R-R 间期,若各 R-R 间期明显不等,再对 V_5 导进行 R 峰检测,用其结果修正 $IR(K)$ 数组。这样,可有效避免早搏及低电压干扰,提高 R 峰检测的准确性。

4 波形预处理

4.1 基线漂移校正

由于采用了高共模抑制比放大器、擦拭皮肤、涂电极膏、人工选定波形等措施,波形中主要存在病人的呼吸与蠕动引起的低频基线漂移。我们在 R 峰检测后进行基线漂移校正。

常用的 ECG 纠漂方法有二次样条函数法、状态空间法和多项式拟合法等^[3,4],主要适用于数据量大和漂移严重的情况。我们只选一个周期进行测量,在单个周期内的漂移是单调上升或下降的,因此可用两点直线法纠漂。但此法要先找出 P、T 波,用 QRS 前后两个 T-P 段内的点实现校正,抗干扰能力小,在 TP 融合波时易出错。为此,我们将算法改为以 QRS 前后的最长平坦段的中点为基准点,用两点直线法纠漂,效果很好。具体步骤是

(i) 用四点差分法计算各波形点 $X(I)$ 处斜率 $D(I)$,即

$$D(I) = \frac{X(I+2) - X(I-2)}{8} + \frac{X(I+1) - X(I-1)}{4} \quad (2)$$

(ii) 在 R 峰前后找出各点斜率均小于预定阈值 PC 的平坦段,如其长度超出经验范围 $N_0 \sim N_1$,应调整 PC ,直到找到合适的最长平坦段。

(iii) 计算这两个最长平坦段的中点 IB 和 IE 间连线的斜率 S ,即

$$S = \frac{X(IE) - X(IB)}{IE - IB} \quad (3)$$

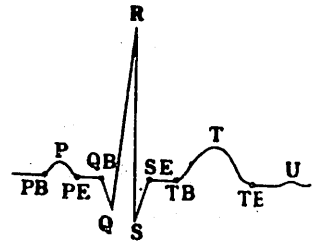


图 2 典型的心电波形

(iv) 计算这段波形上各点 $X(I)$ 的漂移量

$$\Delta X(I) = S * (I - IB) \quad (4)$$

(v) 从 $X(I)$ 中减去 $\Delta X(I)$ 便实现了纠漂。

4.2 周期选择

由于 ECG 的周期性较强, 因此自动诊断只需测量一个周期。纠漂后按下述原则选取典型的周期:

(i) 去掉首尾两个可能不完整的周期。

(ii) 根据 R-R 间期剔除可能的早搏周期。

(iii) 根据最长平坦段中点 IB 、 IE , 算出各周期内的最大漂移量

$$\Delta_n = |X(IE) - X(IB)| \quad (5)$$

取 Δ_n 最小的周期为典型周期。

5 波形检测

波形检测是从典型周期里检测出 P、T 波和 QRS 波群, 即定出图 2 中标出的各波的起止点。检测只在两个基准导联上进行。

5.1 QRS 波群检测

QRS 波群检测是 ECG 自动分析中的一项关键技术^[5,6]。R 峰检测仅确定了 QRS 波群的大致位置, 必须在此基础上精确判定其起止点 QB 和 SE。常用斜率法检测。二点或三点差分法易受干扰影响, WBI 函数法抗干扰性好, 被成功地应用于动态 ECG 分析^[7]。它通过计算两次微分并整流, 并将结果相加, 使 QRS 波群处理为近似方脉冲, 大致定下它的范围, 但不能精确定出起止点。若将对小干扰有较好抑制作用的四点差分法与它结合, 效果甚佳。设 PC_1 、 PC_2 是经验阈值, 只要 WBI 函数值 $y(I)$ 和四点差分 $D(I)$ 满足

$$|D(I)| > PC_1 \text{ 或 } |y(I)| > PC_2 \quad (6)$$

便认为是 QRS 波群。算法从 R 峰位置 $IR(JK)$ 前 4 点开始, 向前找出 QB, 向后找出 SE。

此法对大多数波形有效, 但下述情况易出错, 需加以修正或附加判据:

(i) 小 r 波、小 S 波或小 Q 波。这类情况一般只出现于一个基准导联, 如图 3 中 I 导为小 S 波, 但 Q 波明显, 而 V_6 导为小 Q 波, 但 S 波幅度较大。两导互相补充便能正确找到 QB 和 SE。

(ii) 大切迹和大平台。它们出现在 R 峰顶部, 斜率小而不满足(6)式, 但幅值较大(图 4a)。若被测点与基准点 IB 间的幅值差 Δh 大于经验阈值 PC_3 , 便认为它仍在 QRS 范围内。

(iii) J 点抬高及心动过速引起的 P 波干扰。前者使 ST 段斜率接近 QRS(图 4b), 后者使 P 波与 QRS 间界线不分明(图 4c)。这些点的幅值常满足 $\Delta h > PC_3$ 判据, 但已落在 QB 和 SE 之外。为此, 增加一个时间阈值 PC_4 。它等于系统可诊断病种的波形中的最大 QRS 宽度之半, 当被测点到 R 峰的时间大于 PC_4 时, 便认为是这两类干扰。若两导均有干扰, 可适当增大 PC_1 和 PC_2 来排除它们。

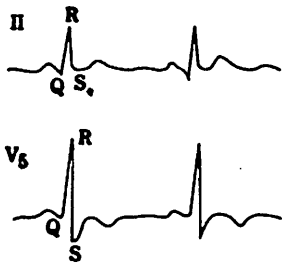


图 3 I、V₆ 导波例子

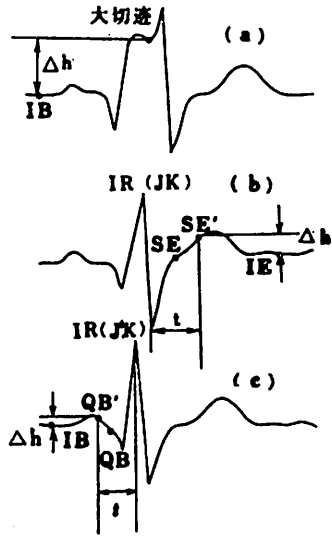


图 4 附加判据示意图

图 5 是 QRS 起点 QB 的检测程序流程, 终点 SE 的检测与此类同。

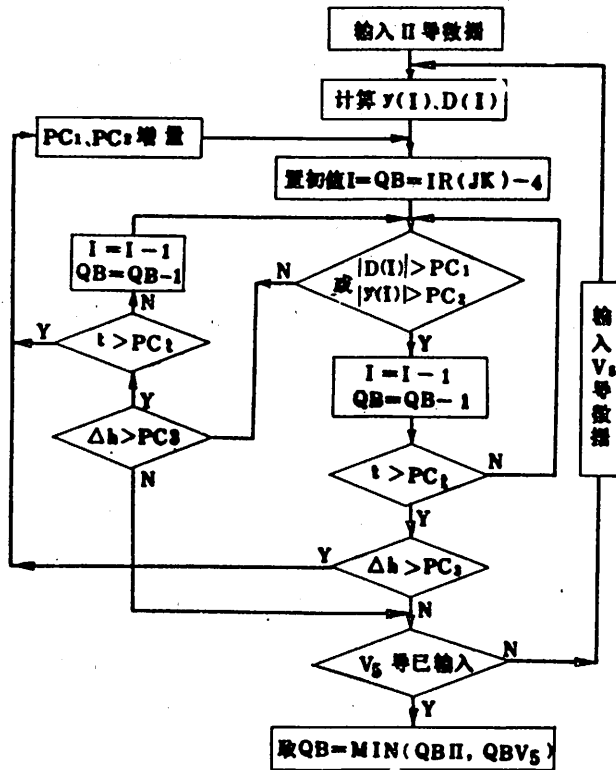


图 5 QB 检测流程

5.2 P、T 波检测

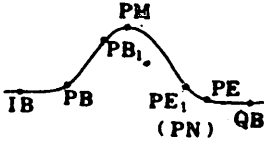


图 6 P 波的检测

P、T 波斜率特征不明显,还常有低电平情况,检测难度较大,尤其 P 波幅度又小,更为棘手. 以 P 波为例说明它们的检测方法.

选定合适的斜率阈值,自 QB 向前,用(6)式初步定出 P 波的起止点 PB_1 、 PE_1 (图 6),然后修正.

(i) 在 $PB_1 \sim PE_1$ 内找出最大和最小值点 PM 、 PN .

(ii) 检查它们与基准点的幅度差,以确定是否存在

在双向 P 波,即

$$\begin{aligned} \text{若 } [X(PM) - X(IB)] > PC_4 \text{ 则存在正向峰} \\ \text{若 } [X(QB) - X(PN)] > PC_4 \text{ 则存在负向峰} \end{aligned} \quad (7)$$

(iii) 以 IB 和 QB 为基准点,分别对 PB_1 和 PE_1 纠正:

$$\text{若 } \frac{X(PB_1) - X(IB)}{X(PM) - X(IB)} > PC_5 \text{ 则 } PB_1 = PB_1 - 1 \quad (8)$$

$$\text{若 } \frac{X(PE_1) - X(QB)}{X(PN) - X(QB)} > PC_5 \text{ 则 } PE_1 = PE_1 + 1 \quad (9)$$

其中 PC_4 和 PC_5 是根据经验选定的幅度阈值和比例常数. 通过纠正能较好地排除一些干扰,并显著改进 P 波平台、切迹、顶部平坦等斜率特征不明显情况的检测效果. T 波检测与此类似.

上述过程对 P、T 波低平、U 波干扰及频率较高的基线扰动等仍无能为力,传统方法在这些情况下容易出错. 由于用了双基准导联, I 导 P 波较明显, V_5 导 T 波幅值较大,若两导中 P 波或 T 波幅值比约为两倍,则取大的那导为基准,可较好解决波形低幅问题. U 波和基线扰动很少同时在两导中出现,并主要影响 P、T 波宽度. 若两导的 P、T 波幅度接近,但宽度比约为两倍时,取宽度小的为基准,能较好地排除这类干扰.

若两导均为 T 波低平,会将 TE 定得太远而误诊为 Q-T 延长. 为此,参照医生读图经验,采用下述根据心率 HR 和 R 峰位置 $IR(JK)$ 来确定 T 波起止点 TB 和 TE 的经验公式:

$$TB = SE + INT((NT - IR(JK))/6) - 5 \quad (10)$$

$$TE = NT + 5 \quad (11)$$

其中,

$$NT = IR(JK) + n \quad (12)$$

当心率 HR 为 ≤ 60 、 $60 \sim 80$ 、 $80 \sim 100$ 、 $100 \sim 120$ 和 > 120 时, n 分别取 100、90、80、70 和 60.

6 波形识别

波形识别是根据已检测出的各波形的位置来识别出所有导联中 P、QRS、T 波的结构,以便正确测量出各特征参数. 异常心电的波形结构较复杂,且易受干扰、切迹等的影响,如何快速、正确地识别出各种波形结构,一直是心电辅助诊断中的重要研究内容^[5,8].

6.1 12 导联各波位置的确定

波形检测确定的是基准导联中各波的位置,其余各导中波形位置 会稍有偏移,需要调整.

例如,某导中 QB 处的 $y(QB)$ 小于某个阈值,应将 QB 加 1,向右调整,反之则向左移动. 用同样方法对所有波形起止点都作适当调整.

6.2 多基线体系

基线是自动测量的基准,常以相邻两个 PB 或 QB 间的连线及 T-P 间最平坦段等为基线. 由于基线漂移、U 波干扰及波形检测误差等会影响基线电平,有些特殊波形难以用单一基线测准,因此单一基线易引入测量误差. 我们在分析了各种波形特点基础上,采用了适应于不同波形的多基线体系(表 3),以提高参数测量准确性.

Q 波	前 R 波	QS 波	S 波
后 R 波	J 抬高 S 波	P 波	T 波

表 3 多基线体系

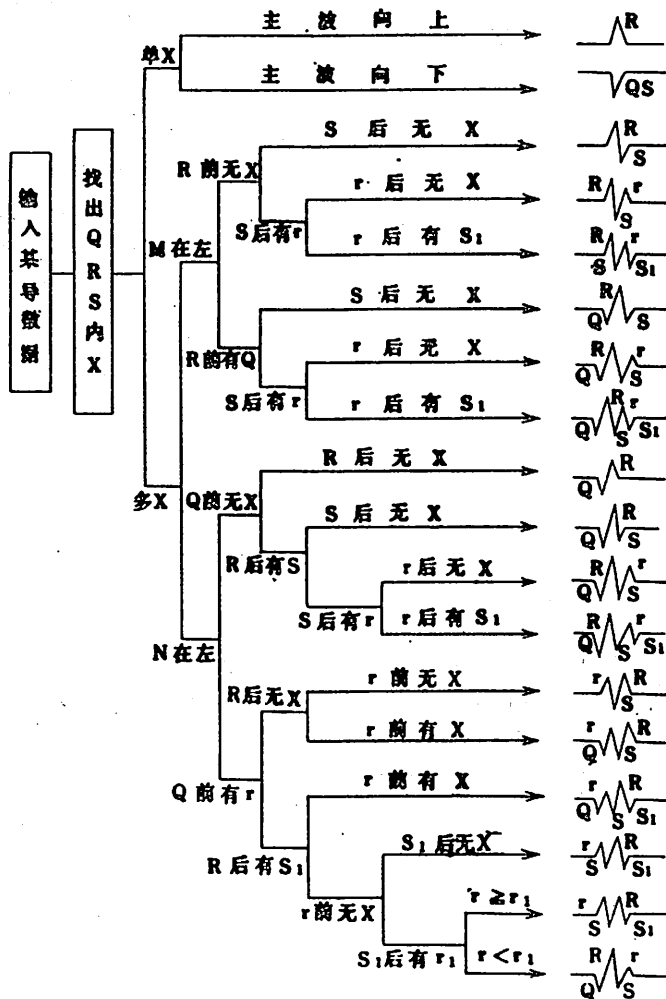


图 7 QRS 识别流程

X 极值点, M 极大值, N 极小值

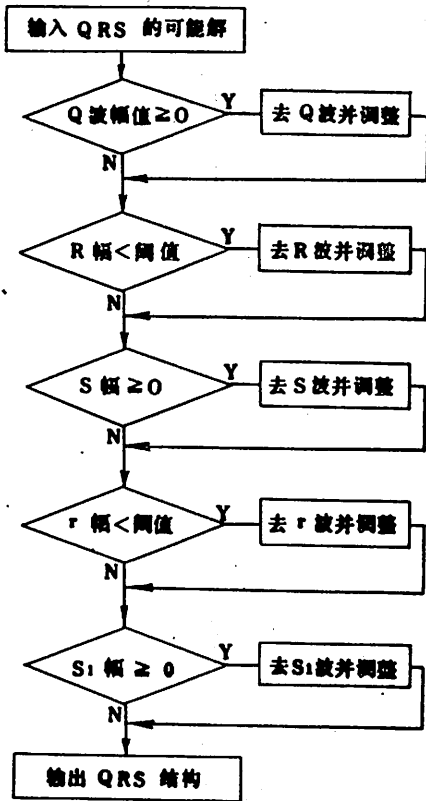


图 8 QRS 检验和调整流程

6.5 疑难波形的识别

除此以外,我们还着重探讨了 Δ 波、R 峰顶端粗钝和切迹、小 r 波等疑难波形的识别方法,有效提高了预激综合症、束支传导阻滞和心肌梗塞等病种的诊断准确性,扩大了算法的适用范围.有关方法将另文介绍.

6.3 P、T 波识别

P、T 波形态较简单,可能呈单向或双向结构,它们的识别方法相同.以 P 波为例,只要算出 PB~PE 内最大值和最小值点 PM 、 PN 与 PB 的幅值差 Δh_1 和 Δh_2 ,与阈值比较判断出单峰或双峰结构,并根据 Δh_1 和 Δh_2 的符号定出峰的方向.如是双峰,再进一步从 PM 和 PN 的位置确定它是先正后负还是先负后正的形态结构.

6.4 QRS 波群识别

QRS 波群的结构较复杂,再加上切迹等的影响,形态多变.但与 P、T 波相比,其频率较高,不易受噪声干扰,因此可依据极值点来识别其结构.先在 QB~SE 内找出所有极值点,然后用图 7 的剪枝法对波形进行详尽的识别,确定出包含了切迹或干扰在内的初步波形结构.图中的 S_1 、 r_1 是为便于识别引入的辅助参数.

接着,按图 8 的流程对初步结果进行检验和调整.先依据各波的幅值特点来剔除假波形,然后对整个波形结构作相应的调整.调整过程可用图 9 说明,其中 (a) 是 $RSrS_1$ 初步结构.可见, S 波幅值大于零,是假 S 波,应去掉.而 S_1 波的幅值小于零,它是实际上的 S 波.这样, S 和 r 波便是 R 波上的切迹.调整后得到 (b) 的正确结构.

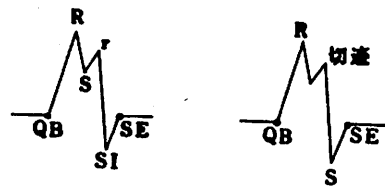


图 9 QRS 调整示例

7 结果

根据以上算法写成的自动诊断程序,用来自十几家医院的 304 个病例进行了验证.正常组 34 例,与医生读图符合率为 100%.病人组 270 例,含 34 类病种,符合率为 93%,其中 106

例 ST-T 异常、14 例预激综合症和 7 例左束支传导阻滞的诊断基本正确。

目前,本算法已配置在香港创建公司的 HBD-I 心脑电自动诊断仪上,于 1988 年低投入临床使用,可诊断的病种达 40 余种. 表 4 是收到的 313 例报告统计(排除了房颤)。

表 4 临床应用结果

单 位	总数(例)	正确(例)	正确率(%)	错误率(%)
上海六院	128	121	94.5	3.9
中关村医院	120	111	92.5	4.2
创建公司	65	58	89.2	10.8
合 计	313	290	92.7	5.8

验证与临床应用说明,本文提出的 ECG 自动检测和识别方法是行之有效的. 该方法还可用于心电向量和心律失常分析. 效果较好的主要原因是引入了医生读图经验. 我们仅选择了一个周期进行分析,若条件允许,能对采入的波形的每个周期均进行分析,找出最有代表性的波形特征,诊断结果有可能更接近于医生的读图水平。

感谢上海六院吴凤英大夫、南方医院刘池副主任医师、第一军医大学赖世忠副教授、合肥医研所陈学奎副研究员等在本工作完成中所给予的协助与指导。

参 考 文 献

- [1] Marques J et al., *Comput. Biomed. Res.*, 19(1986), 213—223.
- [2] Coleman J D et al., *J. Med. Eng. Tech.*, 3(1979), 235—241.
- [3] Meyer C R et al., *Comput. Biomed. Res.*, 10(1977), 450—470.
- [4] Pahlm O et al., *IEEE Trans. BME*, 34(1987), 158—165.
- [5] Jenkins J M, *Progress in Cardiovascular Disease*, 25(1983), 367—403.
- [6] Koeleman A S M et al., *Med. Bio. Eng. Comput.*, 23(1985), 213—219.
- [7] 冯焕清, *医疗器械*, 9(1985), 1—6.
- [8] 吕维雪, *医疗器械*, 6(1982), 35—40.

Automatic Waveform Detection and Recognition in Computer-Assisted Interpretation of Diagnostic ECG

Feng Huanqing Zhang Gengsheng

Zhang Zuosheng Dong Shouling

(China University of Science and Technology)

Xue Changhai

(Beijing Zhongguancun Hospital)

Abstract

The Methods of automatic waveform detection and recognition in computer-assisted interpretation of the diagnostic ECG are presented in this paper. By introducing cardiologist's experiences into recognition algorithm, the traditional methods are abandoned which recognize waveform only by the morphology of the waves. Two new methods are described; one uses both I and V₅ lead as base lead in waveform detection, and the other works on a multiple baseline system for parameter-extracting. The results of evaluations with 303 subjects and clinic applications for 313 cases gave the success rate of greater than 90%, which shows that the algorithm is effective for raising the accuracy of automatic ECG diagnosis.

Key words: computer-assisted interpretation of diagnostic ECG, automatic ECG waveform detection, automatic ECG waveform recognition.

快速查表法在实时检测中的应用

吴耿锋

(电子技术基础部)

摘要

介绍了快速查表法的原理及其在实时检测中,例如在参数校准、轨迹跟踪和目标鉴别中的一些应用,并以一个用于电子散射实验的强子探测器为例,说明查询表的具体设计方法.

关键词: 查表法, 查询表, 实时检测, 响应时间.

中图分类号: TP274

1 快速查表法的基本原理及特点

查表法(Table Look-up)通常是指从存储于计算机中的函数表中,查找对应于一个自变量的函数值的过程. 本文介绍的快速查表法是指基于高速大规模集成电路RAM(或ROM)而设计的一种用于实时检测的、具有某种特殊功能的快速译码器. 它的基本原理见图1. 实时系统的输入信号组成存储器的地址线输入,存储器的内容作为一张查询表(look-up table, 简称为LUT),查表的结果作为实时输出. 输入地址线和输出数据的位数可根据实际要求选择. 查询表的内容由计算机控制通过数据总线输入. 当计算机送完查询表内容后,查询表一直处于读状态(也可设计成对该状态进行控制或直接做成ROM).

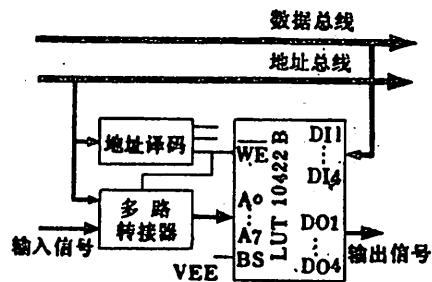


图1 查询表的一般结构

一张或多张查询表的组合被广泛用于实时检测中的参数校准、轨迹跟踪和目标鉴别等^[1]. 查表法的优点是显而易见的. 首先,输出对输入的响应时间极快. 这个时间取决于RAM的读出时间. 图1中的ECL 10422B RAM 仅需10ns 读出时间,这使得查询表适用于实时处理系统.

其次,查询表受控于计算机,内容更新方便且易于调试,即使在检测过程中也可以更换查询表的内容以达到不同的控制目的.输出信号的多少可根据需要确定,而输入信号有多种组合,具有相当的灵活性.

2 快速查表法用于参数校准

实时系统中传感器特性曲线的非线性校准及增益归一化等,可以很容易地通过查询表来实现.例如某一热电偶的 mV 值与温度值呈非线性关系,那么只要设计一张查询表,使其按照所给的非线性曲线的规律,存储相应的温度值,那么对于不同的 AD 转换输入的 mV 值,查询表将输出经校准的温度值,从而达到了非线性校准的目的.

利用查询表还可以对不同量程范围的传感器进行增益归一化.如表 1 所示,设有四个线性传感器,它们分别检测一个粒子经过传感器后损失的能量.由于量程范围不同,AD 转换最小量化单位对应的 mV 值或能量 MeV 值也不同.若计算粒子损失的总能量,简单地累加 AD 转换值(129)是毫无意义的,必须进行增益归一化而得到正确的累加值(77.74MeV).

表 1 增益归一化举例

传感器号	0	1	2	3	累加
传感器最大输出(mV)	10.00	14.00	16.00	20.00	
相应的最大粒子能量(MeV)	20	30	40	100	
MeV/最小量化单位	0.32	0.48	0.63	1.59	
某 ADC 转换值(4bit)	35	28	54	12	129
对应的实际能量值(MeV)	35×0.32	28×0.48	54×0.63	12×1.59	77.74

图 2 为实现上述增益归一化的查询表结构.设每个传感器输出 6 bit($bit_{6..1}$) AD 转换值和 2bit

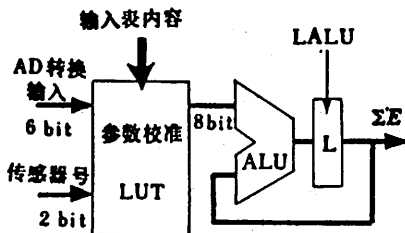


图 2 参数校准查询表

($bit_{2..1}$)传感器号作为查询表的输入.查询表根据传感器号,对输入的 AD 转换值乘上相应的增益系数作为输出信号供加法器累加.设四个传感器信号是依次串入查询表,那么经过四个读周期将可获得能量累加值.这张表仅需 256×8 bit RAM 芯片一片.图中锁存信号(LALU)必须同步于输入信号并有一定的延时.延时时间为查询表的读出时间和 ALU

的运算时间之和.如果要对四个传感器的值再一次累加时必须对能量锁存器清零.

3 快速查表法用于轨迹跟踪

轨迹跟踪(或称轨迹寻找器)是指将由传感器获得的轨迹参数与预定的轨迹模式进行比较,相符时给出触发信号.为了说明查表法在轨迹跟踪中的应用,这里以一个电子散射实验中的强子探测器为例^[2,3].图 3 为该探测器的顶视图,它仅是实际探测器的一部分.当粒子由光源射出,依它们的能量大小,或穿过四层探测器,或停止在某一层上.显然,有效轨迹必须是由

光源出发的连续直线。当有粒子击中某探测器时,该探测器输出击中有效信号(hit signal, 1 bit, HS=1),否则给出击中无效信号(HS=0)。一个最简单的轨迹跟踪办法是把 16 个传感器的击中信号(HS₀₋₁₅)作为一张大查询表的地址输入,输出为 1 bit 的触发信号。这张表的内容很简单,只要将对应于 HS 的有效组合(即符合连续直线规律)而形成的地址,其对应的存储单元置 1。这样需要 2¹⁶×1 bit 即 64K×1 bit 的 RAM,这显然是不经济的。

简化的办法是将输入信号根据情况分组,用若干张小查询表代替一张大的查询表,而查询表之间受一定的逻辑关系制约,这有些类似分级译码。以上述为例,每层探测器为一组,则可用四张小查询表代替原来那张 64K×1 bit 的大查询表(见图 4)。

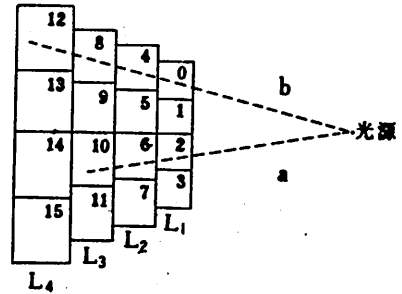


图 3 部分强子探测器的顶视图

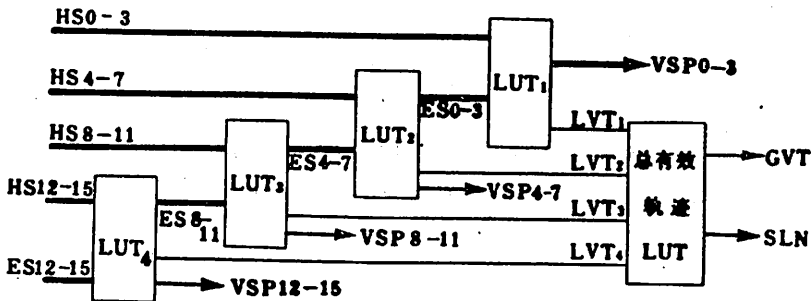


图 4 轨迹跟踪查询表结构

由图 4 可知,来自 16 个传感器的击中信号 HS₀₋₁₅分别作为四张查询表的部分输入地址,另一部分地址来自后继的表输出。例如 LUT₂除了 HS₄₋₇为部分输入外,还有后继的 LUT₃输出的使能传感器信号 ES₄₋₇(enable sensor)作为另一部分输入。ES₄₋₇制约了 LUT₂的内容。以图 3 中轨迹(a)为例,轨迹跟踪由最后一层向前跟踪。由于第三层 10 号传感器被击中,则在第二层上符合直线轨迹的可能被击中的传感器为 6 号或者 7 号,或者 6、7 号同时被击中。因此,ES₄₋₇可能为 0010,0001 或 0011(设 1 为击中),其最终输出取三者的逻辑“或”值,即 ES₄₋₇=0011。同样,LUT₂也可输出类似的 ES₀₋₃去制约 LUT₁。查询表的其它输出还有 1 bit 的局部有效轨迹信号 LVT(local valid track)以及 4 bit 的有效传感器位置信号 VSP(valid sensor position)。VSP 中置 1 的那一位直接指明了传感器的位置。最后,LVT₁₋₄作为总有效轨迹查询表的输入,它的作用是从探测器层的角度进一步判断轨迹的连续性以排除由于背景噪声等引起的干扰。当确认粒子轨迹为有效后,总查询表输出 1 bit 的总有效轨迹信号 GVT(global valid track)和 3 bit 的停止层号 SLN。经上述简化后,对 RAM 容量的要求大大降低,不过这是以降低速度为代价的。尽管这样,该设计也可在 50ns 内完成轨迹跟踪的任务,这是一般处理器难以完成的。

4 快速查表法用于目标鉴别

目标鉴别指的是对被测对象的识别。在上述强子探测器的例子中,我们希望进一步鉴别

出具有有效轨迹的粒子究竟是质子还是电子。在用查表法鉴别前,先建立判别准则。由原子结构可知,质子的质量远大于电子,因此具有相同入射能量的质子进入探测器后其损失的能量比电子多。据此,我们可以通过质子、电子能量损失分布曲线找到一个阈值以区分质子和电子。具体过程如下:

- (1)累加具有有效轨迹的粒子在探测器中损失的总能量 ΣE ;
- (2)用计算机模拟的方法获得停止在不同层上的粒子的能量射程比 E/X 的阈值 R_{EX1} 、 R_{EX2} 、 R_{EX3} 、和 R_{EX4} 其中 X 为光源到不同探测器层的垂直距离^[3];
- (3)根据粒子停止的层号,比如说第三层,计算入射粒子的 $R_{EX} = \Sigma E/X$,并比较 R_{EX} 与 R_{EX3} 。当 $R_{EX} > R_{EX3}$,该粒子判别为质子,反之为电子。

现在考虑如何设计基于查询表的目标鉴别器。从前述轨迹跟踪查询表可获得停止层号 SLN(stopping layer number)及有效传感器位置信号 VSP_{0-15} 。现假设在前级处理器中已获得所有能量输出为非零的传感器号 SN(sensor number)及相应的能量输出 E ,并存于数据寄存器内,那么目标鉴别器应完成如下任务:

- (1)将 VSP_{0-15} 作为部分输入信号;
- (2)从数据寄存器中读入一个 SN 及相应的能量 E ;
- (3)对 SN 与 VSP_{0-15} 作相符比较。SN 与 VSP_{0-15} 的相符不是指数值上的相符,而是位置与号码的相符。当 SN 与 VSP_{0-15} 中的任一个相符时,传感器号比较器输出传感器号有效信号 SNV(sensor number valid)以允许 ALU 累加相应的能量 ΣE ;

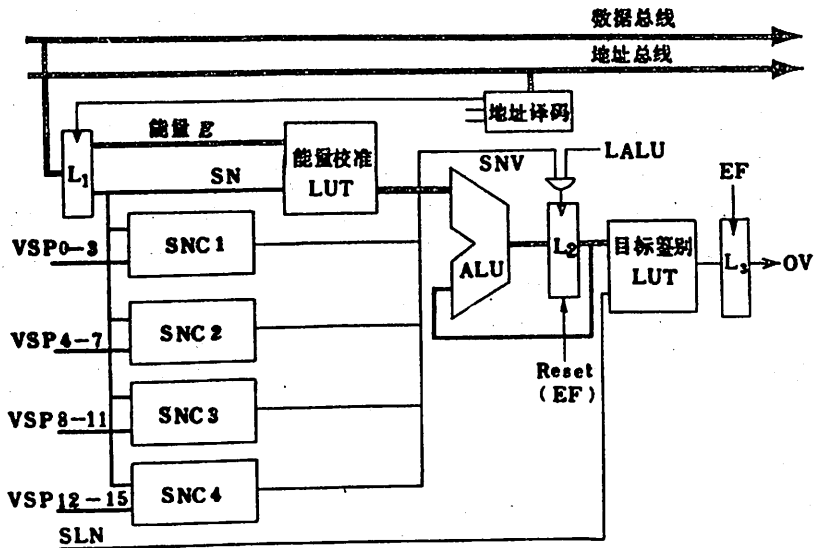


图 5 用查询表组成的目标鉴别器

- (4)增益归一(能量校准);
- (5)如果(3)中未能给出相符信号,返回(2)中去直至一个事件结束;
- (6)将 ΣE 转换为 $R_{EX} = \Sigma E/X$ 并与相应的阈值 R_{EX1-4} 比较。

上述各步中,(3)、(4)和(6)都可用查询表来实现。按照上述思想设计的目标鉴别器如图 5 所示。当计算机输入一个 SN 及相应的 E 后即被 L₁ 锁存。SN 及 E 同时送入能量校准查询表进

行增益归一化. SN 还同时与 VSP_{0-15} 相比较, 发生相符情况的那个传感器号比较器 SNC (senser number comparator) 将输出传感器号有效信号 SNV. 该信号与 LALU 逻辑“与”以后作 L_2 的锁存信号. 显然, LALU 需与 L_1 的锁存信号保持同步并有一定的延时. 最后, 目标鉴别查询表把累加的能量输入转换为能量射程比 R_{zx} , 并与相应的阈值 R_{zx1-i} (由 SLN 决定其中之一) 比较以确定目标有效信号 OV (object valid) 的输出. 事件结束信号 EF 将锁存 L_3 , 并对 L_2 清零以便对下一个事件进行判别.

由于大规模集成电路技术的迅速发展, 人们开始设计专用的查询表芯片, 这种芯片除了基本 RAM 或 EPROM 外, 还包括一些模拟和数字电路, 处理时间多为数十毫微秒. 以这样的芯片作为一种快速处理器很容易组成多处理器系统以便进行并行处理^[4]. 如图 6 所示, 一组专用查询表可通过内部连接网络分别与共享存储器和输入输出系统连接. 查询表之间也可进行数据交换. 可以预期, 快速查表法在实时检测中将会得到越来越广泛的应用.

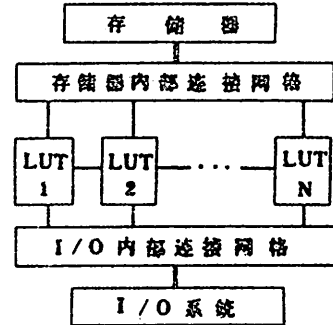


图 6 多张查询表组成的多处理器系统

参 考 文 献

- [1] Ohsugi T., Proc. Workshop on Triggering, Data Acquisition and Computing for High-Energy/High-Luminosity Hadron-Hadron Colliders, Fermilab, November 1985; 163.
- [2] Zondervan A. et al., A Large Solid-Angle Scintillation Detector for Proton Detection in an Electron Scattering Environment, The Topical Workshop on Two Nucleon Emission Reactions at Elba, Italy, 1989. (preprint Emin 89-09, NIKHEF-K, 1990).
- [3] Wu G F (吴耿锋) et al., Nucl. Instr. and Meth, A292(1990), 135-140.
- [4] Desrochers G R, Principle of Parallel and Multiprocessing, McGraw-Hill Book Company, New York, 1987.

Fast Table Look-up Method in Real-Time Detecting

Wu Gengfeng

(Department of Electronic Engineering)

Abstract

The principle and application of fast table look-up method in real-time detecting are introduced. Some examples such as parameter calibrating, track tracing and object-recognizing are given in the paper. The design of a look-up table is described via a Hadron detector used in an electron scattering experiment.

Key words: table look-up, look-up table, real-time detecting, response time.

诱发脑电的 ARX 参数模型辨识

张作生 王 锋

(电子技术部)

摘 要

本文分析了诱发脑电的 ARX 模型(带外输入的自回归模型),指出其参数的最小二乘估计(LS)的有偏性. 提出分步辨识方法,充分利用刺激前脑电信号,可得到参数的无偏、一致有效估计. 用计算机仿真检验了理论分析. 然而,在 ARX 模型下,模型参数的无偏估计并不保证诱发脑电波形估计的无偏性,我们推荐一个新的模型,可以得到诱发脑电波形的无偏估计.

关键词: 信号处理, 系统辨识, 诱发脑电.

中图法分类号: R318. 04.

1 引言

诱发脑电(Evoked Potential, EP)是由特定的感官刺激或心理事件诱发的特定脑电波形,在临床神经生理学与认知科学中有着广泛的应用^[1]. 但在头皮上所记录的 EP 信号淹没在很强的自发脑电(EEG)的背景下,二者的频带又有很大的重叠,因此要用先进的信号处理方法提取 EP 信号^[1,2].

参数模型法是近几年来发展起来的一种信号处理方法,通过假设合适的信号模型,应用系统辨识方法辨识出模型的参数,即可得到信号的估计. 这种方法在随机信号谱估计中已得到了广泛的应用,如 AR 谱估计等,比起 FFT 型谱估计有很大的改善,特别适合于 EEG 这样的非平稳信号^[1,2]. 而在确定性信号波形估计方面,这种方法还是刚提出^[3,14,15]. 本文针对 EP 的 ARX 参数模型,分析其估计的统计特性,进行仿真检验,并提出改进.

2 诱发脑电的 ARX 参数模型

S. Cerutti 首次提出用 ARX 参数模型法提取 EP 信号^[3],最近又发表了几篇有关其应用的文章^[4-5]. 假设如下的 EEG-EP 信号模型:

(i) 把 EEG 信号看作是一个自回归(AR)过程

$$s(k) = \frac{1}{A(z^{-1})}w(k) \quad (1)$$

其中 $A(z^{-1}) = 1 - \sum_{i=1}^n a_i \cdot z^{-i}$, $w(k)$ 为白噪.

(ii)把单次 EP 信号看成是迭加平均诱发电位(average EP, AEP)经过一个线性自回归-滑动平均(ARMA)滤波器修正后的信号,

$$P(k) = \frac{B(z^{-1})}{A(z^{-1})}u(k) \quad (2)$$

其中 $B(z^{-1}) = z^{-d} \cdot \sum_{j=0}^{m-1} b_j \cdot z^{-j}$, $u(k)$ 为 AEP 信号,即认为 AEP 大体上反映了大脑的活动,而由于生理、心理(如疲劳、注意)等因素的影响,大脑各次的反应会有所不同,表现在各单次 EP 相对于 AEP 有一些线性变化,如波峰幅度(取决于滤波器增益)、潜伏期(取决于滤波器延迟)等的变化,迭加平均方法将这些动态变化都平均掉了,现在通过辨识此 ARMA 滤波器,恢复这些动态变化信息.

(iii)最后,根据 EEG-EP 的相加性假设,得到的观测信号

$$y(k) = s(k) + P(k) = \frac{1}{A(z^{-1})}w(k) + \frac{B(z^{-1})}{A(z^{-1})}u(k) \quad (3)$$

将式(3)写成差分形式

$$y(k) = \sum_{i=1}^n a_i \cdot y(k-i) + \sum_{j=0}^{m-1} b_j \cdot u(k-j-d) + w(k) \quad (4)$$

这是系统辨识中常见的 ARX 模型,可用最小二乘法得到其参数的估计^[6],然后将 $u(k)$ 经过估计的滤波器 $B(z^{-1})/A(z^{-1})$ 的输出就是单次 EP 的估计.

参数模型法由于假设了合适的 EEG-EP 信号模型,把信号波形估计转化为相应的信号模型参数估计问题. 在后验维纳滤波器(WF)中,也曾利用 AEP 得到信号的谱估计^[1,2,7,8],但功率谱没有相位信息,因此,AEP 波形中所包含的相位信息没有得到充分利用. 实际上,WF 是用于随机信号的波形估计,随机信号是没有相位信息的,而 EP 则是有一定程度的确定性,只不过在幅度、潜伏期等方面有可能变化,因此,WF 这样的统计滤波方法不适合 EP 这样的“半确定”信号. 而在参数模型中,EP 是作为确定性信号建模,AEP 信号是作为时域参考输入信号,因此利用了其所包含的所有频域与相位信息. Cerutti 指出^[4],对比他们用 WF^[7]与用参数模型法^[3]处理同一组数据,就可看出参数模型法优于 WF.

3 EP 的 ARX 模型参数 BLS 估计的有偏性及其改进

尽管参数模型法有其优点,但是,EEG-EP 信号有其特点,与一般的系统辨识领域中的信号有所不同,在应用系统辨识中的方法时,要进行分析. 而 Cerutti 在应用 ARX 参数模型法处

型 EP 信号时,直接引用系统辨识中的批处理(batch)LS 进行辨识,没有分析该辨识方法在具体的 EEG-EP 信号条件下的统计性质,只是作了一些仿真,而其仿真中所用的噪声又是高频信号(见[3]的图 3.),因此,其结果在实际的 EEG 噪声情况下是否成立是有问题的.

下面,我们分析 EEG-EP 的 ARX 模型参数估计的统计性质.若已得到 N 组观测点,则 N 个式(4)那样的差分方程写成标准的 LS 矩阵形式:

$$Y = \Psi \cdot \theta + W \quad (5)$$

$Y = [y(1), y(2), \dots, y(N)]^T$ 为输出向量, $W = [w(1), w(2), \dots, w(N)]^T$ 为噪声向量, $\theta = [a_1, a_2, \dots, a_n | b_0, b_1, \dots, b_{n-1}]^T$ 为参数向量, $\Psi = [\psi_1 | \psi_2 | \dots | \psi_n]^T$ 为 $N \times (n+m)$ 维观测矩阵,其中的第 K 行元素为

$$\psi_k^T = [y(k-1), y(k-2), \dots, y(k-n) | u(k-d), u(k-d-1), \dots, u(k-d-m+1)].$$

当对称阵 $(\Psi^T \Psi)$ 可逆时,参数的 LS 估计为^[6]

$$\theta' = (\Psi^T \Psi)^{-1} \Psi^T Y \quad (6)$$

以上各式中上标 T 与 -1 分别表示矩阵转置与求逆, ' 则表示对某个量的估计.

LS 法并不需要信号与噪声的先验统计知识,仅根据拟合残差极小化而得到参数估计,但是,要了解估计的优良性,就要进一步分析其统计性质.

将式(5)代入(6)得

$$\theta' = \theta + (\Psi^T \Psi)^{-1} \Psi^T W \quad (7)$$

LS 估计无偏的充分条件是 Ψ 与 W 统计独立,此时

$$E[\theta'] = E[\theta] + E[(\Psi^T \Psi)^{-1} \Psi^T] \cdot E[W] \quad (8)$$

由白噪声的零均值,可得 $E[\theta'] = \theta$,即无偏估计,还可证明其是一致、有效的(最小方差),当噪声是高斯分布时,LS 还具有极大似然(ML)性,即具有最快的收敛速度^[6].

然而,在 ARX 模型中,由于 Ψ 含有自回归项 $y(k-i)$,因此不再与噪声向量 W 统计独立,其 LS 估计是有偏的,其偏差

$$\text{BIAS} = E[(\Psi^T \Psi)^{-1} \Psi^T W] \quad (9)$$

不过,在一般的系统辨识领域,外输入 $u(k)$ 是满足持续激励(persistent excitation)的平稳、遍历性随机信号(如 M 序列).此时,因 $w(k)$ 是白噪,可证

$$p \cdot \lim_{N \rightarrow \infty} \theta' = \theta, \text{ 从而 } p \cdot \lim_{N \rightarrow \infty} \text{BIAS} = 0$$

即此时的 ARX 模型参数 LS 估计是一致的,必是渐近无偏,只要有足够长的采样信号,就可得到任意小偏差的估计.

但是,在 EEG-EP 的 ARX 模型中,外输入 $u(k)$ 是 AEP 信号,它是有限时程、突发性、确定性信号,故偏差(式(9))并不趋于零,此时的 LS 是个有偏估计.

由于 $u(k)$ 有限长,故不能靠 $N \rightarrow \infty$ 来得到渐近无偏,而必须是无偏估计,这要消除 Ψ 与 W 之间的相关.系统辨识中,常采用逆滤波器,白化观测信号,得到中间辅助变量,再用 LS 得到无偏估计,如 GLS、辅助变量法等^[6].下面,我们就来构造这种辅助变量.

将式(3)两边同乘以 $A(z^{-1})$,得

$$A(z^{-1})y(k) = W(k) + B(z^{-1})u(k) \quad (10)$$

$$\text{令 } x(k) = A(z^{-1})y(k) \quad (11)$$

代入式(10)得

$$x(k) = w(k) + B(z^{-1})u(k) \quad (12)$$

这是变量 $x(k)$ 、 $u(k)$ 的静态回归模型,没有自回归项, Ψ 中只含有输入信号 $u(k)$, 与 W 无关, 因此, LS 可得到 $B(z^{-1})$ 的无偏、一致、有效估计. 这里,并不要求 $u(k)$ 是平稳遍历随机信号. 当然,由于 $u(k)$ 是有限时程的,一致性 ($N \rightarrow \infty$) 在此没有什么意义,但无偏性(并非渐近无偏)与有效性(最小方差)可以保证 LS 估计是在这种输入条件下的最优估计.

但是,要得到辅助变量 $x(k)$,就要知道 $A(z^{-1})$ 的参数,而这是未知的,此处,关键的一步是利用刺激前 EEG 信号,这时没有 EP,因此观测信号 $y(k)$ 就是 EEG 信号,为一纯 AR 过程. 如前所述,用 LS 可得到参数的一致、渐近无偏估计. 由于刺激前 EEG 信号原则上可以有很长的采样,不象 EP 信号是有限时程的,因此可以得到 AR 参数的很小偏差的估计.

这样,我们将 ARX 模型的参数估计分成两步:第一步是利用刺激前 EEG 信号得到 $A(z^{-1})$ 参数的渐近无偏、一致估计,第二步则由辅助变量得到 $B(z^{-1})$ 参数的无偏一致估计. 称之为 ARXTS (ARX two step), 而 Cerutti 称为 ARXB (ARX batch) 法. 当然, ARXTS 要求刺激前后的 EEG 信号的统计特性不变,这已为其他研究者采用的方法所验证,如 Cerutti^[7], Spreckelsen^[9], Steeger^[10], Yu^[11], Westerkamp^[12] Kaveh^[13] 等,都曾以不同方式利用刺激前 EEG 估计刺激后 EEG 的统计性质,其方法有效,表明这假设基本上是成立的. 此外,我们在具体的算法中还采用递推算法,可以得到刺激前一点 EEG 的 AR 参数,而在刺激后仅分析 500ms 左右的信号,这么短的时间,EEG 可以认为是平稳的.

虽然, ARXTS 可以得到参数的(渐近)无偏估计,然而,我们最终目的是通过参数模型的辨识得到 EP 波形的估计,在 EEG-EP 的 ARX 模型中, EP 由(2)式得出,写成差分形式:

$$p(k) = \sum_{i=1}^n a_i \cdot p(k-i) + \sum_{j=0}^{m-1} b_j \cdot u(k-j-d) \quad (13)$$

若参数的估计为 a_i, b_j , 则由此得到的 EP 信号的估计为

$$p'(k) = \sum_{i=1}^n a'_i \cdot p'(k-i) + \sum_{j=0}^{m-1} b'_j \cdot u(k-j-d) \quad (14)$$

其数学期望:

$$E[p'(k)] = E\left[\sum_{i=1}^n a'_i \cdot p'(k-i)\right] + \sum_{j=0}^{m-1} E[b'_j] \cdot u(k-j-d) \quad (15)$$

由于 $u(k)$ 是已知的确定性信号,因此在取数学期望时可作为常数提出.

若参数估计是无偏的, $E[b'_j] = b_j$, 式(15)右边第二项等于式(13)右边第二项; 但式(15)右边第一项中含有自回归项 $p'(k-i)$, 不能象 $u(k)$ 那样作为常数提出. 因此,即使有 $E[a'_i] = a_i$, 也不保证式(15)右边第一项等于式(13)右边第一项. 这样,也就不保证 $E[p'(k)] = p(k)$, 即不能保证 EP 波形估计的无偏性. 当然,另外一种方法是先平均参数估计,再用平均的参数估计代入式(2)求 EP 的波形估计,这样,可能得到好一些的结果.

此外,用 LS 法估计的 AR 系数不能保证是稳定的,这样,用 ARMA 滤波器得到的 $p(k)$ 信号就有可能是发散的.

因此,虽然 ARXTS 能得到参数的(渐近)无偏估计,比起 ARXB 已有所改进,但仍无法保证得到 EP 波形的无偏估计,也不保证其稳定性,这是由于 ARX 模型结构的问题,因此要进一步改进信号的模型结构.

4 计算机仿真

为了能灵活、方便地进行 EEG-EP 的实验,我们研制了一套基于 IBM-PC 微机的 EEG-EP 实验系统,整个系统包括脑电的采集、放大、滤波、电平转换,程控听觉刺激器以及数据处理系统.

为了检验上述的分析,我们进行了计算机仿真,采样频率选择 100Hz,采样总时程选择刺激后的 640ms.

直接用实际的 AEP 作为 EP 信号,用一个 10 阶的自回归(AR)过程模拟 EEG 噪声,其系数取实际 EEG 信号的 AR 系数,根据 -12dB 信噪比(接近实际的 SNR)调节 AR 噪声大小,然后将二者迭加,一共合成了 300 条模拟 EEG+EP 信号. 由于此处 $p(k) = u(k)$,因此在 ARX 模型结构下,有 $B(z^{-1})/A(z^{-1}) = 1$,即 $m = n + 1 = 11, b_0 = 1, b_1 = -a_1, b_2 = -a_2, \dots, b_{10} = -a_{10}$,且延迟 $d = 0$. 在实际中, n, m, d 也是需要辨识的,这将另文分析. 用 ARXB、ARXTS 分别辨识这 300 条模拟信号,ARXB 是用 BLS 算法直接对含有 EEG+EP 的信号进行辨识,而 ARXTS 则先用递推 LS 算法辨识刺激前 EEG 的 AR 参数,一直递推到刺激前一点,然后用 BLS 算法辨识 $B(z^{-1})$ 参数.

4.1 参数估计

将辨识出的 300 条信号模型的参数求均值(MEAN),标准差(SD), $\alpha = 0.01$ 的置信区间上下限(UL,LL)以及均值(MEAN)与真值(TRUE)之间偏差百分比(BIAS%),结果见表 1.

ARXB 估计的 a_i 参数中的大部分有显著偏差,其 99% 置信区间仍未包含真值. 而 b_j 部分参数估计的置信区虽大都包含了真值,但该部分的估计标准差很大,因此可能掩盖了其有偏性. 实际上, b_j 参数的估计偏差与方差都比 a_i 的大,这显然是因为 EEG 比 EP 信号强,而 a_i 参数实际上就是 EEG 的 AR 系数. 从拟合残差(s_1, s_2)看,ARXB 的残差均方根比模型输入噪声值还小,而当辨识正确时,拟合残差应等于模型输入噪声. 因此,拟合残差比噪声还小正说明了没有辨识出真正的模型,实际上,此时的 LS 法是用 $u(k)$ 来拟合 $y(k)$,来达到拟合残差最小化,这在图 1 及[3]的图 6 与图 8 都可以很明显的看出.

ARXTS 则要好得多,不仅偏差减小,标准差也小了,拟合残差更接近驱动噪声. 从置信区间看, a_i 参数估计的大部分是无偏的,特别是最重要的前几个较大的参数都是无偏的. 至于少部分有偏的参数估计,也与前面的分析并不矛盾,因为 AR 参数估计只是渐近无偏的,只有在 $N \rightarrow \infty$ 时无偏,此处,我们只用 $N = 128$ 个采样点来估计 a_i 参数. 但重要的是,用 ARXTS 方法确实比 ARXB 有很大的提高,这表明我们的理论分析是正确的.

4.2 EP 波形估计

图 1 是一个典型例子,明显看出 ARXB 是用 $u(k)$ 来拟合 $y(k)$ 信号,而 ARXTS 则有较大改善. 表 1 中的 SNR₀ 是 300 条单次 EP 估计信号的信噪比的均值. 由于初始的 SNR 为 -12dB,因此 ARXTS 提高 6dB 左右,而 ARXB 根本没有改善. 前面说过,ARX 结构下,EP 波形估计可能出现发散,扣除发散的情形,ARXB 也只提高信噪比 3.5dB,与[3]所说的提高 20dB 相比,有很大的出入. 由于我们用的 EP 与 EEG 信号都是接近实际情况的,因此只能说明[3]所作的仿真是有问题的. 我们作了一个对比仿真,见图 2,信噪比是 -5dB,用 ARXB 法进行辨识(取 $n = 10, m = 3, d = -1$), (a)是较高频的 AR 噪声,提高信噪比 9.69dB, (b)则是仿 EEG 的 AR 噪声,只提高 3.57dB. 显然,[3]用高频 AR 噪声所作的仿真不能适合实际的 EEG-EP 信号模型.

表 1 EEG-EP 的 ARX 模型参数的估计

	ARXB						ARXTS				
	SNR ₀ = -12.72dB						SNR ₀ = -8.93dB				
	TRUE	MEAN	SD	UL	LL	BIAS(%)	MEAN	SD	UL	LL	BIAS(%)
S1	3.00						3.22				
S2	3.00	2.31					2.84				
a(1)	1.89	1.73	0.17	1.75	1.70	-8.69	1.87	0.10	1.89	1.86	-0.95
a(2)	-1.56	-1.41	0.32	-1.36	-1.46	-9.69	-1.55	0.20	-1.52	-1.58	-1.20
a(3)	0.66	0.66	0.38	0.72	0.60	-0.85	0.65	0.21	0.68	0.62	-2.58
a(4)	0.08	-0.10	0.40	-0.04	-0.16	-223.14	0.09	0.22	0.12	0.05	6.91
a(5)	-0.62	-0.38	0.38	-0.32	-0.43	-39.10	-0.59	0.25	-0.56	-0.63	-3.85
a(6)	0.78	0.53	0.37	0.58	0.47	-33.73	0.72	0.26	0.76	0.68	-8.92
a(7)	-0.84	-0.56	0.39	-0.51	-0.62	-32.38	-0.74	0.28	-0.70	-0.78	-11.41
a(8)	0.64	0.33	0.38	0.39	0.27	-48.13	0.53	0.27	0.58	0.49	-18.15
a(9)	-0.11	0.07	0.33	0.12	0.02	-161.80	-0.04	0.22	.00	-0.07	-68.17
a(10)	-0.07	-0.10	0.18	-0.07	-0.13	53.01	-0.10	0.10	-0.09	-0.12	55.66
b(0)	1.00	0.82	1.89	1.10	0.54	-17.85	0.95	1.18	1.12	0.77	-5.49
b(1)	-1.89	-1.49	4.37	-0.84	-2.15	-21.07	-1.88	2.56	-1.50	-2.27	-0.49
b(2)	1.56	1.62	4.93	2.36	0.89	3.79	1.87	2.61	2.26	1.48	19.61
b(3)	-0.66	-1.31	4.04	-0.71	-1.92	97.66	-1.14	2.64	-0.75	-1.53	71.69
b(4)	-0.08	0.61	3.51	1.13	0.08	-855.14	0.12	2.94	0.56	-0.31	-254.51
b(5)	0.62	0.39	2.95	0.38	-0.05	-37.32	0.80	2.87	1.23	0.37	30.44
b(6)	-0.79	-0.79	2.76	-0.38	-1.21	0.22	-1.05	2.91	-0.61	-1.48	32.00
b(7)	0.84	0.51	2.92	0.95	0.08	-38.49	0.75	2.61	1.14	0.36	-10.28
b(8)	-0.64	0.04	3.33	0.54	-0.45	-106.76	-0.25	2.60	0.14	-0.64	-61.23
b(9)	0.11	-0.35	3.16	0.13	-0.82	-409.18	-0.17	2.48	0.20	-0.54	-253.05
b(10)	0.07	0.16	1.43	0.38	-0.05	148.99	0.14	1.07	0.30	-0.02	111.25

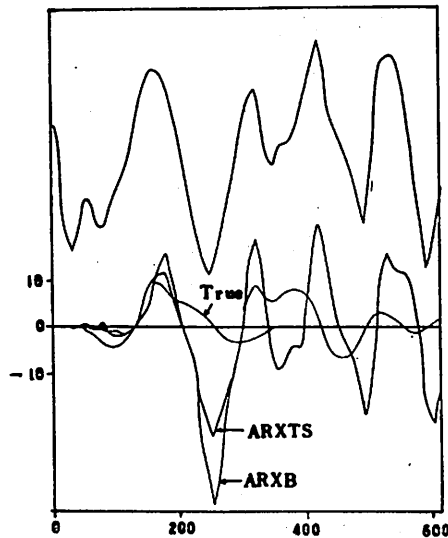


图 1 ARXB 及 ARXTS 辨识的单次 EP 波形例子
(上面是 EEG+EP 信号)

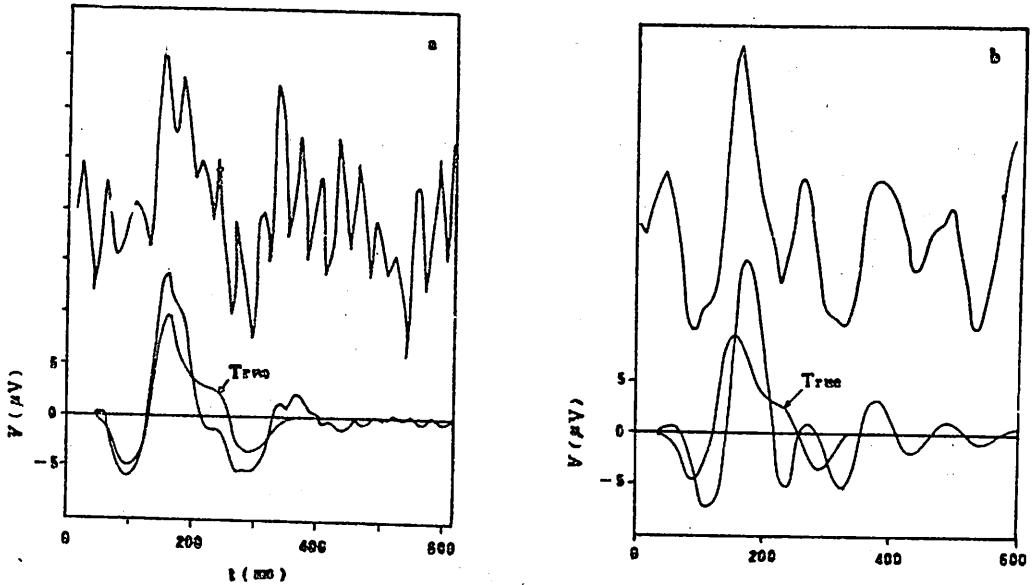


图 2 不同噪声下 ARXB 辨识的 EP 波形,上面是 EEG+EP 信号
(a)高频 AR 噪声 (b)仿 EEG 的 AR 噪声

5 讨论

虽然 ARXTS 已得到无偏的参数估计,但在 ARX 的模型结构下,参数无偏估计并不保证 EP 波形估计的无偏,要进一步改进 EEG-EP 的信号模型结构. 实际上,EEG-EP 的参数模型只是一种黑箱模型,并不是实际的生理模型. 因此其模型结构具有一定的任意性,只要能够“从外部”反映信号的特征即可. 为此,我们提出另一种结构的 EEG-EP 参数模型,可以得到 EP 波形的无偏估计^[16]. 主要是假设单次 EP 信号 $p(k)$ 是 AEP 信号 $u(k)$ 的滑动平均(MA)滤波输出,因为从式(2)(15)可以看出,导致 EP 波形估计有偏及发散的问题都出在自回归项,因此,若假设 $p(k)$ 仅是 $u(k)$ 的 MA 滤波输出,则由 b_i 参数的无偏估计就可得到 EP 波形的无偏估计,而且 MA 滤波总是稳定的. 不过该模型的参数估计是非线性的,为此,利用刺激前的 EEG 信号得到 $A(z^{-1})$ 参数的估计,以解决估计的非线性问题,详细的分析将另文发表.

本文的分析同样适用于其他类似的基于参数模型的信号处理方法,其中也大多存在输入是突发性(transient)、确定性信号,不满足持续激励条件等问题^[14-15].

参 考 文 献

- [1] Alan S, *IEEE Trans. on BME*, 31(1984), 833-850.
- [2] 杨福生、高上凯编, *生物医学信号处理*, 高等教育出版社, 1989: 318-399.
- [3] Cerutti S et al., *Biol. Cybern.*, 56(1987), 111-120.
- [4] Cerutti S et al., *IEEE Trans. on BME*, 35(1988), 701-711.
- [5] Liberati, D, Cerutti, S et al., *J. Biomed. Eng.* 1989, Vol. 11, No. 6, pp. 285-292.
- [6] P. 艾克霍夫著, 潘科炎等译, *系统辨识—参数与状态估计*, 科学出版社, 1980: 350-387.

- [7] Cerutti. S *et al.* , *J. Biomed. Eng.* , 9(1987), 3—12.
- [8] Weerd J P C, *IEEE Trans. on BME*, 28(1981), 252—257.
- [9] Spreckelsen M V *et al.* , *IEEE Trans. on BME*, 35 (1988), 691—700.
- [10] Steeger G H *et al.* , *IEEE Trans. on BME*, 30(1983), 295—303.
- [11] Yu K B *et al.* , *IEEE Trans. on BME*, 30(1983), 730—737.
- [12] Westerkamp J J *et al.* , *IEEE Trans. on BME*, 34, (1987), 13—22.
- [13] Kaveh M *et al.* , *IEEE Trans. ON SMC*, 8(1978), 414—417.
- [14] Candy J V *et al.* , *Automatica*, 23, (1987), 175—187.
- [15] Candy J V, *Signal Processing—The Model Based Approach*, McGraw—Hill, 1986, 144—152.
- [16] 张作生、王锋, 一种新的提取单次诱发脑电的参数模型法, 第四届中国生物医学工程学会学术会议论文集, 北京, 1990.

On ARX Modeling of Evoked Brain Potential

Zhang Zuosheng Wang Feng

(*Department of Electronic Engineering*)

Abstract

This paper analyses the bias of Least Squares estimation of ARX model of Evoked Brain Potential (EP). Then, a two—step identification is proposed, making full use of pre—stimuli EEG signal, to get the unbiased, consistent, efficient estimation of model parameters. Computer simulation is Presented. However, in the ARX model of EEG—EP, unbiased model parameters estimation does not guarantee the unbiased EP wave form estimation. A new EEG—EP parametric model is recommended which can attain the unbiased EP waveform estimation.

Key words: signal processing, system identification, evoked brain potential.

The General Characteristic Equation of Circular Waveguides and Its Solution

Huang Zhixun * Zeng Cheng

(*Beijing Broadcasting Institute*)

Abstract

The new characteristic equation of circular waveguides is discussed. This equation assumes not only that the metallic conductivity of the guide wall is finite, but also that there is a uniform dielectric coat on the inner wall of the waveguide. The exact solution and the approximate calculation are obtained by the Müller's method and the perturbation method, respectively. In view of the higher computation accuracy of the attenuation standard of the waveguide below-cutoff (WBCO), the discussion of this paper pays more attention to the cutoff region.

Key words: characteristic equation, waveguide below-cutoff, perturbation method.

1 Introduction

The first characteristic equation of circular waveguides derived by Carson, Mead, Schelkunoff^[1] and Stratton^[2], which is called the CMS-Stratton equation, assumes that the metallic conductivity of the guide wall is finite, but there is no dielectric layer next to the inner wall. As for the propagation constants of dominant HE_{11} -mode in the propagate region and cutoff region of a circular waveguide in 1981^[3] and 1987^[4], they can be obtained by solving the CMS-Stratton equation with the Newton-Raphson method.

In 1943, Buchholz^[5] first investigated the effects of the dielectric material filling a circular waveguide. In 1949, Brown^[6] analysed the properties of normal modes in a circular waveguide with an oxide layer on the inner wall. In 1950, Wachowski and Beam^[7] discussed "the shielded dielectric-rod

waveguide." In 1957, Unger^[9] made the perturbation disposal to the equation and got the approximate calculation. These papers all assumed that the conductivity of the wall was infinite.

Several more papers on this subject have been published since 1977^[9-13], however, none of them have given any new analytic characteristic equation in their studies. In this paper, we will derive the new characteristic equation of circular waveguides, which is called the general characteristic equation, by assuming that not only the metallic conductivity of the guide wall is finite, but also there is a uniform dielectric coat on the inner wall of the waveguide. The exact solution and the approximate calculation are obtained by the Müller's method and the perturbation method, respectively. In view of the higher computation accuracy of the attenuation standard of the waveguide below-cutoff (WBCO)^[14], the discussion of this paper will pay more attention to the cutoff region.

2 Analysis

We take $\exp[j\omega t]$ as the time harmonic factor and carry out the analysis in cylindrical coordinates (Fig. 1). Now, a is the inner radius from the central axis to the metal wall, b is the inner radius from the central axis to the dielectric layer. Let the fields in the region I submit to the Bessel function, the fields in the region II to the linear combination of the Bessel function and the Neumann function, and the fields in the region III to the Hankel function (assuming the region III extends to the infinite), we can write down all axial components of the fields as:

$$\begin{aligned} E_z^I &= D_1 J_m(h_1 r) \cdot \cos m\phi \\ H_z^I &= D_2 J_m(h_2 r) \cdot \sin m\phi \\ E_z^{II} &= [D_3 J_m(h_2 r) + D_4 N_m(h_2 r)] \cdot \cos m\phi \\ H_z^{II} &= [D_5 J_m(h_2 r) + D_6 N_m(h_2 r)] \cdot \sin m\phi \\ E_z^{III} &= D_7 H_m^{(2)}(h_3 r) \cdot \cos m\phi \\ H_z^{III} &= D_8 H_m^{(2)}(h_3 r) \cdot \sin m\phi \end{aligned}$$

where h_i satisfies:

$$h_i^2 + k_z^2 = k^2$$

while $k_i^2 = \omega^2 \epsilon_i \mu_i$ ($i = 1, 2, 3$); $k_z = -j\gamma$, $\gamma = \alpha + j\beta$, and γ is the propagation constant. Using the formula which expresses the azimuthal field components in terms of the axial fields:

$$\begin{aligned} E_\phi &= \frac{j}{h^2} \left(-\frac{k_z}{r} \frac{\partial E_z}{\partial \phi} + \omega \mu \frac{\partial H_z}{\partial r} \right) \\ H_\phi &= -\frac{j}{h^2} \left(\omega \epsilon \frac{\partial E_z}{\partial r} + \frac{k_z}{r} \frac{\partial H_z}{\partial \phi} \right) \end{aligned}$$

we can write the representations of E_ϕ and H_ϕ in every region. Applying the continuous conditions of the tangential components at the interface:

$$E_z^I = E_z^{II}, H_z^I = H_z^{II}, E_\phi^I = E_\phi^{II}, H_\phi^I = H_\phi^{II} \quad (\text{at } r = a)$$

$$E_z^1 = E_z^2, H_z^1 = H_z^2, E_\phi^1 = E_\phi^2, H_\phi^1 = H_\phi^2 \quad (\text{at } r = b)$$

we obtain a set of eighth-order simultaneous equations for the coefficients $D_1 \sim D_8$:

$$\left\{ \begin{aligned} D_1 J_n(h_1 b) - D_3 J_n(h_2 b) - D_4 N_n(h_2 b) &= 0 \\ D_2 J_n(h_1 b) - D_5 J_n(h_2 b) - D_6 N_n(h_2 b) &= 0 \\ D_1 \frac{e_1}{e_2} \frac{h_2}{h_1} J_n'(h_1 b) + D_2 \frac{h_2}{\omega e_2} \eta_n J_n'(h_1 b) - D_3 J_n'(h_2 b) - D_4 N_n'(h_2 b) &= 0 \\ D_1 \frac{h_2}{\omega \mu_2} \eta_n J_n'(h_1 b) + D_2 \frac{\mu_1}{\mu_2} \frac{h_2}{h_1} J_n'(h_1 b) - D_5 J_n'(h_2 b) - D_6 N_n'(h_2 b) &= 0 \\ D_3 J_n(h_2 a) + i \Psi N_n(h_2 a) - D_7 H_n^{(2)}(h_3 a) &= 0 \\ D_5 J_n(h_2 a) + D_6 N_n(h_2 a) - D_8 H_n^{(2)}(h_3 a) &= 0 \\ D_3 J_n'(h_2 a) + D_4 N_n'(h_2 a) - D_7 \frac{e_3}{e_2} \frac{h_2}{h_3} H_n^{(2)'}(h_3 a) - D_8 \frac{h_2}{\omega e_2} \eta_n H_n^{(2)'}(h_3 a) &= 0 \\ D_5 J_n'(h_2 a) + D_6 N_n'(h_2 a) - D_7 \frac{h_2}{\omega \mu_2} \eta_n H_n^{(2)'}(h_3 a) - D_8 \frac{\mu_3}{\mu_2} \frac{h_2}{h_3} H_n^{(2)'}(h_3 a) &= 0 \end{aligned} \right.$$

where

$$\eta_a = \frac{mk_z}{a} \left(\frac{1}{h_3^2} - \frac{1}{h_2^2} \right)$$

$$\eta_b = \frac{mk_z}{b} \left(\frac{1}{h_1^2} - \frac{1}{h_2^2} \right)$$

The condition that the equation set has nontrivial solutions is the coefficient determinant if it is zero. Expanding that representation and arranging it, we obtain a new characteristic equation:

$$k_0^2 \left[\frac{e_{r1}}{h_1} \frac{J_n'(u)}{J_n(u)} - \frac{e_{r2}}{h_2} \frac{R'(b)}{R(b)} \right] \left[\frac{\mu_{r1}}{h_1} \frac{J_n'(u)}{J_n(u)} - \frac{\mu_{r2}}{h_2} \frac{S'(b)}{S(b)} \right]$$

$$= \eta_b^2 + \frac{e_{r2}}{e_{r3}} \frac{h_3}{h_2} \left[Y(b) T(b) \eta_a^2 - \frac{h_2^2}{k_0^2} p_n^2(h_2 b) \eta_a^2 \eta_b^2 - \frac{8 \eta_a \eta_b}{\pi^2 a b h_3^2} \right] \frac{1}{R(b) S(b)} \quad (1)$$

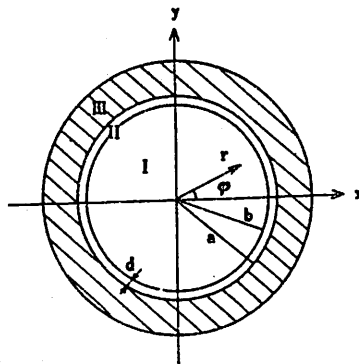


Fig. 1 Circular Waveguide Containing three regions.

where $u = h_1 b, v = h_3 a$; The meaning of the other symbols in the above representations are given by:

$$\begin{aligned}
 R(b) &= \frac{\epsilon_{r2}}{\epsilon_{r3}} \frac{h_3}{h_2} Q_m(h_2b) - \frac{H_m^{(2)'}(v)}{H_m^{(2)}(v)} P_m(h_2b) \\
 R'(b) &= \frac{\epsilon_{r2}}{\epsilon_{r3}} \frac{h_3}{h_2} Q'_m(h_2b) - \frac{H_m^{(2)'}(v)}{H_m^{(2)}(v)} P'_m(h_2b) \\
 S(b) &= Q_m(h_2b) - \frac{\mu_{r3}}{\mu_{r2}} \frac{h_2}{h_3} \frac{H_m^{(2)'}(v)}{H_m^{(2)}(v)} P_m(h_2b) \\
 S'(b) &= Q'_m(h_2b) - \frac{\mu_{r3}}{\mu_{r2}} \frac{h_2}{h_3} \frac{H_m^{(2)'}(v)}{H_m^{(2)}(v)} P'_m(h_2b) \\
 Y(b) &= P'_m(h_2b) - \frac{\epsilon_{r1}}{\epsilon_{r2}} \frac{h_2}{h_1} \frac{J'_m(u)}{J_m(u)} P_m(h_2b) \\
 T(b) &= P'_m(h_2b) - \frac{\mu_{r1}}{\mu_{r2}} \frac{h_2}{h_1} \frac{J'_m(u)}{J_m(u)} P_m(h_2b)
 \end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned}
 P_m(h_2b) &= J_m(h_2b)N_m(h_2a) - J_m(h_2a)N_m(h_2b) \\
 P'_m(h_2b) &= J'_m(h_2b)N_m(h_2a) - J'_m(h_2a)N'_m(h_2b) \\
 Q_m(h_2b) &= J_m(h_2b)N'_m(h_2a) - J'_m(h_2a)N_m(h_2b) \\
 Q'_m(h_2b) &= J'_m(h_2b)N'_m(h_2a) - J'_m(h_2a)N'_m(h_2b)
 \end{aligned}$$

Considering the circumstance of $a=b(d=0)$, we have $P_m(h_2b)=Q'_m(h_2b)=0, P'_m(h_2b)=-Q_m(h_2b)=-2/\pi h_2b$. Substituting these into the general characteristic equation (1), we can obtain the CMS—Stratton equation, it describes the circumstance that the conductivity of the metallic wall is finite, with no dielectric coating or oxide layer next to the inner wall. what it disposes is the hybrid modes.

Secondly, consider the circumstance that the region I and region II are filled with the same medium. Let $\epsilon_{r2}=\epsilon_{r3}, \mu_{r2}=\mu_{r3}$, we have $h_2=h_3, \eta_a=0$. Substitute these into the equation (1) and consider:

$$Q_m(h_2b) - \frac{H_m^{(2)'}(v)}{H_m^{(2)}(v)} P_m(h_2b) = \frac{2}{\pi h_2a} H_m^{(2)}(h_2b)$$

it is obvious that we can obtain the relation, which also belongs to the CMS—Stratton equation.

Considering the circumstance that the region I and the region III are filled with the same medium, and let $\epsilon_{r1}=\epsilon_{r2}, \mu_{r1}=\mu_{r2}$, we have $h_1=h_2$, and $\eta_b=0$. Substituting these into the equation (1) and considering:

$$\begin{aligned}
 \frac{J'_m(u)}{J_m(u)} P_m(h_2b) - P'_m(h_2b) &= \frac{2}{\pi h_2b} J_m(h_2a) \\
 \frac{J'_m(u)}{J_m(u)} Q_m(h_2b) - Q'_m(h_2b) &= \frac{2}{\pi h_2b} J'_m(h_2a)
 \end{aligned}$$

now we can obtain the relation, which is also the CMS—Stratton equation.

Finally, consider the circumstance that there is a dielectric coat on the inner wall, but the metallic conductivity of the guide wall is infinite. Now, $\epsilon_{r3}/h_3 = \infty, \mu_{r3}/h_3 = 0$, therefore the general characteristic equation becomes:

$$k_0^2 \left[\frac{\epsilon_{r1}}{h_1} \frac{J'_m(u)}{J_m(u)} - \frac{\epsilon_{r2}}{h_2} \frac{P'_m(h_2b)}{P_m(h_2b)} \right] \left[\frac{\mu_{r1}}{h_1} \frac{J'_m(u)}{J_m(u)} - \frac{\mu_{r2}}{h_2} \frac{Q'_m(h_2b)}{Q_m(h_2b)} \right]$$

$$= \frac{m^2}{b^2} k_z^2 \left(\frac{1}{h_1^2} - \frac{1}{h_2^2} \right)^2 \quad (2)$$

It can be proved that this is the BWB equation given by Unger, i. e. BWB—Unger equation.

Thus, it has been proved that the general characteristic equation can comprise the individual equation under the two circumstances in the classical references.

3 The Exact Numerical Solution of the General Characteristic Equation

Our aim is to solve the propagation constant. Therefore, the formula (1) can be written as:

$$f(\gamma) = 0 \quad (1a)$$

It is an inhomogeneous linear transcendental equation of the complex variable. We will use the Muller's method^[14] to solve it.

However, only if it is made in the cutoff region, the high accurate calculation is of great significance. In the development of the attenuation standard of the practical cutoff waveguide, the level of $da/a = \pm 5 \times 10^{-5}$ was attained in 1972^[15]. The suggestion of producing cutoff attenuator with the level of $da/a = \pm 1 \times 10^{-5}$ was made in 1980^[16]. Because of this, the main errors originate from the mechanical processing and the effect of the temperature, etc. The calculation accuracy of the attenuation constant arranged from 10^{-6} to 10^{-7} is appropriate. This can be completely attained in the numerical solution to the characteristic equation through the electronic computer.

Table 1a The calculation results of the attenuation constant σ_{11} (dB/b)

σ (s/m)	∞	10^6	1.6×10^7	10^8	10^9	10^4
$\delta = 0$	15.96843	15.96697	15.96479	15.95387	15.92238	15.82284
10^{-5}	15.96827	15.96681	15.96463	15.95370	15.92222	15.82268
10^{-4}	15.96682	15.96537	15.96319	15.95227	15.92079	15.82127
10^{-3}	15.95241	15.95096	15.95878	15.93788	15.90646	15.80711

Table 1b The calculation results of the phase constant β_{11} (rad/m)

σ (s/m)	∞	10^6	1.6×10^7	10^8	10^9	10^4
$\delta = 0$	0	1.048×10^{-2}	2.619×10^{-2}	1.046×10^{-1}	3.295×10^{-1}	1.029
10^{-5}	0	1.048×10^{-2}	2.619×10^{-2}	1.046×10^{-1}	3.294×10^{-1}	1.029
10^{-4}	0	1.048×10^{-2}	2.619×10^{-2}	1.046×10^{-1}	3.294×10^{-1}	1.029
10^{-3}	0	1.046×10^{-2}	2.614×10^{-2}	1.044×10^{-1}	3.288×10^{-1}	1.027

In the following, a practical example of the calculation and its results are given. The initial conditions are: the working frequency $f = 3 \times 10^8$ Hz, the inner radius of the waveguide $b = 1.6 \times 10^{-2}$ m (for the dominant mode HE_{11} in the hollow circular waveguide with metallic wall, the cutoff frequency is $f_{c0} = 5.49 \times 10^9$ Hz). There is an oxide layer formed on the inner wall, which is proposed as the dielectric material, with a permittivity $\epsilon_2 = 5$. Table 1a gives the calculation results of the attenuation

constants for HE_{11} mode. Table 1b gives the calculation results of the phase constants of the same mode. In these tables the symbol σ is the conductivity of the region III (i. e. σ_3), and the symbol $\sigma = d/b$.

Therefore, aided by computer, we have calculated the effects of two imperfect factors existing simultaneously. Such a calculation was never done in past time. From the table 1a we found that the imperfect conductivity reduces the attenuation constant, with largest error of 2.3×10^{-4} ; and that the existence of the oxide layer also reduces the attenuation constant. Even if $\delta = 10^{-5}$, the attenuation constant will decrease by 10^{-5} , for both $\sigma = \infty$ and $\sigma = 1.6 \times 10^7 \text{ s/m}$.

4 The Perturbation Solution of the General Characteristic Equation

Denoting that du represents the perturbation of u caused by the two imperfect factors, we have:

$$\frac{d\gamma}{\gamma} = \frac{u}{b^2 \gamma^2} du$$

Therefore the item du must be calculated. Defining $\delta = d/b$, $u = h_1 b$, $q = h_2 b$, $v = h_3 b$, consider the HE_{mn} modes, and using the Taylor's expression of the cylindrical functions, we get the following relations:

$$\begin{aligned} P_m(h_2 b) &\approx \frac{2}{\pi} \delta \\ P'_m(h_2 b) &\approx -\frac{2}{\pi h_2 b} \\ Q_m(h_2 b) &\approx \frac{2}{\pi h_2 b} (1 - \delta) \\ Q'_m(h_2 b) &\approx \frac{2}{\pi} \delta \left(1 - \frac{m^2}{q^2} \right) \end{aligned}$$

Because $H_m^{(2)'}(v)/H_m^{(2)}(v) = -j$, we have

$$\begin{aligned} \frac{R'(b)}{R(b)} &\approx \frac{-j}{\frac{\epsilon_{r2}}{\epsilon_{r3}} \frac{v}{q} + jq\delta} \\ \frac{S'(b)}{S(b)} &\approx q\delta \left(1 - \frac{m^2}{q^2} \right) - j \frac{\mu_{r3}}{\mu_{r2}} \frac{q}{v} \end{aligned}$$

Substituting the above relations into equation (1) and noticing $v/\epsilon_{r3} \approx 0$, $\mu_{r3}/v \approx 0$, we get (after neglecting the high-order infinitesimal):

$$\begin{aligned} jk_0^2 \frac{\epsilon_{r2}}{q} \left[\mu_{r1} \frac{m^2 - k_{mn}^2}{k_{mn}^2} du - \mu_{r2} \delta \left(1 - \frac{m^2}{q^2} \right) + j \frac{\mu_{r3}}{v} \right] \\ = jq\delta \eta_0^2 + \frac{\epsilon_{r2}}{\epsilon_{r3}} \frac{v}{q} (\eta_a - \eta_b)^2 \end{aligned}$$

Taking $\mu_{r1} = \mu_{r3} = 1$, $|v^{-2}| = 0$, and knowing $k_0^2 \approx v^2/b^2$, hence:

$$du = \frac{k_{mn}^3 \delta}{m^2 - k_{mn}^2} \left[\mu_{r2} \left(1 - \frac{m^2}{q^2} \right) + \frac{m^2 q^2 k_{mn}^2}{\epsilon_{r2} k_0^2} \left(\frac{1}{k_{mn}^2} - \frac{1}{q^2} \right)^2 \right] - j \frac{1}{m^2 - k_{mn}^2} \frac{m^2 k_0^2 b^2 + k_{mn}^4}{k_{mn} v}$$

where k_{mn} is the n -th root of $J'_m(u) = 0$. On the right hand side of this relation, the first item is the same as the perturbation solution of BWB-Unger equation and the second item is the same as the perturbation solution of CMS-Stratton equation. This can be simplified as:

$$\frac{d\gamma_{mn}}{\gamma_{mn}} = \frac{1}{F_{mn}^2} \left(\mu_{r2} \delta + \frac{\tau}{2b} \right) - \frac{1}{G_{mn}^2} \frac{m^2}{m^2 - k_{mn}'^2} \left[\left(\mu_{r2} - \frac{1}{\epsilon_{r2}} \right) \delta + \frac{\tau}{2b} \right] - j \frac{\tau}{2b} \left(\frac{1}{F_{mn}^2} - \frac{1}{G_{mn}^2} \frac{m^2}{m^2 - k_{mn}'^2} \right) \quad (3)$$

where $\tau = (2/\omega\sigma\mu_0)^{1/2}$ is the skin depth of the metal. The meaning of the item G_{mn} is

$$G_{mn}^2 = \frac{k_z^2}{k_0^2} = 1 - \frac{k_{mn}'^2}{b^2 k_0^2} = 1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_{c,mn}^2}$$

Here $\lambda_{c,mn} = 2\pi b/k_{mn}'$. The meaning of F_{mn} is :

$$F_{mn}^2 = \frac{\lambda_{c,mn}^2}{\lambda^2} - 1$$

if $\lambda \gg \lambda_c$, the formula (3) can be simplified as:

$$\frac{d\gamma_{mn}}{\gamma_{mn}} \approx - \left(\mu_{r2} \delta + \frac{\tau}{2b} \right) + j \frac{\tau}{2b} \quad (3a)$$

This formula is suitable for the HE_{mn} modes and the case where the working frequency is far smaller than the cutoff frequency.

For comparison, the exact results and approximate results of the attenuation constants, which come from the computer and the formula (3a) respectively, are given in table 2. The initial conditions are : $b = 1.6 \times 10^{-2} \text{m}$, $\sigma = 1.6 \times 10^7 \text{s/m}$, $d = 1.6 \times 10^{-7} \text{m}$, $\epsilon_{r2} = 5$, $\mu_{r2} = 1$.

It can be found that the largest error is no more than 1.4×10^{-4} when the attenuation constants are calculated by the approximate formula.

Table 2 Comparison of the exact with the approximate results of the propagation constant

f(Hz)		10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁹
α_{11} (dB/b)	Exact	15.36544	15.79338	15.92928	15.97225	15.98322	15.72262
	Approx	15.36335	15.79331	15.92928	15.97225	15.98322	15.72273
β_{11} (rad/m)	Exact	4.1855	1.3958	0.4489	0.1427	0.0453	0.0148
	Approx	4.5247	1.4308	0.4525	0.1431	0.0452	0.0141

References

- [1] Carson J R, Mead S P, Schelkunoff S A, *Bell Syst. Tech. J.*, 15(1936), 310-333.
- [2] Stratton J A, *Electromagnetic Theory*, McGraw Hill, New York, 1941, 349-374.
- [3] Abe T, Yamaguchi Y, *IEEE Trans.*, MTT-29(1981), 707-712.
- [4] Huang Zhixun(黄志洵) and Pan Jin(潘津), *Acta Metrologica Sinica*, 8(1987), 267-270.
- [5] Buchholz H, *Annalen der Physik*, 43(1943), 313-368.
- [6] Brown J, *Proc. IEE*, Pt. 3, 96(1949), 491-495.
- [7] Wachowski H M and Beam R E, *Rep. Microwave Lab.*, Northwestern Univ., 11, 1950.
- [8] Unger H G, *Bell Syst. Tech. J.*, 36(1957), 1253-1278.
- [9] Yeh C and Lindgren G, *Applied Optics*, 16(1977), 483-493.
- [10] Miyagi M and Kawakami S, *J. Light Tech.*, LT-2(1984), 116-126.
- [11] Miyagi M, *J. Light Tech.*, LT-3(1985), 303-307.
- [12] Lee C S, Lee S W, Chung S L, *IEEE Trans.*, MTT-34(1986), 773-785.

- [13] Chou R C and Lee S W, *IEEE Trans.*, *MTT-36*(1988), 1167—1176.
- [14] Huang Zhixun(黄志洵), *An Introduction to the Theory of Waveguide Below—Cutoff*, Metrology Publishing House, Beijing, 1981, 63—65.
- [15] Yell R W, *Development of a High Precision Waveguide Beyond Cutoff Attenuator*, *CPEM, Digest*, 1972, 108—110.
- [16] Bayer H, *IEEE Trans.*, *IM-29*(1980), 467—471.

圆波导的普遍特征方程及求解

黄志洵 曾诚

(北京广播学院)

摘 要

提出了一个新的圆波导特征方程,并称之为普遍方程。它既考虑了金属壁的有限电导率,又考虑了波导内壁处可能存在的介质层。用 Müller 法进行了精确计算,用微扰法作近似计算。考虑到在截止波导衰减标准方面要求高计算精确度,本文的讨论重点放在截止区。

关键词: 特征方程,截止波导,微扰法。

中图法分类号: TN814

刚性常微分方程组初值问题的多重网格解法

蒋长锦

(数学系)

摘 要

描述了求解刚性常微分方程组初值问题的多重网格方法. 具体选择了光滑算子构造了有关的多重网格分量, 阐明了方法的收敛性. 它不仅具有隐式 Runge-Kutta 方法的优点, 而且可以不必求解由隐式方法产生的非线性方程组. 给出的计算实例显示了快速收敛性.

关键词: 刚性常微分方程组, 多重网格方法, 光滑算子, 粗网格校正.

中图法分类号: O241. 81

AMS: 65L

1 引言

在物理、化学等领域, 用刚性常微分方程组描述的过程是普遍存在的^[1]. 由于刚性常微分方程组数值求解困难较大, 因此近二十年来许多计算工作者不断地从理论上探讨该类问题的实质, 并从不同角度寻求适用的数值解法. 本文在[2]的基础上, 使用隐式 Runge-Kutta 公式作为离散化手段, 具体构造了一种求解刚性常微分方程组初值问题数值解的新方法—多重网格方法. 它也适用于一般的常微分方程组的初值问题. 由于此方法便于并行化, 这就为常微分方程组的快速适时求解提供了一种可能. 当使用直线法^[3]作为半离散化手段来求解抛物型方程甚至一般的发展方程的初边值问题的数值解时, 由于产生的是大型常微分方程组的初值问题, 可以直接应用此方法.

2 多重网格方法的求解过程

设有常微分方程组的初值问题

$$\begin{cases} \frac{dy}{dx} = f(x, y) & x \in (0, x_1) \\ y(0) = (y_{10}, y_{20}, \dots, y_{n0})^T \end{cases} \quad (1)$$

这里 $y = (y_1, y_2, \dots, y_n)^T$, $f(x, y) = (f_1(x, y), \dots, f_n(x, y))^T$. 取最细网格网距为 $h_l = \frac{x_1}{2^{l-1}}$, 使用二倍加粗, 则第 i 层网距为 $h_i = 2h_{i+1}$, i 层网点为 $x_i^j = (j-1)h_i$, i 层网点的集合记为 Ω_i , 即 $x_i^j \in \Omega_i$, $j = 1, 2, \dots, n_i$, $n_i = 2^{i-1} + 1$, $i = l, l-1, \dots, 2, 1$. 在网点 x_i^j 上使用一级二阶隐式 Runge-Kutta 公式

$$\left\{ \begin{aligned} k_i^j - h_i f(x_i^{j-1} + \frac{h_i}{2}, y_i^{j-1} + \frac{k_i^j}{2}) &= d_i^j \\ y_i^j &= y_i^{j-1} + k_i^j \end{aligned} \right. \quad j = 1, 2, \dots, n_i, i = 1, 2, \dots, l \quad (2a)$$

$$y_i^j = y_i^{j-1} + k_i^j \quad j = 1, 2, \dots, n_i, i = 1, 2, \dots, l \quad (2b)$$

我们将(2a)简记为

$$L_i k_i = d_i \quad (2c)$$

这里 L_i 为非线性 $m \times n$ 维向量算子. 称(2)为网格方程, 约定 $d_l \equiv 0$.

多重网格方法的求解过程

光滑步 1:

对 k_i 应用 $v_1 (\geq 0)$ 次迭代计算 $\bar{k}_i, \bar{k}_i := \text{Relax}^{v_1}(k_i, L_i, d_i, y_i)$.

粗网格校正

计算亏量, $\bar{d}_i := d_i - L_i \bar{k}_i$

限制亏量, $d_{i-1} := I_i^{-1} \bar{d}_i$

限制 $y_i, \bar{k}_i, y_{i-1} := \bar{I}_i^{-1} y_i, k_{i-1} := \bar{I}_i^{-1} \bar{k}_i$

在粗网格上计算近似解 $w_{i-1}: L_{i-1} w_{i-1} = d_{i-1} + L_{i-1} k_{i-1}$, 应用 γ 步 (≥ 1) $l-1$ 重网格方法 (使用网格 $\Omega_{l-1}, \Omega_{l-2}, \dots, \Omega_1$), 以 k_{i-1} 作为 w_{i-1} 的初始近似, 求得 w_{i-1} 后计算校正量 $v_{i-1} := w_{i-1} - k_{i-1}$.

插值校正量:

$$v_i := I_{i-1} v_{i-1}$$

光滑步 1:

对 $\bar{k}_i + v_i$ 应用 $v_2 (\geq 0)$ 步迭代计算 k_i 的新的近似值, $k_i := \text{Relax}^{v_2}(\bar{k}_i + v_i, L_i, d_i, y_i)$

计算 $y_i, y_i^j = y_i^{j-1} + k_i^j \quad (j = 1, 2, \dots, n_i)$

以上过程参见[3-4].

3 光滑算子

设方程组(1)在 x_i^j 的系数矩阵 \mathcal{N} 的特征值为 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$, 对应的特征向量为 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_m$. 则方程组(1)解的一般形式为

$$y(x) = \sum_{k=1}^m c_k e^{\lambda_k x} \xi_k + \psi(x) \quad (3)$$

我们不妨称对应 $|\text{Re} \lambda_k|$ 大的解分量 $e^{\lambda_k x} \xi_k$ 或对应的特征向量 ξ_k 为快变分量, 而称对应 $|\text{Re} \lambda_k|$ 小的解分量 $e^{\lambda_k x} \xi_k$ 或对应的特征向量 ξ_k 为慢变分量. 在 x_i^j 附近将 k_i^j 分解为 ξ_k 的线性组合. 首先指出光滑步的目的是缩减 k_i^j 的误差中的快变分量, 而不是缩减 k_i^j 的误差中的所有分量. 首先具体定义光滑算子

$$\bar{k}_i := \text{Relax}^\omega(k_i, L_i, d_i, y_i) \quad (4)$$

为带松弛参数 ω 的 Picard 迭代:

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

$$k_i^{j(r+1)} = k_i^{j(r)} + \omega(k_i^{j(r+1)} - k_i^{j(r)}) \quad (p = 0, 1, \dots, \nu - 1) \quad (5)$$

松弛迭代结束记 $\bar{k}_i = k_i^{j(\nu)}$, 在不致引起混淆的情况下, 有时简记 \bar{k}_i 为 \bar{k}_i 或 \bar{k}_j .

设网格方程(2)的精确解为 k^{j*} , 简记 k^{j*} , 记误差向量

$$\begin{aligned} \psi^{j(r)} &= k^{j(r)} - k^{j*} \\ \bar{\psi}^j &= \bar{k}^j - k^{j*} \end{aligned} \quad (6)$$

当取 $\nu=1$ 时, 由(5)并略去高阶无穷小可得

$$\psi^{j(1)} = [(1 - \omega)I + \frac{\omega h}{2}A]\psi^{j(0)} \quad (7)$$

当 $\psi^{j(0)}$ 为特征值 λ 对应的分量 $c\xi$ 时则

$$\psi^{j(1)} = [(1 - \omega)I + \frac{\omega h}{2}A]c\xi = (1 - \omega + \frac{\omega h\lambda}{2})c\xi \quad (8)$$

这说明光滑迭代一次(或 $\nu=1$)对误差中分量 ξ 来说光滑因子为

$$|R| = |(1 - \omega) + \frac{\omega h\lambda}{2}| = |1 - \omega(1 - \frac{h\lambda}{2})| \quad (9)$$

我们一般只考虑实的 Jacobi 矩阵, 这时若有复的特征值则必以共轭复根形式出现, 考虑到对称性我们取 ω 为实数, 具体地说设 λ^* 为某个实数, 记

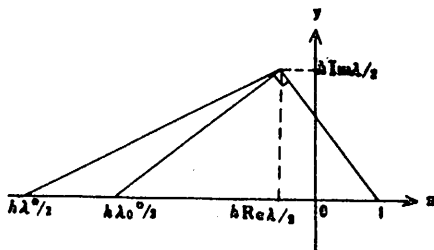
$$\omega = \frac{1}{1 - h\lambda^*/2} \quad (10)$$

设有复特征值 $\lambda = \text{Re}\lambda + i\text{Im}\lambda$, 对应的特征向为 $c\xi$, 这时光滑因子为

$$R = 1 - \omega(1 - \frac{h\lambda}{2}) = (1 - \omega) + \frac{\omega h}{2}(\text{Re}\lambda + i\text{Im}\lambda)$$

$$|R|^2 = \frac{(\frac{h\lambda^*}{2} - \frac{h\text{Re}\lambda}{2})^2 + (\frac{h\text{Im}\lambda}{2})^2}{(1 - \frac{h\lambda^*}{2})^2} \quad (11)$$

如下图



当取 $\omega = \frac{1}{1 - h\lambda_0^*/2}$ 时有 $|R| < 1$, 且对任意满足 $\frac{h\lambda_0^*}{2} < \frac{h\lambda^*}{2}$ 的 λ^* 和对应的 ω 亦有 $|R| < 1$.

1. 取 $|\lambda^*| > \max|\text{Re}\lambda_i|$ 且满足上述的条件时, 对 $|\text{Re}\lambda_i|$ 中的较大者 $|R|$ 较小, 即对较快变的

分量有较好的光滑效果.

为了加强光滑效果,在不同的网格层上可取不同的松弛参数(如 i 层上取 $\omega_i = \frac{1}{1 - \frac{h_i}{2}\lambda^*}$).

如此一个完整的光滑步(ν 次迭代)对 ξ 来说光滑因子为

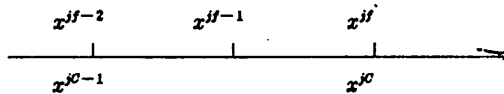
$$|R_\nu| = |R|^\nu = |1 - \omega(1 - \frac{h\lambda}{2})|^\nu \quad (12)$$

顺便指出,作为光滑迭代也可使用 Jacobi- ω 迭代或 Gauss-Seidel 迭代.

4 粗网格校正方法、二重网格方法的收敛因子

设经过光滑步后,误差中的快变分量得到了有效的控制,在此基础上我们用粗网格上的误差来估计细网格上的误差,即粗网格校正方法. 由于二重网格方法是多重网格方法的基础,下面就其进行分析.

设较细的网格(i 层网格)和较粗的网格($i-1$ 层网格)网点的对应关系如下所示



这里较细的网点记为 $x^{j^{i-2}}, x^{j^{i-1}}, x^{j^i}$, 较粗的网格记为 $x^{j^{i-1}}, x^{j^i}$, 较细的网孔大小 $h_i = h$, 较粗网孔 $h_{i-1} = 2h_i = 2h$.

细网格方程为

$$\begin{aligned} k_i^{j^i} &= hf(x^{j^{i-1}} + \frac{h}{2}, y^{j^{i-1}} + \frac{k_i^{j^{i-1}}}{2}) + d_i^{j^i} \\ k_i^{j^{i-1}} &= hf(x^{j^{i-2}} + \frac{h}{2}, y^{j^{i-2}} + \frac{k_i^{j^{i-1}}}{2}) + d_i^{j^{i-1}} \end{aligned} \quad (13)$$

其中 y_i, k_i 的近似解分别记为 $y^{j^{i-1}}, y^{j^i}, k^{j^{i-1}}, k^{j^i}$, 且满足

$$y^{j^{i-1}} = y^{j^{i-2}} + k^{j^{i-1}}, \quad y^{j^i} = y^{j^{i-1}} + k^{j^i} \quad (14)$$

k_i 的精确解分别记为 $k^{j^{i-1}} + v^{j^{i-1}}, k^{j^i} + v^{j^i}$. 不妨设 $y^{j^{i-2}}$ 为精确解, 即我们这里只从局部观点考虑误差. 这时精确解 $y^{j^{i-1}}, y^{j^i}$ 满足

$$\begin{aligned} y^{j^{i-1}} &= y^{j^{i-2}} + k^{j^{i-1}} + v^{j^{i-1}} \\ y^{j^i} &= y^{j^{i-2}} + k^{j^{i-1}} + v^{j^{i-1}} + k^{j^i} + v^{j^i} \end{aligned} \quad (15)$$

粗网格方程为

$$k_{i-1}^{j^i} = 2hf(x^{j^{i-1}} + h, y^{j^{i-1}} + \frac{k_{i-1}^{j^i}}{2}) + d_{i-1}^{j^i} \quad (16)$$

在粗网格上 y_{i-1}, k_{i-1} 近似值记为 $y^{j^{i-1}}, y^{j^i}, k^{j^i}$, 这里有关系

$$y^{j^i} = y^{j^{i-1}} + k^{j^i} \quad (17)$$

$k_{i-1}^{j^i}$ 的精确值记为 $k^{j^i} + v^{j^i}$, 当取 $y_{i-1} = \tilde{T}_i^{-1}y_i$ 为

$$y^{j^i} = y^{j^i}, y^{j^{i-1}} = y^{j^{i-2}} \quad (18)$$

则

$$k^{j^i} = y^{j^i} - y^{j^{i-1}} = k^{j^{i-1}} + k^{j^i} \quad (19)$$

故应取限制 $k_{i-1} = \tilde{T}_i^{-1}k_i$ 为

$$k^{j^c} = k^{j^f} + k^{j^{f-1}} \tag{20}$$

将细网格方程改写为:

$$k^{j^f} + v^{j^f} = hf(x^{j^{f-1}} + \frac{h}{2}, y^{j^{f-1}} + \frac{k^{j^f} + v^{j^f}}{2}) + d^{j^f} \tag{21}$$

在用 k^{j^f} 作为近似的条件下得亏量

$$\bar{d}^{j^f} = hf(x^{j^{f-1}} + \frac{h}{2}, y^{j^{f-1}} + \frac{k^{j^f}}{2}) + d^{j^f} - k^{j^f} \tag{22}$$

相减整理得

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

注意到 $y^{j^{f-1}} = y^{j^{f-2}} + k^{j^{f-1}} + v^{j^{f-1}}$ 在 $(x^{j^{f-2}}, y^{j^{f-2}})$ 处作 Taylor 展开得

$$\bar{d}^{j^f} = \left(I - \frac{h}{2} \frac{\partial f}{\partial y} \right) v^{j^f} + O(hv^{j^f}) \tag{23}$$

同理

$$\bar{d}^{j^{f-1}} = \left(I - \frac{h}{2} \frac{\partial f}{\partial y} \right) v^{j^{f-1}} + O(hv^{j^{f-1}}) \tag{24}$$

这里

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial y_1} & \frac{\partial f_1}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial y_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_m}{\partial y_1} & \frac{\partial f_m}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial f_m}{\partial y_n} \end{pmatrix} (x, y) = (x^{j^{f-2}}, y^{j^{f-2}}) \tag{25}$$

注意到 $v^{j^f}, v^{j^{f-1}}, d^{j^c}$ 和 h^2 同阶, 舍去 h 的三阶量得:

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

1° 当取限制 $d_{i-1} = \bar{l}_i^{-1} \bar{d}_i$ 为 $d^{j^c} = \bar{d}^{j^f} + \bar{d}^{j^{f-1}}$, 对应地取延拓 $v_i = \bar{l}_{i-1} v_{i-1}$ 为 $v^{j^f} = \frac{1}{2} v_i^{j^c-1}$, $v^{j^{f-1}} = \frac{1}{4} (v_i^{j^c-1} + v_i^{j^{c-1}})$

2° 当取限制 $d_{i-1} = \bar{l}_i^{-1} \bar{d}_i$ 为 $d^{j^c} = \bar{d}^{j^f}$, 对应地取延拓 $v_i = \bar{l}_{i-1} v_{i-1}$ 为 $v^{j^f} = v^c, v^{j^{f-1}} = \frac{1}{2} (v^c + v^{c-1})$, 则取 $k^{j^f} = k^{j^f} + v^{j^f}, y^{j^f} = y^{j^f} + v^{j^f}, k^{j^{f-1}} = k^{j^{f-1}} + v^{j^{f-1}}, y^{j^{f-1}} = y^{j^{f-1}} + v^{j^{f-1}}$, 所得的二个二重网格校正方法皆有二阶精确度。

下面以系数矩阵元素为常数即 $\frac{\partial f}{\partial y} = A$ 为例, 讨论定理 1°, 分析校正方法对误差中的慢变分量的缩减效果。这时(23)式为

$$\bar{d}^{j^f} = \left(I - \frac{hA}{2} \right) v^{j^f} \tag{26}$$

若 v^{j^f} 为对应 λ 的特征向量 ξ , 则

$$\bar{d}^{j^f} = \left(1 - \frac{h\lambda}{2} \right) \xi = \left(1 - \frac{h\lambda}{2} \right) v^{j^f} \tag{27}$$

由于 $v^{j^{f-1}}$ 和 v^{j^f} 很接近, 也取 λ 对应的特征向量 ξ 则

$$\bar{d}^{j^{f-1}} = \left(1 - \frac{h\lambda}{2} \right) \xi = \left(1 - \frac{h\lambda}{2} \right) v^{j^{f-1}} \tag{28}$$

相似地对粗网格有

$$\bar{d}^j = (1 - h\lambda)\xi = (1 - h\lambda)v^j \quad (29)$$

若按定理中的 1° 取 $d^j = \bar{d}^j + \bar{d}^{j-1}$ 则

$$v^j = \frac{2(1 - \frac{h\lambda}{2})}{1 - h\lambda} \xi$$

这时取 $\bar{v}^j = \frac{1}{2}v^j$ 作为 v^j 的近似有

$$v^j - \bar{v}^j = \left[1 - \frac{1 - \frac{h\lambda}{2}}{1 - h\lambda} \right] \xi = -\frac{h\lambda}{2(1 - h\lambda)} \xi \quad (30)$$

即校正步中对应 ξ 的缩减因子为

$$|R'| = \left| \frac{-h\lambda}{2(1 - h\lambda)} \right| \quad (31)$$

在校正步中主要考虑慢变分量, 即对应 $|\operatorname{Re}h\lambda|$ 较小的值, 例如当 $h\lambda = -\frac{1}{8}$ 时 $|R'| = \frac{1}{18}$, 当 $h\lambda = -1$ 时 $|R'| = \frac{1}{4}$, 当 $h\lambda = -2$ 时, $|R'| = \frac{1}{3}$.

记对应特征值 λ 的特征向量为 $\xi, v = v_1 + v_2$. 综合光滑步和粗网格校正可得到二重网格方法对分量 ξ 的缩减率

$$\rho_i(\lambda, \nu) = \left| \left[1 - \omega_i \left(1 - \frac{h_i \lambda}{2} \right) \right]^r \frac{h_i \lambda}{2(1 - h_i \lambda)} \right| \quad (32)$$

这里 ω_i 为松弛因子. 由此可得到二重网格方法的收敛因子

$$\rho_i(\nu) = \max \rho_i(\lambda_j, \nu) \quad (33)$$

在计算实例给出了 $\rho_i(\nu)$ 的具体数值.

对定值中 2° 也可得到类似的结论.

在二重网格方法的基础上可导出 l -重网格方法的收敛因子, 这里不再详述.

5 最粗网格上的近似解

在光滑步和校正步中我们实际上没有求解过非线性方程组. 光滑步的方法一般来说是不能用于求解最粗网格上的近似解的. 因此最粗网格上求近似解常常是问题的困难所在. 由于解非线性方程组的 Newton 法每次迭代(在一个点上, 下同)要计算 $(m+1)m$ 个函数值, 下面采用似 Jacobi 迭代和似 Gauss-Seidel 迭代, 它每次迭代只需要计算 $2m$ 个函数值.

记 k 的初始近似为 $k^{(0)}, y = y_1, h = h_1$

$$\frac{\partial f_i}{\partial y_i} = \frac{\partial f_i(\frac{h}{2}, y + \frac{1}{2}k^{(r)})}{\partial y_i} \quad (34)$$

$$f_i = f_i(\frac{h}{2}, y + \frac{1}{2}k^{(r)}) \quad i = 1, 2, \dots, m$$

似 Jacobi 迭代计算公式:

$$k_i^{(p+1)} = (1 - h \frac{\partial f_i}{\partial y_i})^{-1} (hf_i + d_i - h \frac{\partial f_i}{\partial y_i} k_i^{(p)})$$

$$i = 1, 2, \dots, m, p = 0, 1, \dots \quad (35)$$

记

$$\hat{k}_i^{(p)} = (k_1^{(p+1)}, \dots, k_{i-1}^{(p+1)}, k_i^{(p)}, \dots, k_m^{(p)})^T \quad (36)$$

$$\frac{\partial \hat{f}_i}{\partial y_i} = \frac{\partial f_i(\frac{h}{2}, y + \frac{1}{2} \hat{k}_i^{(p)})}{\partial y_i} \quad (37)$$

$$\hat{f}_i = f_i(\frac{h}{2}, y + \frac{1}{2} \hat{k}_i^{(p)}) \quad i = 1, 2, \dots, p = 0, 1, \dots$$

似 Gauss-Seidel 迭代计算公式:

$$k_i^{(p+1)} = (1 - h \frac{\partial \hat{f}_i}{\partial y_i})^{-1} (h\hat{f}_i + d_i - h \frac{\partial \hat{f}_i}{\partial y_i} k_i^{(p)}) \quad i = 1, 2, \dots, m, p = 0, 1, \dots \quad (38)$$

关于这两个方法的收敛性,类似非线性方程组和数值代数中的相应问题,这里不再讨论,仅指出由于隐式 Runge-Kutta 公式,这两个方法对充分小的 h 它们总是收敛的。

要使多重网格方法顺利进行,必须在最细网格上给出初始近似解. 为此可采用“完全多重网格方法”即 FMG 方法^[2],也可采用逐步推进的计算过程^[5]. 相应的计算框图可在[2]、[5]中找到。

6 计算实例

文[6]将完全拦截泥沙的丁坝问题归结为非线性抛物型方程的求解问题. 现假设在 $x = 0$ 处进行人工排淤,即有条件

$$y(0, \tau) = f(\tau) = \begin{cases} 10\tau & 0 \leq \tau < 0.08 \\ 0.8 & \tau \geq 0.08 \end{cases} \quad (39)$$

可得数学模型

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial \tau} = \left(1 - \beta m \frac{\partial y}{\partial x}\right) \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} & 0 < x < 1 \\ y(1, \tau) = 0, y(0, \tau) = f(\tau) \end{cases} \quad (40)$$

当 $\alpha_0 = 15^\circ$ 时, $\beta m = 0.085645$. 在 x 方向取 $h = \frac{1}{32}$, 记 $x_p = (p-1)h, y_p(\tau) = y(x_p, \tau), p = 1, \dots, 33$, 用差分离散可得

$$\begin{cases} \frac{dy_p(\tau)}{d\tau} = (1 - \beta m \frac{y_{p+1}(\tau) - y_{p-1}(\tau)}{2h}) \frac{y_{p+1}(\tau) - 2y_p(\tau) + y_{p-1}(\tau)}{h^2} \\ y_p(0) = 0 \quad p = 2, 3, \dots, 32 \end{cases} \quad (41)$$

这里 $y_1(\tau) = y(0, \tau), y_{33}(\tau) = 0$. 这个常微分方程组的 Jacobi 矩阵是负定的. βm 是一个很小的数, 特别地取 $\beta m = 0$, 绝对值最大特征值为 -4356 , 绝对值最小特征值约为 -10 , 这时刚性比为 440 . 当取 $\lambda^* = -4356, h_i = \frac{0.1}{2^{i-1}}, \omega_i = \frac{1}{1 - \frac{h_i \lambda^*}{2}}$, 二重网格方法收敛因子 $\rho_i(\nu) \leq$

$\max_{-\lambda^* < \lambda \leq 0} \rho_i(\lambda, \nu) \triangleq \bar{\rho}_i(\nu)$. $\bar{\rho}_i(\nu)$ 的具体数值见表 1.

表 1

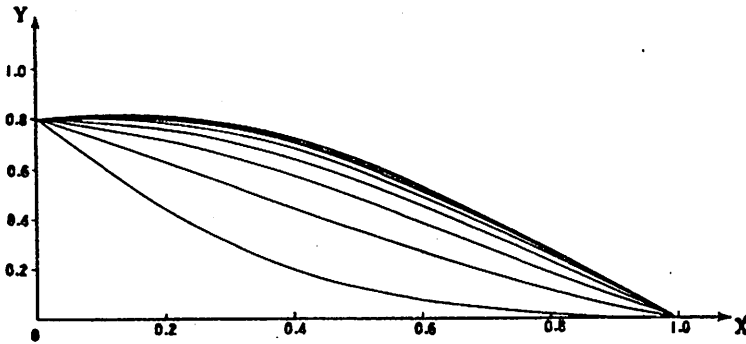
i	h_i	ω_i	$\bar{\rho}_i(1)$	$\bar{\rho}_i(2)$	$\bar{\rho}_i(3)$	$\bar{\rho}_i(4)$
2	0.050000	0.009099	0.432683	0.406297	0.386465	0.370110
3	0.025000	0.018034	0.405448	0.369464	0.342929	0.321159
4	0.012500	0.035430	0.368078	0.320275	0.285979	0.258764
5	0.006250	0.068435	0.318207	0.257660	0.216319	0.185045
6	0.003125	0.128102	0.255147	0.184427	0.140175	0.109307
7	0.001563	0.227111	0.182727	0.110575	0.071667	0.048102
8	0.000781	0.370156	0.111637	0.051667	0.026184	0.013894
9	0.000391	0.540312	0.055959	0.017746	0.006314	0.002379

首先在 $\tau \in [0, 0.1]$ 上用多重网格方法求解. 取 $l = 9, \nu_1 = \nu_2 = 1, \gamma = 1$ (V 循环). 用分步推进方法计算最细网格 (Ω_l) 上 k 和 y 的初始近似. 用 $y(p)$ 表示 $y(x, 0.1)$, 用 $\text{div}(p)$ 表示在点 $(x, 0.1)$ 上的亏量, 结果见表 2.

表 2

i	$y(i)$	$\text{div}(i)$	i	$y(i)$	$\text{div}(i)$
1	0.800000E+00	0.000000E+00	2	0.741778E+00	-0.797445E-08
3	0.684082E+00	-0.100990E-07	4	0.627421E+00	0.132713E-07
5	0.572276E+00	-0.135624E-07	6	0.519083E+00	-0.102445E-07
7	0.468226E+00	0.733417E-08	8	0.420025E+00	0.000000E+00
9	0.374732E+00	0.663567E-08	10	0.332529E+00	-0.663567E-08
11	0.293524E+00	0.104774E-07	12	0.257760E+00	-0.197906E-07
13	0.225217E+00	0.169966E-07	14	0.195820E+00	0.547152E-08
15	0.169449E+00	-0.733417E-08	16	0.145948E+00	0.209548E-08
17	0.125134E+00	0.000000E+00	18	0.106807E+00	0.197906E-08
19	0.907554E-01	-0.506407E-08	20	0.767664E-01	0.739237E-08
21	0.646290E-01	-0.488944E-08	22	0.541388E-01	-0.698492E-09
23	0.451010E-01	0.104774E-08	24	0.373321E-01	-0.171713E-08
25	0.306607E-01	0.582077E-09	26	0.249281E-01	0.116415E-09
27	0.199873E-01	-0.104774E-08	28	0.157029E-01	0.509317E-09
29	0.119491E-01	-0.101863E-09	30	0.860927E-02	0.509317E-09
31	0.557344E-02	-0.873115E-10	32	0.273726E-02	0.269210E-09

当 $y(x, 0.1)$ 求得后, 以其为初始值再在 $[0.1, 0.2]$ 上求解, 如此可得 $\tau \in [0, 0.8]$ 上的 $y(x, \tau)$, 即人工干预下泥沙淤积过程. 下图由下向上分别表示为 $y(x, 0.1), y(x, 0.2), \dots$,

$y(x, 0.8)$.

参 考 文 献

- [1] 袁兆鼎, 费景高, 刘德贵, 刚性常微分方程初值问题的数值解法, 科学出版社, 北京, 1987: 1~11.
- [2] 蒋长锦, 中国科学技术大学学报, 19(1989), 426~434.
- [3] Stuben K and Trottenberg U, Multigrid Methods, Fundamental Algorithms, Model Problem Analysis and Applications, in Lecture Notes in Math. No. 960, Springer—Verlag, Berlin, 1982, 1~176.
- [4] Hackbusch W, Multi—grid Methods and Applications, Springer—Verlag Berlin, 1985, 80~110.
- [5] Березин И С, Жидков Н П, Методы вычислений, Государственное издательство Хизико-математической литературы Москва, 1959, 537~554.
- [6] 陶明德, 复旦学报(自然科学版), 25(1986), 45~49.

A Multigrid Method for Solving Stiff Systems of Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations

Jiang Changjin

(Department of Mathematics)

Abstract

In this paper, a multigrid method for solving stiff systems of numerical initial value problems in ordinary differential equations is developed. The multigrid components are structured, and the convergence properties of this method interpreted. This method not only has the advantage of implicit Runge—Kutta methods but does not need to solve the nonlinear systems of implicit Runge—Kutta methods. As a numerical example, a method for solving, nonlinear parabolic differential equation is described, and the numerical result shows the rapid speed of convergence.

Key words: stiff systems of ordinary differential equations, multigrid methods, something operator, coarse—grid correction.

重心坐标在几何定理 机械化证明中的应用

黄 明

(南京航空学院)

摘 要

采用重心坐标系用数值并行法对几何定理的机械化证明进行讨论,并给出五个平面几何定理的新证明.

关键词: 重心坐标系,数值并行法,Nagel点,Simson线,格阵.

中图法分类号: TP391.75

AMS: 68K05

用机械化方法来证明数学定理,这是多年来数学家们的愿望.由于吴文俊近十年来的工作^[1-7],这一愿望借助于电子计算机已可能成为现实.在吴文俊数学机械化理论与方法的影响下,近年来这方面的研究工作在我国相当活跃,特别是基于检验数值实例来证明定理的两种方法—洪加威提出的单点例证法^[8]和张景中、杨路提出的数值并行法,引起人们广泛的兴趣.

机器证明几何定理大体上分两步,第一步是把几何问题代数化,第二步则是代数问题机械化.吴文俊、洪加威及张景中和杨路的方法之不同处在第二步,第一步都是选取笛卡儿直角坐标系.我们知道,坐标系选择是否合适对于解决问题的繁简性影响很大.本文讨论在重心坐标系下用数值并行法证明几何定理.从所证明的五个平面几何定理中可以看出,选用平面重心坐标系来证明某些类型的平面几何定理,常能事半功倍.

为叙述方便,先将张景中、杨路提出的数值并行法中的基本引理^[9]引述如下:

定义 设 S_1, S_2, \dots, S_m 是集合 K 的 m 个非空子集,它们彼此可能相同或不同,记 S_j 的元素个数为 $t_j, j = 1, 2, \dots, m$. 我们称这 m 个子集的积集 $S = S_1 \times S_2 \times \dots \times S_m$ 为 K 上的一个

m 维格阵, 数组 (t_1, t_2, \dots, t_m) 叫做 S 的规模.

引理 1 设 $f(x_1, x_2, \dots, x_m)$ 是变元 x_1, x_2, \dots, x_m 的多项式, 其系数在域 K 中. f 关于 x_k 的次数不大于 $n_k, k = 1, 2, \dots, m$, 而 n_k 为非负整数. 如果有 K 上的 m 维格阵 S , 其规模为 $(n_1 + 1, n_2 + 1, \dots, n_{m+1})$, 使 f 在 S 上为零, 即对任一个 S 中的元素 $(\hat{x}_1, \hat{x}_2, \dots, \hat{x}_m)$ 有 $f(\hat{x}_1, \hat{x}_2, \dots, \hat{x}_m) = 0$, 则 f 是零多项式.

引理 2 设 f 和 g 都是域 K 上关于变元 u_1, u_2, \dots, u_n 和 x 的多项式:

$$\begin{cases} f = a_0 x^m + a_1 x^{m-1} + \dots + a_m \\ g = b_0 x^l + b_1 x^{l-1} + \dots + b_l \end{cases}$$

这里 $m \geq 1, l \geq 1$, 诸 a_i, b_i 是 u_1, u_2, \dots, u_n 的 K 上的多项式, 且 a_0, b_0 不恒为 0. 则可以用机械的方法确定出 K 上的关于 u_1, u_2, \dots, u_n 和 x 的多项式 P, Q 与 R , 使 $Pf + Qg = R$, 而且

$$N_*(P) \leq l - 1, N_*(Q) \leq m - 1, N_*(R) = 0.$$

又若设 $l \geq m$, 及

$$\begin{cases} A_0 = N_j(f) \\ A_1 = N_j(g) + (l - m + 1)A_0 \\ A_{i+1} = 2A_i + A_{i-1} \end{cases} \quad (1)$$

则

$$N_j(R) \leq A_m$$

(这里 $N_*(\psi)$ 表示多项式 ψ 对 x 的次数, $N_j(\psi)$ 表示 ψ 对 u_j 的次数.)

推论 1 设 f 和 g 如引理 2 所设, 则有 K 上关于 u_1, u_2, \dots, u_n 和 x 的多项式 Q 与关于 u_1, u_2, \dots, u_n 的多项式 R 使得

- 1° $N_*(Q) \leq N_*(f) - 1$;
- 2° $N_i(R) \leq A_m$ (这里 A_m 如 (1) 中定义);
- 3° 若一组 $\hat{u}_1, \hat{u}_2, \dots, \hat{u}_n, \hat{x}$ 使 $f(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \dots, \hat{u}_n, \hat{x}) = 0$,

则有

$$Q(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \dots, \hat{u}_n, \hat{x})g(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \dots, \hat{u}_n, \hat{x}) = R(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \dots, \hat{u}_n)$$

推论 2 在引理 2 中, 如果 $1 \leq m \leq 2$, 则不等式 $N_j(R) \leq A_m$ 可以简单地表示为 $N_j(R) \leq mN_j(g) + (ml - m + 1)N_j(f)$.

下面在重心坐标系下, 用数值并行法借助于计算机证明五个非平凡的几何定理.

为书写简单, 下面各例中 $\Delta A_1 A_2 A_3$ 的三个顶点 A_1, A_2, A_3 所对边之长分别用 a_1, a_2, a_3 表示, 并以 s 表 $\Delta A_1 A_2 A_3$ 的半周长, 即 $s = \frac{1}{2}(a_1 + a_2 + a_3)$.

定理 1 三角形的重心 G , Nagel 点 N , 内心 I 三点共线, 且重心到 Nagel 点的距离为重心到内心距离的 2 倍. (设 $\Delta A_1 A_2 A_3$ 的三个旁切圆在线段 $A_2 A_3, A_3 A_1, A_1 A_2$ 上切点分别为 N_1, N_2, N_3 , 则 $A_1 N_1, A_2 N_2, A_3 N_3$ 的公共点 N 称为 $\Delta A_1 A_2 A_3$ 的 Nagel 点)

证明 设 $\Delta A_1 A_2 A_3$ 为坐标三角形则 $\Delta A_1 A_2 A_3$ 之重心 G 在此重心坐标系下规范坐标为 $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$, 其 Nagel 点 N 的重心规范坐标为 $(\frac{-a_1 + a_2 + a_3}{2s}, \frac{a_1 - a_2 + a_3}{2s}, \frac{a_1 + a_2 - a_3}{2s})$, 内心 I 的重心规范坐标为: $(\frac{a_1}{2s}, \frac{a_2}{2s}, \frac{a_3}{2s})$.

要证 G, N, I 三点共线, 即要证

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{-a_1 + a_2 + a_3}{2s} & \frac{a_1 - a_2 + a_3}{2s} & \frac{a_1 + a_2 - a_3}{2s} \\ \frac{a_1}{2s} & \frac{a_2}{2s} & \frac{a_3}{2s} \end{vmatrix} = 0$$

亦即要证 $\bar{G}: a_3(a_1 - a_2 + a_3) + a_1(a_1 + a_2 - a_3) + a_2(-a_1 + a_2 + a_3) - a_1(a_1 - a_2 + a_3) - a_2(a_1 + a_2 - a_3) - a_3(-a_1 + a_2 + a_3) = 0$.

\bar{G} 为 a_1, a_2, a_3 的二次式, 故应在规模为 $(3, 3, 3)$ 的格阵上检验, 但因 a_1, a_2, a_3 位置对称, 故不妨假设 $a_1 = 1, a_2 \leq a_3$, 这样只需标 6 个例子即可证明 \bar{G} 式成立. (这在 PB-700 袖珍机运行仅 4 秒).

要证 $GN = 2GI$ 即证 $GN^2 - 4GI^2 = 0$, 亦即要证 $-a_1^2\left(\frac{1}{3} - \frac{s-a^2}{s}\right)\left(\frac{1}{3} - \frac{s-a_3}{s}\right) - a_2^2\left(\frac{1}{3} - \frac{s-a_1}{s}\right)\left(\frac{1}{3} - \frac{s-a_3}{s}\right) - a_3^2\left(\frac{1}{3} - \frac{s-a_1}{s}\right)\left(\frac{1}{3} - \frac{s-a_2}{s}\right) + 4a_1^2\left(\frac{1}{3} - \frac{a_2}{2s}\right)\left(\frac{1}{3} - \frac{a_3}{2s}\right) + 4a_2^2\left(\frac{1}{3} - \frac{a_1}{2s}\right)\left(\frac{1}{3} - \frac{a_3}{2s}\right) + 4a_3^2\left(\frac{1}{3} - \frac{a_1}{2s}\right)\left(\frac{1}{3} - \frac{a_2}{2s}\right) = 0$. 上式去分母即为 $-a_1^2(3a_2 - 2s)(3a_3 - 2s) - a_2^2(3a_1 - 2s)(3a_3 - 2s) - a_3^2(3a_1 - 2s)(3a_2 - 2s) + a_1^2(2s - 3a_2)(2s - 3a_3) + a_2^2(2s - 3a_1)(2s - 3a_3) + a_3^2(2s - 3a_1)(2s - 3a_2) = 0$. 此式显然是恒等式, 证毕.

定理 2 三角形的垂足三角形的周长与外接圆半径之积等于三角形面积的二倍.

证明 设 $\triangle A_1A_2A_3$ 为坐标三角形, 并设 P_1, P_2, P_3 分别为 A_1, A_2, A_3 作对边垂线的垂足.

容易求出在此垂心坐标系下 P_1, P_2, P_3 的规范坐标如下:

$$\begin{aligned} P_1 &= \left(0, \frac{a_1^2 + a_2^2 - a_3^2}{2a_1^2}, \frac{a_1^2 - a_2^2 + a_3^2}{2a_1^2}\right) \\ P_2 &= \left(\frac{a_1^2 + a_2^2 - a_3^2}{2a_2^2}, 0, \frac{-a_1^2 + a_2^2 + a_3^2}{2a_2^2}\right) \\ P_3 &= \left(\frac{a_1^2 - a_2^2 + a_3^2}{2a_3^2}, \frac{-a_1^2 + a_2^2 + a_3^2}{2a_3^2}, 0\right) \end{aligned}$$

由距离公式可求得

$$\begin{aligned} P_1P_2^2 &= -a_1^2 \frac{(a_1^2 + a_2^2 - a_3^2)(a_1^2 - a_2^2)(a_1^2 + a_2^2 - a_3^2)}{2a_1^2} + a_2^2 \frac{(a_1^2 - a_2^2)(a_1^2 + a_2^2 - a_3^2)}{2a_1^2a_2^2} \frac{a_1^2 + a_2^2 - a_3^2}{2a_2^2} \\ &+ a_3^2 \frac{(a_1^2 + a_2^2 - a_3^2)^2}{4a_1^2a_2^2} = \frac{a_3^2(a_1^2 + a_2^2 - a_3^2)^2}{4a_1^2a_2^2}, \text{ 所以 } P_1P_2 = \frac{a_3}{2a_1a_2}(a_1^2 + a_2^2 - a_3^2). \text{ 同理可求得 } P_2P_3 = \\ &\frac{a_1}{2a_2a_3}(-a_1^2 + a_2^2 + a_3^2), P_3P_1 = \frac{a_2}{2a_3a_1}(a_1^2 - a_2^2 + a_3^2). \end{aligned}$$

又 $\triangle A_1A_2A_3$ 外接圆半径 $R = \frac{a_1a_2a_3}{4\Delta}$ (Δ 表 $\triangle A_1A_2A_3$ 之面积), 且有 $16\Delta^2 = 2a_2^2a_3^2 + 2a_3^2a_1^2 + 2a_1^2a_2^2 - a_1^4 - a_2^4 - a_3^4$.

求证 $(P_1P_2 + P_2P_3 + P_3P_1)R - 2\Delta = 0$, 即 $8\Delta(P_1P_2 + P_2P_3 + P_3P_1)R - 16\Delta = 0$, 亦即求证 $G: a_3^2(a_1^2 + a_2^2 - a_3^2) + a_1^2(-a_1^2 + a_2^2 + a_3^2) + a_2^2(a_1^2 - a_2^2 + a_3^2) - 2a_1^2a_2^2 - 2a_2^2a_3^2 - 2a_3^2a_1^2 + a_1^4 + a_2^4 + a_3^4 = 0$.

在计算机上验证 G 式的正确性. 由于 G 式为关于 a_1^2, a_2^2, a_3^2 的二次多项式, 因而只需在规模

为(3,3,3)的格阵上检验,因为 a_1, a_2, a_3 位置对称,可设 $a_1 = 1, a_2 \leq a_3$,故只需进行六次计算.(这在PB-700袖珍机运行仅5秒钟.)证毕.

定理 3 若六边形三条主对角线均平分六边形面积,则这三条主对角线交于一点.

证明 设六边形 $A_1B_3A_2B_1A_3B_2$,则 A_1B_1, A_2B_2, A_3B_3 为其三条主对角线.取 $\triangle A_1A_2A_3$ 为坐标三角形,在此重心坐标系下,设 B_1, B_2, B_3 重心规范坐标分别为: $B_1 = (\lambda_{11}, \lambda_{12}, \lambda_{13}), B_2 = (\lambda_{21}, \lambda_{22}, \lambda_{23}), B_3 = (\lambda_{31}, \lambda_{32}, \lambda_{33})$.显然有

$$\lambda_{11} + \lambda_{12} + \lambda_{13} = 1 \quad (a)$$

$$\lambda_{21} + \lambda_{22} + \lambda_{23} = 1 \quad (b)$$

$$\lambda_{31} + \lambda_{32} + \lambda_{33} = 1 \quad (c)$$

$$\text{由 } A_1B_1 \text{ 平分六边形面积得: } -\lambda_{22} + \lambda_{12} + \lambda_{33} - \lambda_{13} = 0 \quad (d)$$

$$\text{由 } A_2B_2 \text{ 平分六边形面积得: } -\lambda_{11} + \lambda_{21} - \lambda_{23} + \lambda_{33} = 0 \quad (e)$$

$$\text{由 } A_3B_3 \text{ 平分六边形面积得: } -\lambda_{11} + \lambda_{31} + \lambda_{22} - \lambda_{32} = 0 \quad (f)$$

将(a)(b)(c)代入(d)(e)(f)式消去 $\lambda_{11}, \lambda_{22}, \lambda_{33}$ 得

$$\lambda_{12} - \lambda_{13} + \lambda_{21} + \lambda_{23} - \lambda_{31} - \lambda_{32} = 0$$

$$-\lambda_{12} - \lambda_{13} - \lambda_{21} + \lambda_{23} + \lambda_{31} + \lambda_{32} = 0$$

$$-\lambda_{12} - \lambda_{13} + \lambda_{21} + \lambda_{23} - \lambda_{31} + \lambda_{32} = 0$$

进一步得

$$F_1: \lambda_{13} - \lambda_{23} = 0$$

$$F_2: \lambda_{21} - \lambda_{31} = 0$$

$$F_3: \lambda_{21} - \lambda_{32} = 0$$

要证 A_1B_1, A_2B_2, A_3B_3 共线,需证 $G: \lambda_{12}\lambda_{23}\lambda_{31} - \lambda_{13}\lambda_{21}\lambda_{32} = 0$,显然,由 F_1, F_2, F_3 式可知 G 为恒等式,证毕.

定理 4 $\triangle A_1A_2A_3$ 外接圆上一点到其各边引垂线,则三垂足共线(Simson)线.

证明 设 $\triangle A_1A_2A_3$ 为坐标三角形.并设 P 为三角形 $A_1A_2A_3$ 外接圆上任一点,其重心坐标为 $(\mu_1: \mu_2: \mu_3)$.过 P 作 $\triangle A_1A_2A_3$ 三边 A_2A_3, A_3A_1, A_1A_2 的垂线,垂足分别为 P_1, P_2, P_3 .

可以求得 P_1, P_2, P_3 的重心坐标为

$$P_1: (0: [a_1^2(\mu_1 + \mu_2) - p_2\mu_1]: (p_2\mu_1 + a_1^2\mu_3))$$

$$P_2: ((p_3\mu_2 + a_2^2\mu_1): 0: [a_2^2(\mu_2 + \mu_3) - p_3\mu_2])$$

$$P_3: ([a_3^2(\mu_3 + \mu_1) - p_1\mu_3]: (p_1\mu_3 + a_3^2\mu_2): 0)$$

其中

$$p_i = \frac{1}{2}(a_1^2 + a_2^2 + a_3^2) - a_i^2 \quad (i = 1, 2, 3)$$

因为 P 在 $\triangle A_1A_2A_3$ 外接圆上,故有 $F: a_3^2\mu_1\mu_2 + a_1^2\mu_2\mu_3 + a_2^2\mu_3\mu_1 = 0$.要证 P_1, P_2, P_3 共线,只需证 $G: (p_2\mu_1 + a_1^2\mu_3)(p_3\mu_2 + a_2^2\mu_1)(p_1\mu_3 + a_3^2\mu_2) + [a_1^2(\mu_1 + \mu_2) - p_2\mu_1][a_2^2(\mu_2 + \mu_3) - p_3\mu_2][a_3^2(\mu_3 + \mu_1) - p_1\mu_3] = 0$.

下面的工作是用计算机证明在 F 成立的条件下 G 为恒等式.

用一个六维向量表示多项式关于各变元 $a_1^2, a_2^2, a_3^2, \mu_1, \mu_2, \mu_3$ 的次数,具体地:

$$N(G) \leq (3, 3, 3, 2, 2, 2)$$

$$N(F) \leq (1, 1, 1, 1, 1, 1)$$

由引理 2 的推论 2 知从 G 与 H 中消去 μ_3 得 R , 且

$$N(R) \leq (5, 5, 5, 4, 4, 0)$$

这表明要在 $6 \times 6 \times 6 \times 5 \times 5$ 的格阵上验证. 由于 a_1^2, a_2^2, a_3^2 位置对称, 可设 $a_3 = 1, a_1 \leq a_2, \mu_1, \mu_2$ 位置对称, 可设 $\mu_2 = 1$; 且因为若 P 在 A_1, A_2, A_3 处, 结论显然成立, 故只需验证 42 个例子即可 (这在 PB-700 袖珍机上只需 34 秒, 苹果机上只需 5 秒钟就验证完毕), 证毕.

定理 5 $\triangle A_1 A_2 A_3$ 的外接圆半径为 R , 外心为 O , 过平面上任一点 P 作 $A_2 A_3, A_3 A_1, A_1 A_2$ 的垂线, 垂足分别为 P_1, P_2, P_3 , 若 $\triangle A_1 A_2 A_3$ 面积为 Δ , $\triangle P_1 P_2 P_3$ 的面积为 σ , 则 $OP^2 = R^2 \left(1 - \frac{4\sigma}{\Delta} \right)$.

证明 取 $\triangle A_1 A_2 A_3$ 为坐标三角形, 设 P 点的重心规范坐标为 $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$.

可以求出 P_1, P_2, P_3 在上述重心坐标系下的重心规范坐标为

$$\begin{aligned} P_1: & \left(0, \frac{1}{a_1^2} [a_1^2 (\lambda_1 + \lambda_2) - p_2 \lambda_1], \frac{1}{a_1^2} (p_2 \lambda_1 + a_1^2 \lambda_3) \right) \\ P_2: & \left(\frac{1}{a_2^2} (p_3 \lambda_2 + a_2^2 \lambda_1), 0, \frac{1}{a_2^2} [(\lambda_2 + \lambda_3) a_2^2 - p_3 \lambda_2] \right) \\ P_3: & \left(\frac{1}{a_3^2} [a_3^2 (\lambda_3 + \lambda_1) - p_1 \lambda_3], \frac{1}{a_3^2} (p_1 \lambda_3 + a_3^2 \lambda_2), 0 \right) \end{aligned}$$

其中 $p_i = \frac{1}{2} (a_1^2 + a_2^2 + a_3^2) - a_i^2 \quad (i = 1, 2, 3)$, 所以 $\frac{\sigma}{\Delta} = \frac{1}{a_1^2 a_2^2 a_3^2} \{ [a_1^2 (\lambda_1 + \lambda_2) - p_2 \lambda_1] [a_2^2 (\lambda_2 + \lambda_3) - p_3 \lambda_2] [a_3^2 (\lambda_3 + \lambda_1) - p_1 \lambda_3] + (p_3 \lambda_2 + a_2^2 \lambda_1) (p_1 \lambda_3 + a_3^2 \lambda_2) (p_2 \lambda_1 + a_1^2 \lambda_3) \}$.

外心 O 的重心规范坐标为 $\left(\frac{2a_1^2 p_1}{16\Delta^2}, \frac{2a_2^2 p_2}{16\Delta^2}, \frac{2a_3^2 p_3}{16\Delta^2} \right)$, 其中 Δ 为 $\triangle A_1 A_2 A_3$ 的面积. 由距离公式

知 $OP^2 = -a_1^2 \left(\frac{2a_2^2 p_2}{16\Delta^2} - \lambda_2 \right) \left(\frac{2a_3^2 p_3}{16\Delta^2} - \lambda_3 \right) - a_2^2 \left(\frac{2a_1^2 p_1}{16\Delta^2} - \lambda_1 \right) \left(\frac{2a_3^2 p_3}{16\Delta^2} - \lambda_3 \right) - a_3^2 \left(\frac{2a_1^2 p_1}{16\Delta^2} - \lambda_1 \right) \cdot \left(\frac{2a_2^2 p_2}{16\Delta^2} - \lambda_2 \right)$. 外接圆半径 $R = \frac{a_1 a_2 a_3}{4\Delta}$. 要证 $OP^2 - R^2 \left(1 - \frac{4\sigma}{\Delta} \right) = 0$, 将上面推导结果代入并通分, 只需证分子为零, 即要证下列 G 式成立. $G: -a_1^2 (2a_2^2 p_2 - 16\Delta^2 \lambda_2) (2a_3^2 p_3 - 16\Delta^2 \lambda_3) - a_2^2 (2a_1^2 p_1 - 16\Delta^2 \lambda_1) (2a_3^2 p_3 - 16\Delta^2 \lambda_3) - a_3^2 (2a_1^2 p_1 - 16\Delta^2 \lambda_1) (2a_2^2 p_2 - 16\Delta^2 \lambda_2) - 16\Delta^2 \{ a_1^2 a_2^2 a_3^2 - 4[a_1^2 (\lambda_1 + \lambda_2) - p_2 \lambda_1] [a_2^2 (\lambda_2 + \lambda_3) - p_3 \lambda_2] [a_3^2 (\lambda_3 + \lambda_1) - p_1 \lambda_3] - 4(p_3 \lambda_2 + a_2^2 \lambda_1) (p_1 \lambda_3 + a_3^2 \lambda_2) (p_2 \lambda_1 + a_1^2 \lambda_3) \} = 0$.

约束条件 $H: \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 1$.

用一个六维向量表示多项式关于各变元 $a_1^2, a_2^2, a_3^2, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 的次数, 具体地 $N(G) \leq (5, 5, 5, 2, 2, 2)$

$N(H) \leq (0, 0, 0, 1, 1, 1)$ 由引理 2 的推论 2 知从 G 与 H 中消去 λ_3 得 R , 且

$N(R) \leq (5, 5, 5, 4, 4, 0)$. 故应在 $6 \times 6 \times 6 \times 5 \times 5$ 的格阵上验证, 但因 a_1^2, a_2^2, a_3^2 位置对称, 故可令 $a_3 = 1, a_1 \leq a_2$; 又 λ_1, λ_2 位置对称, 可设 $\lambda_1 \leq \lambda_2$, 这样只需计算 315 个例子即可 (这在 PB-700 袖珍机上需 7 分 25 秒, 在苹果机上需 70 秒即可算完所有例子). 证毕.

参 考 文 献

[1] 吴文俊, 几何定理机器证明的基本原理(初等几何部分), 科学出版社, 北京, 1984.

- [2] 吴文俊, 中国科学, 6(1977), 507—516.
- [3] 吴文俊, 数学物理学报, 2(1982), 125—138.
- [4] Wu Wen-tsun, Some Recent Advances in Mechanical Theorem Proving of Geometries, Automated, Theorem Proving, After 25 Years, AMS, 1983, 235—242.
- [5] Wu Wen-tsun, 系统科学与数学, 4(1984), 207—235.
- [6] Wu wen-tsun, 数学季刊, 1(1986), 1—14.
- [7] 吴文俊, 数学学报, 3(1986), 204—216.
- [8] 洪加威, 中国科学, 3(1986), 234—242.
- [9] Zhang Jingzhong, Yang Lu and Deng Mike, *Theoretical Computer Science*, North-Holland, 74(1990), 253—271.

Applications of the Barycentric Coordinates in Mechanical Proving of the Geometry Theorems

Huang Ming

(*Nanjing Aeronautical Institute*)

Abstract

This paper, renders some discussions on the mechanical proving of some geometry theorems by the parallel numerical method and by barycentric coordinates. It presents new proofs of five theorems of planimetry.

Key words: barycentric coordinate system, parallel numerical method, Nagel point, simson line, lattice array.

智能通用辅助建模工具的研究与开发

彭安评 沈兰荪 曹有江

(中国科学技术大学)

(中科院新磁物理所)

摘 要

本文提出了一种辅助建模过程的分级模式,并据此在PC机上开发了一个智能通用建模工具. 分级模式包括四种处理系统及五个状态,其中每种处理系统使一个状态变为相连的另一个状态. 在智能通用建模工具中,问题构成系统是智能化的,其余部分是通用性的. 整个工具集中了现有建模工具的主要优点,适用于广大的非计算机专家的决策人员使用.

关键词: 决策支持系统, 通用建模工具, 分级模式.

中图法分类号: TP311.51

1 引言

决策支持系统 DSS (decision support system) 软件开发支撑环境 SDE (software development environment) 是软件开发支撑环境的一种,它是在基本硬件与宿主软件的基础上,为了支撑专门 DSS 软件开发与维护而使用的一种软件. 使用开发环境来构造和操作 DSS 要比直接开发 DSS 更加有效和省力,因此 DSS/SDE 的研究与开发,对于 DSS 的开发及推广使用具有重要的意义.

计算机辅助建模的早期工作归属于更广泛的模型管理系统^[1,2]. 随着对建模重要性认识的加深,各具特色的辅助建模系统被越来越多地开发出来^[3]. 把模型建立定义为下列二步:(i) 寻找适当的特定模型及应用领域界线;(ii) 结合被选定的模型及领域进行形式化. 本着让决策人员自己建模的原则,第一步由决策人员自己处理,而我们研究的主要对象是第二步.

从辅助建模系统的具体操作方式上考虑,我们认为具有代表性的建模系统主要有交互式建模软件、建模语言、通用化建模系统、领域专用建模系统等四类.

DSS 中的模型库内有各种用于决策的数学模型求解算法,提供怎样的 DSSSDE,以使决策人员把自己待求解的决策问题准确地转化为计算机能求解的模型,这关系到 DSS 辅助决策的质量问题,是决策制定的关键点. 本文的目是研制一个建立决策问题模型的辅助工具 IGMT (intelligent general modeling tool),即智能通用建模工具.

2 智能通用辅助建模工具的研制

2.1 数学模型和建模过程

所谓模型,如数学模型、相似模型、实物模型,都是实物的一种同态系统. 数学模型使用符号、函数、关系式等抽象地表示某个主题、程序或者系统. 它的一般结构为:

- (1) 变量;
- (2) 等式不等式(也称约束);
- (3) 对于优化模型必须具有优化函数.

模型建立的本质就是建立应用领域问题的同态系统,它是通过分析系统的特性,元素及逻辑结构,然后构成决策模型. 我们可以把建模过程分为如下几步:

- (1)形式化:形式化包括陈述问题、识别相关因素和数学描述;
- (2)数学操作:通常必须做一些数学工作,如计算、解等式、证明定理等;
- (3)评价:利用一些准则来评价模型的好坏.

明显地,这是一个循环过程,它开始于一个总目标,然后通过不断地分析、形式化、修改及重新形式化,直到方案获取为止. 图 1 是我们研制的智能通用建模工具的(IGMT)的结构.

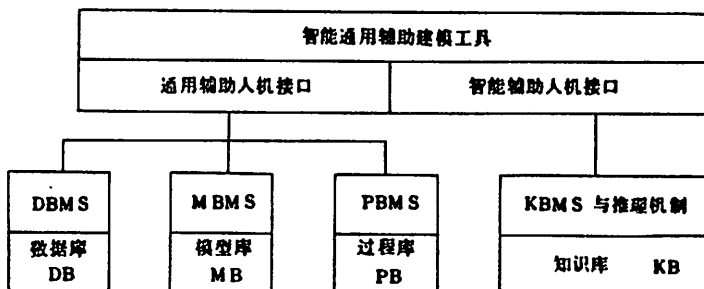


图 1 IGMT 的结构

2.2 辅助建模过程的分级模式

为了更好地理解建模的本质,从建模过程及开发技术综合考虑的角度出发,我们提出一个详细的关于辅助建模过程的分级模式(图 2). 它包括四种处理系统及五个状态,通过这四种处理系统的全局或局部循环执行,决策人员可由“应用领域边界说明”,得到 Simon 决策模式中设计阶段所产生的可用的决策方案.

(1) 问题构成系统的理论及实现

问题构成系统的输入是对应用领域边界的约定说明,这种说明包括问题元素、问题相互关系及关系的密切程度和时间延迟说明等. 这些说明经过问题构成系统的处理,输出决策问

的逻辑模型,即关于决策问题所涉及的全部变量及其相互之间影响关系的描述. 因为 IGMT 的用户是决策人员,所以本工具仅提供了一个简化的影响图及其管理系统,它包括所有的变量与关系,应用领域边界说明为对问题某元素或问题某相关影响的说明.

智能辅助建模部分中知识库的知识表达采用谓词表达. 我们把一个影响关系视作一个二元谓词,如二元谓词 $RELATOR(a, b)$ 表示变量 a 依赖于变量 b . 如此,简化的影响图则由 N (自然数)个这样的二元谓词组成;智能辅助建模部分的推理机制采用人工智能中匹配与继承的推理机制. 为了确保不同的应用模型开发不同的影响图,必须开发关于知识的知识库管理系统. 知识库管理系统的重要功能:生成、增加、删除一个知识库,生成、增加、删除、修改某知识库中的事实和规则等.

2.3 具体建模系统的理论及实现

在明确了应用领域问题的逻辑模型之后,借助于具体建模系统的处理,我们可以得到应用领域问题的数学模型.

研制通用建模工具的关键点在于应用领域中基本操作对象和基本操作的选取. 通过对模型结构的综合分析,我们选择等式、不等式和优化函数作为通用建模工具的基本操作对象,选择各种过程调用执行作为通用建模工具对于基本操作对象所进行的基本操作.

在本工具中,模型由模型名和模型体组成. 模型体由 N (自然数)个相关的基本结构组成. 基本结构由两部分组成. 其一为数学关系式,即约束和优化函数;其二数学关系式的名称. 当借助于关系数据库系统来表达数学模型时,数学模型和关系数据库则有如下的对应关系:模型名对应数据库名;模型体对应文件即二维表;基本结构对应文件的一个记录,数学关系式和其名称对应数据项. 由此,模型定义方法即为 DBMS 中对关系数据库文件数据项的装入、修改等操作.

模型操纵方法借助关系数据库 DBMS 中选择功能来选择数学关系式,决策人员从模型库中提取过程,并自己安排运行程序的顺序. 另外,对一个专用 DSS 来说,过程的使用是无止境的,这就导致基本操作量是个无限数,因此在开发实现上必须留有足够的扩充性.

2.4 求解准备系统的理论及实现

数学模型在计算时必须按照一定的顺序代入所需的数据,所以求解准备工作必须进行数据的提取与组织. 本工具中,一部分变量的值表达在模型体中,另一部分变量的值则存放在数据库中,因此模型的输入数据有两个来源,它们是模型库和数据库.

模型库中的不同模型由不同的数学关系式组成,因此从模型中提取数据没有一定的规律可言. 但是对于某一种特定模型而言,其表达形式是有固定格式的,因此本工具从组成模型体的字符串类型的数据中,为每一特殊过程提取不同的用于求解模型的输入数据并检查语法语义错. 从数据库中自动提取数据的本质即是合理地执行一系列的数据操纵命令,其中最基本的提炼功能是对任何数据库的任何文件的任何数据项的提取.

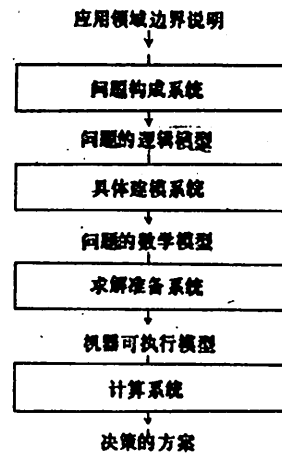


图 2 辅助建模过程的分级模式

2.5 计算系统的理论及实现

以上处理系统已经为模型组织好了过程的执行顺序以及过程运行所需要的输入数据,至此只需调用执行一系列有序的程序,决策人员便可获得决策方案了。

借助高级程序设计语言系统中对于库的管理功能做为过程库的管理功能,对于过程的生成、修改、删除等功能,可由高级程序设计语言系统中编辑源程序、编译源程序、连接目标程序、运行可执行程序、测试过程的正确性等功能适当地组合而成;对于过程操纵,则由决策人员自己安排有序的过程来完成。

上面我们详细地介绍了分级模式的理论,这对于正确理解决策制定过程是很有意义的。除此之外,在开发实现上,这样的分级模式反映了辅助建模工具的增式开发。在仅具有最低层时,这种工具仍能被用来进行决策。逐级向上的每一层,都是为了进一步方便决策人员理解和操作,对于每一层上的处理,系统管理员可以不断地扩充其功能,从而使之更完善和更实用。

3 总结

本文简介了 DSSSDE,在对用于决策的数学模型、建模过程以及现有辅助建模系统的研究后,提出了辅助建模的分级模式。在 OLIVETTI-M24, CPU8086, 主存 640KB, 两个 360KB 软盘驱动器、10MB 硬盘、24 针打印机硬件环境下,利用 MS DOS2.1、LATTICE C 2.13 语言、INFORMIX 关系数据库、TRUE BASIC 语言、GCLISP 语言、TURBO PROLOG 语言,依据辅助建模过程的分级模式,我们初步开发了 IGMT,对于完成的线性规划、作图程序等过程,已达到实用阶段。这个工具的主要优点是:通用、智能、使用简单和书写自然适于非计算机专家的决策人员使用。事实证明,IGMT 对 DSS 的推广使用具有积极的促进作用。

参 考 文 献

- [1] Bonczek R H *et al.*, *Developments in Decision Support System*, *Advances in Computers* 23, Academic Press, 1984, 141-175.
- [2] Hwang S, *Automatic Model Building System: a Survey*, *DSS-85 Transaction*, San Francisco, CA, 1985: 22-32.
- [3] Meyer W J, *Concepts of Mathematical Modeling*, McGraw Book Company, New York, 1985, 13.

Study and Development of Intelligent General Modeling Tool

Peng Anping Shen Lansun

(University of Science and Technology of China)

Cao Youjiang

(Xinjiang Institute of Physics, Academia Sinica of China)

Abstract

In the decision support system (DSS) based on models, modeling is the key step of decision making. In this paper, a hierarchical model of the computer-aided modeling process is proposed, and an intelligent general modeling tool to be used in personal computer is created. There are four processing systems and five phases of modeling state in the hierarchical model. In the intelligent general tool, the problem constitution system is intelligent, and the other parts are general. This tool embodies the main advantages of the modeling tools which have ever existed, and fits in with the needs of non-computer experts.

Key words: decision support system, general modeling tool, hierarchical model.

对氨基苯磺酸-过氧化氢发光 新体系的研究及应用

吕小虎 陆明刚 杨晓慧* 尹方

(应用化学系)

摘 要

研究了对氨基苯磺酸-过氧化氢新体系的化学发光行为,对影响发光强度的诸因素及金属离子的催化效能进行了试验和探讨. 基于钴(Ⅰ)离子对新体系的催化作用,通过优化条件实验,建立了用于测定钴(Ⅰ)的化学发光新方法. 方法的检出限为 0.01ppbCo^{2+} ,线性响应范围达4个数量级. 将方法应用于正常人血清钴的测定,其变异系数不大于4%,且测定结果与用原子吸收光谱法所得结果一致.

关键词:对氨基苯磺酸-过氧化氢新体系;化学发光,钴.

中图法分类号:O657.39

1 引言

现存的化学发光反应具有三个重要特征:一是化学反应必须为电子激发态的形成提供足够的能量,亦即反应必须是放热的;二是在反应中必须有能够形成电子激发态的途径,即反应释放的能量不能完全转化成振动能和转动能;三是反应中应有光辐射体或能量受体存在. 通常参与化学发光反应的物质常含有易被氧化或还原的基团,化学发光反应的反应物、反应产物或中间体含有 n 电子或 π 电子,同时存在 π^* 轨道.

对氨基苯磺酸属芳香胺,易被氧化剂氧化. 实验发现,对氨基苯磺酸的氧化过程中伴有化学发光现象,一些金属离子对该发光反应有明显的催化作用. 通过优化条件试验,建立了钴

1989年2月2日收到.

* 青海师范专科学校化学系.

(I) 离子的化学发光测定新方法. 方法具有灵敏度较高, 线性范围宽, 选择性好和操作手续简便等优点. 应用于实际样品中钴的分析, 取得了较满意的结果.

2 实验部分

2.1 仪器

YHF-1 型液相化学发光分析仪(西安无线电八厂), XWT-106 型台式自动平衡记录仪(上海大华仪表厂), 25 型酸度计(上海雷磁仪器厂), WP₄ 光学光谱分析仪(安徽光机所).

2.2 试剂

对氨基苯磺酸储备溶液配成 1.0×10^{-2} mol/l, 避光保存; H₂O₂ 工作液配成 1.5×10^{-2} mol/l; Co(I) 储备液用 Co(NO₃)₂ · 6H₂O 配制成 1mg/ml, 使用时逐级稀释; 0.1mol/l NaHCO₃-0.1mol/l Na₂CO₃ 缓冲溶液于酸度计上调节 pH 值为 10.0.

2.3 实验步骤

洗净化学发光反应池, 向其中加入 2ml 对氨基苯磺酸溶液, 1ml H₂O₂ 溶液和 1ml Co(I) 溶液; 混合后, 启动记录仪, 再向反应池中注入 1ml 0.1mol/l NaHCO₃-0.1mol/l Na₂CO₃ 缓冲溶液, 此时可发生化学发光反应. 以记录仪记录化学发光反应的发光强度 $I \sim t$ 动力学曲线, 以峰高表示化学发光强度.

3 结果与讨论

3.1 化学发光性质及其光谱

实验表明, 对氨基苯磺酸、H₂O₂ 和 Co(I) 试液于反应池中混合后, 再注入碱性溶液可产生化学发光现象. 当 Co(I) 浓度为 100ppb 时, 发光从开始到峰值只需 2s; 8s 以后, 其强度衰减至峰值的 50%. 化学发光的动力学过程遵从一级指数衰减规律^[1], 即

$$I(\omega) = \begin{cases} I_0 & t = 0 \\ I_0 + \phi_{cl} k C_0 e^{-kt} & t \in (0, +\infty) \end{cases} \quad (1)$$

式中 I_0 为本底信号值, k 为假一级动力学速度常数, C_0 为钴(I)的起始浓度, ϕ_{cl} 为化学发光效率.

据[1]可测得 Co(I) ($5 \times 10^{-10} - 10^{-7}$ g/ml) 催化对氨基苯磺酸氧化发光的假一级动力学速度常数 k 为 $5.4s^{-1}$.

用 WP₄ 光学光谱分析仪记录对氨基苯磺酸体系的化学发光光谱表明, 其发射峰值位于 445nm 波长处.

3.2 金属离子的催化效能

常见的副族元素和过渡金属的离子, 如 Co(I)、Cu(I)、Fe(III)、Ag(I)、Mn(I)、Cr(III) 和 Hg(I) 等对所述化学发光体系有不同程度的催化作用, 其中以 Co(I) 的催化作用最强. 将 Co

(Ⅰ)催化对氨基苯磺酸-过氧化氢发光体系的化学发光效率 ϕ_{CL} 设为 1.0,按[1]测得其它金属离子作催化剂时的相对化学发光效率,结果列于表 1.

表 1 相对化学发光效率*

金属离子	Co(Ⅰ)	Cu(Ⅱ)	Fe(Ⅱ)	Ag(Ⅰ)	Mn(Ⅱ)	Cr(Ⅲ)	Hg(Ⅱ)
起始浓度 g/ml	1×10^{-6}	1×10^{-5}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-6}	1×10^{-5}	1×10^{-5}
ϕ_{CL} (相对)	1.0	8×10^{-3}	9×10^{-3}	6×10^{-3}	4×10^{-2}	3×10^{-3}	7×10^{-4}

* 对氨基苯磺酸: 1.0×10^{-2} mol/l, H_2O_2 : 1.5×10^{-2} mol/l, 0.1 mol/l $NaHCO_3$ - 0.1 mol/l Na_2CO_3 缓冲液, pH=9.8

由此知,所试金属离子催化效能的大小顺序为



3.3 反应试剂的浓度对发光强度的影响

化学发光反应中的试剂浓度一方面可影响发光反应的速度,另一方面还与激发态分子的猝灭几率有关.以上因素均决定化学发光的强弱.在对氨基苯磺酸浓度为 $1.0 \times 10^{-4} - 5.0 \times 10^{-2}$ mol/l 范围内进行试验,发现当其浓度为 $2.0 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-3}$ mol/l 时有最大的发光峰值强度;在 H_2O_2 浓度为 $1.5 \times 10^{-4} - 1.5$ mol/l 范围内进行试验,结果表明,当 H_2O_2 浓度为 1.5×10^{-2} mol/l 时,有利于化学发光反应.

3.4 碱溶液及其酸度的选择

以不同酸度的 NaOH 溶液、0.1 mol/l H_3BO_3 - 0.1 mol/l KOH 缓冲溶液和 0.1 mol/l $NaHCO_3$ - 0.1 mol/l Na_2CO_3 缓冲溶液作发光反应中的碱液进行试验,发现用不同种类的碱性溶液,及不同酸度的同种碱性溶液时所测得的化学发光峰值强度均不同.若以 Co(Ⅰ)离子作催化剂,则采用 pH 为 9.7 - 10.4 的 0.1 mol/l $NaHCO_3$, - 0.1 mol/l Na_2CO_3 缓冲溶液,化学发光信号峰值 I_s 和空白值 I_b 之差值 ΔI 以及 ΔI 与 I_b 之比值最大.

3.5 表面活性剂对发光强度的影响

表面活性剂可以改变化学发光反应的微环境,从而影响发光强度.实验结果表明,溴代十八烷基三甲胺(浓度为 0.01 mol/l)和十二烷基苯磺酸钠(浓度为 0.1 mol/l)可敏化对氨基苯磺酸体系的化学发光;而溴化十四烷基吡啶(浓度为 0.001 ~ 0.1 mol/l)和乳化剂 OP(浓度大于 1%)可降低对氨基苯磺酸体系的发光强度.

3.6 测定 Co(Ⅰ)的条件

Co(Ⅰ)离子对所述发光新体系有显著的催化作用,据此可建立测定 Co(Ⅰ)的化学发光法.通过条件优化实验,确定测定 Co(Ⅰ)的浓度条件为 5.0×10^{-4} mol/l 对氨基苯磺酸, 1.5×10^{-2} mol/l H_2O_2 ; 碱溶液选择 pH 为 10.0 的 0.1 mol/l $NaHCO_3$ - 0.1 mol/l Na_2CO_3 缓冲溶液;试剂混合顺序以先将对氨基苯磺酸和 H_2O_2 溶液于反应池中混合,再将 Co(Ⅰ)试液加入反应池,最后加入碱液为最佳.

3.7 测定 Co(Ⅰ)的工作曲线及检出限

按本文选定的条件进行试验,绘制测定 Co(Ⅰ)的工作曲线(图 1),结果表明,在 $1.0 \times 10^{-11} - 5.0 \times 10^{-7}$ g/ml 的 Co(Ⅰ)浓度范围内,化学发光强度与 Co(Ⅰ)浓度成良好的

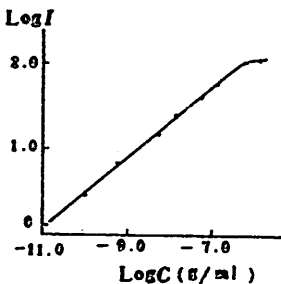


图 1 工作曲线

线性关系。若以空白信号的平均值加上其标准偏差的两倍定义检出限,则本法的检出限为 0.01ppb Co(I)。

3.8 干扰试验

对近三十种阴阳离子的干扰情况进行了研究,结果表明对氨基苯磺酸化学发光体系对测定 Co(I)有较好的选择性(见表 2)。

表 2 共存离子的干扰情况
(Co(II):10ppb)

干扰离子	浓度 (ppb)	钴回收率 (%)	干扰离子	浓度 (ppb)	钴回收率 (%)
Ag(I)	1000	93	Mg(I)	1×10^5	103
As(II)	250	98	Ni(I)	500	105
Al(II)	500	97	Pb(I)	1000	93
Ba(I)	10000	101	Sn(I)	1000	91
Bi(II)	500	105	Zn(I)	500	105
Ca(I)	10000	109	PO ₄ ³⁻	1×10^5	101
Cd(I)	200	91	SO ₄ ²⁻	1×10^5	108
Cr(II)	500	96	ClO ₃ ⁻	250	95
Cu(I)	150	92	C ₂ O ₄ ²⁻	1000	96
Fe(I)	500	92	F ⁻	0.01M	103
Fe(II)	1000	94	Cl ⁻	0.05M	91
Hg(I)	500	95	Br ⁻	0.01M	104
La(II)	100	110	I ⁻	$1 \times 10^{-4}M$	103
Mn(I)	100	98	Cit	0.001M	98

3.9 方法应用

钴是人体必需的微量元素之一,它对造血有良好的效能,通过形成维生素 B₁₂可在人体内发挥重要的生物学作用和生理功能^[2]。人体出现某些病理变化及疾病时,血清钴的含量常常会发生改变。因此,用灵敏、特效的方法测定血清钴具有重要意义。

血清中除含有钴外,还存在铁、铜和锌等微量元素。这些元素的离子可以被 0.001mol/l 的柠檬酸根掩蔽,而 0.001mol/l 的柠檬酸根本身对对氨基苯磺酸-过氧化氢-钴(I)化学发光强度影响甚小。

样品处理及测定:取 0.5ml 正常人血清样品,用 HNO₃-HClO₄ 湿法处理后,转移至 50ml 容量瓶中,加 1.0ml 0.05mol/l 的柠檬酸钠溶液,以盐酸调节分析液的 pH 值为 6,稀释至刻度。按实验步骤测定分析液的化学发光强度,并由工作曲线求出分析液中的 Co(I)浓度,从而计算出人血清中钴的含量。为了证实测定结果的可靠性,我们利用原子吸收光谱法(AAS)对上述样品进行分析,结果列于表 3。由此知,用两种方法对人血清样品钴含量的分析结果基本相同。

表 3 样品分析结果

样品	分析液中钴含量 (ppb)					钴含量平 均值(ppb)	相对标准 偏差(%)	计算出原样品 中钴含量(ppm)	AAS 分析结果 Co(I)(ppm)
血清 A	7.4	7.2	7.0	7.3	7.3	7.2	2	0.72	0.80
血清 B	2.9	3.0	3.1	3.2	3.0	3.0	4	0.30	0.30
血清 C	3.2	3.4	3.3	3.1	3.4	3.3	4	0.33	0.36

参 考 文 献

- [1] 陆明刚、吕小虎、尹方,中国科技大学学报,18(1989),241.
 [2] 孔祥瑞,必须微量元素的营养、生理及临床意义,安徽科技出版社,合肥,1982;269.

Study of a New Chemiluminescence System of *p*-Aminobenzene Sulfonic Acid-Hydrogen Peroxide

Lü Xiaohu Lu Mingong Yang Xiaohui Yin Fang
 (Department of Applied Chemistry)

Abstract

The chemiluminescence of *p*-aminobenzene sulfonic acid-hydrogen peroxide was studied. The factors which influenced chemiluminescence intensity and the catalytic efficiency of metal ions were tested and discussed. A novel method for the determination of cobalt, which was based on the catalysis of cobalt, was developed. The concentration range of linear response is about four orders, and the detection limit is less than 0.01 ppb Co(I). The proposed procedure is applied to determine trace cobalt in normal human serum with variation coefficient of 4%. The obtained results tallied with those of AAS.

Key words: new chemiluminescence system of *p*-aminobenzene sulfonic acid-hydrogen peroxide, chemiluminescence, cobalt.

椭球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子合成研究

任福民 曾桓兴

(材料科学与工程系)

摘 要

研究了利用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液强迫水解制备均匀椭球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子的多种影响因素,比较了密闭的静态环境和沸腾回流的动态开放环境下的水解反应. 实验发现加入微量 NaH_2PO_4 后, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 在较高起始浓度(0.2M)和较短水解时间内(5h~7h)可制备颗粒完整、尺寸比较均匀的椭球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子. 这为用新方法生产 NP 磁粉作了有意义的尝试. 还对反应机理作了探讨.

关键词: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 椭球形微粒子, 强迫水解法, NP 磁粉.

中图法分类号: O611.4

1 引言

适用于涂布型录音、录像和数字记录的带、盘、卡中的磁性粒子,目前仍以针形 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为主体. 近年来,为进一步提高磁性粒子的性能指标及寻找适于高记录密度和垂直记录的磁性粒子,国内外众多的研究者对氧化物磁性粒子 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 CrO_2 、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 和金属及合金磁性粒子 Fe 、 FeCo 、 FeNi 、 Fe_4N 等展开了全面的研究,取得了显著进展^[1].

近年来,国外有人利用 FeCl_3 稀溶液在密闭的静态环境中强迫水解制备椭球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子^[2,3],并进而经过热处理相变转化为无体内孔洞的 NP $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉. 但 FeCl_3 溶液的起始浓度较低(0.04M),静态密闭环境下水解时间较长(24h). 国外还有人利用 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 强迫水解制备立方 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,并进而还原成金属磁粉^[4,5]. 但这种方法成本较高,也难实用化.

我们从探讨新的反应原料的水解方式入手,对使用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液强迫水解制备均匀椭球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子的多种影响因素进行了考察,并对反应机理进行了初步探讨.

2 实验

试剂 本实验用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、浓 HNO_3 、 NaH_2PO_4 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、95% 乙醇等,均为 A·R 级试剂.

合成 我们设计了几种不同的合成工艺来制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒. 其一是采用控温加热套加热,在带冷凝回流管的烧瓶内使 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液沸腾水解,即沸腾回流的动态开放环境. 其二,取一定量 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液盛于烧杯中,加盖表面皿,在烘箱内慢速蒸发水解. 其三,取 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,盛入密闭耐热的玻璃容器中,同样在烘箱内加热水解. 合成出的产物,经过滤洗涤后,取少量样品分散在 95% 乙醇中,制样后进行 TEM 观察. 洗涤、烘干(110°C)样品作 XRD 物相鉴定.

2.1 强迫水解的环境对合成产物的影响

表 1 是三种不同水解环境和水解条件下合成产物的物相和形貌.

表 1 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 强迫水解的环境对产物性质影响

No.	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (M)	HNO_3 (M)	制备环境	水解温度 (°C)	水解时间 (h)	产物物相	产物形貌
						XRD	TEM
1-1	0.05	0.025	静态(开放系统)	95±2	13	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	重叠的双椭球形 (a)*
1-2	0.20	0.10	静态(密闭系统)	95±2	13	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ +微量 $\alpha\text{-FeOOH}$	光滑的椭球形 (b)*
1-3	0.04	0.05	沸腾回流的动态开放系统	107±1	6	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	不完整椭球形
1-4	0.06	0.10	沸腾回流的动态开放系统	107±1	6	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ +微量 $\alpha\text{-FeOOH}$	椭球形

* 对应于图 1 中 TEM 照片编号

表 1 中制备出粒子的物相,在 HNO_3 浓度较高条件下主要相是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,还有微量的 $\alpha\text{-FeOOH}$;若 HNO_3 浓度较低,产物相是纯态的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

从表 1 还可看出,在较低的 HNO_3 浓度条件下,在静态开放环境和沸腾回流的动态开放环境下(No. 1-1, No. 1-3),生成粒子形貌不完整. 而 HNO_3 浓度较高时,密闭的静态环境下则合成出光滑的椭球形粒子;沸腾回流的动态开放环境下生成的椭球形粒子表面稍粗糙.

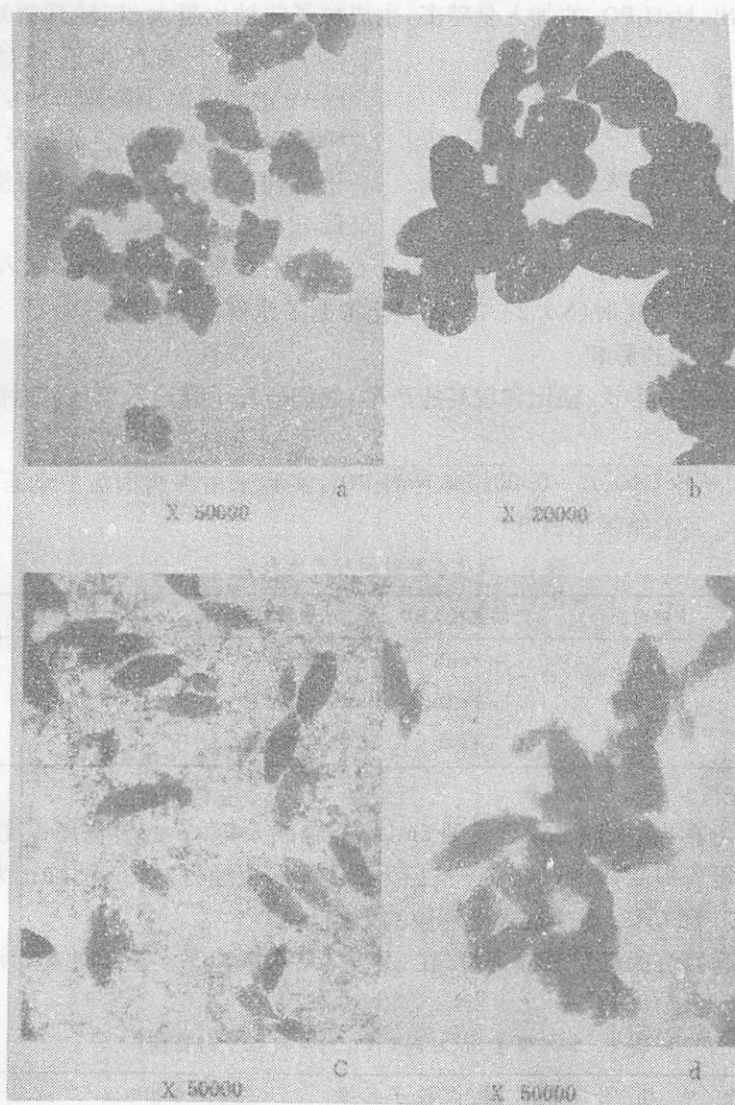
图 1b 中粒子的平均长轴为 0.40 μm ,长短轴轴比为 1.3 : 1.

2.2 NaH_2PO_4 的加入对合成产物的影响

在 2.1 实验的基础上,选用较高的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 浓度(0.20M),研究 NaH_2PO_4 和 HNO_3 加入量对粒子生长的影响.

本组实验均采用沸腾回流的动态开放环境,水解温度都为 107±1°C,水解时间均为 3h. 产物的上层清液,用 0.05MK₂Cr₂O₇ 滴定,确定清液中 Fe^{3+} 含量占起始量的百分数;用差减法计算转化率. 实验详细情况见表 2.

从上述条件制备的产物粉末的 XRD 图谱确认,合成出的粒子是结晶度较好的纯态 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒. 图 2 是 2-4 号样品的 XRD 图谱.

图1 合成出的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子 TEM 照片表2 NaH_2PO_4 和 HNO_3 加入量对水解产物的影响

No.	1M HNO_3 加入量(ml)	0.25M NaH_2PO_4 加入量(ml)	生成粒子相组成	生成粒子形貌	转化率 (%)
			XRD	TEM	
2-1	0	2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	椭圆形	82
2-2	5	2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	椭圆形	52
2-3	10	2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	椭圆形	40
2-4	0	3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	椭圆形	50
2-5	5	3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	椭圆形	35
2-6	10	3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	椭圆形(c)*	24
2-7	0	4.5	未沉淀		0

* 对应于图1中TEM照片编号。

表2中所有体系的体积均保持为500ml。

从表 2 中可看出, NaH_2PO_4 的加入量越多, 生成粒子的轴比越大(TEM 观察结果), 但合成

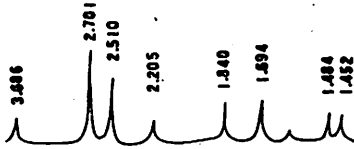


图 2 2-4 样品粉末的 XRD 图谱

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子的产率降低(即 Fe^{3+} 向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的转化率下降). HNO_3 的加入量, 在 NaH_2PO_4 加入量一定的情况下, 对合成粒子的轴比无明显影响, 反而使粒子产率降低.

生长助剂 NaH_2PO_4 加入量有一定的范围, 其浓度超过 $2 \times 10^{-3} \text{M}$ 时(No. 2-7), 即完全抑制了水解反应发生.

2.3 水解时间对产物的影响

为保证合成的微粒的形状、轴比和较高的产率, 我们研究了强迫水解反应时间对合成产物的影响.

原料液为 $0.20 \text{M Fe}(\text{NO}_3)_3 - 0.0015 \text{M NaH}_2\text{PO}_4$, 实验采用沸腾回流的动态开放环境, 水解温度为 $107 \pm 1^\circ\text{C}$. 实验结果见表 3.

表 3 强迫水解时间对产物影响

No.	水解时间(h)	产物物相 XRD	产物形貌 TEM	转化率(%)
3-1	3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	椭球形(c)*	50
3-2	5	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	椭球形	62
3-3	11	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	较大椭球形(d)*	67

* 对应于图 1 中 TEM 照片编号

由表 3 和图 1 可看出, 水解时间延长到 5h 以后, 合成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的转化度提高较少, 但合成粒子的大小和轴比显著提高, 图 1d 中粒子长径为 $0.40 \mu\text{m}$, 短径为 $0.10 \mu\text{m}$, 轴比为 4.

2.4 加入微量 SnCl_4 和 CrCl_3 对生成粒子形貌的影响

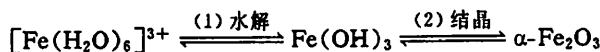
实验条件为沸腾回流的动态开放环境, 在 $107 \pm 1^\circ\text{C}$ 水解 4h. 实验用的起始液组成及结果见表 4.

表 4 加入微量 SnCl_4 和 CrCl_3 对生成粒子的影响

No.	溶液组分	生成粒子形貌	生成粒子相组成
4-1	$0.50 \text{M Fe}(\text{NO}_3)_3 - 0.0005 \text{M SnCl}_4 - 0.032 \text{M HCl}$	形状不规则, 尺寸分布较宽.	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Sn ⁴⁺ 对粒子形貌不利
	$0.60 \text{M Fe}(\text{NO}_3)_3 - 0.0004 \text{M CrCl}_3 - 0.043 \text{M NaOH}$	形状稍有不规则, 尺寸分布较窄的椭球形粒子.	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Cr ³⁺ 加入可制备均匀尺寸粒子

3 讨论

我们认为, 利用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液强迫水解制备均匀的椭球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子, 反应经历了两个阶段:



在未加入 NaH_2PO_4 、 SnCl_4 或 CrCl_3 条件下, 一定的 HNO_3 起始浓度不仅可维持适当的酸

度,而且还降低了 Fe^{3+} 水解沉淀及结晶生长的速度,使粒子能够生长得完整、均匀。密闭静态环境下,粒子生长环境相对恒定,因而结晶生长的椭球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒形貌比较光滑。沸腾回流的动态开放环境合成的粒子则稍粗糙。

Matijevic 等人^[6]认为 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 浓度高于 $0.04M$ 时,合成出的粒子形状和尺寸比较复杂。我们实验证明,在使用 NaH_2PO_4 等作生长助剂条件下,即使不使用 HNO_3 介质,仍然可以在沸腾回流的动态开放环境下,实现较高 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 起始浓度 ($0.20M$) 在较短时间内 ($5\text{h}\sim 7\text{h}$) 合成出均匀的、完整的椭球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子。

我们认为 HNO_3 、 NaH_2PO_4 、 CrCl_3 对结晶生长过程的影响,可以归因于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶面对它们的选择性吸附作用,改变了晶面的相对生长率,根据晶体生长的 PBC 模型 (Periodic Bond Chain Model),晶体生长最快的方向是化学键最强的方向^[7],从而导致宏观上形成椭球形或纺锤形的微粒子。

由于沸腾回流的动态环境有助于提高晶体微粒对溶液介质的相对运动,消除晶面上过饱和度的差别,减小晶面附近扩散层的厚度,使生长助剂离子不易进入 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶格,得以实现在较高饱和度和助剂存在情况下制备纯态的、均匀的椭球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒。当然,沸腾回流的强迫扩散传质不仅对微晶生长有影响,还首先加快了 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液水解沉淀的速度。

作者感谢校结构中心电镜实验室张庶元、杨丽、谭舜老师在电镜观察中给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] 任福民、曾桓兴,现代化工,10(1990),12-15.
- [2] Masataka Ozaki et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 102(1984), 146
- [3] Masataka Ozaki et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 107(1985), 199.
- [4] Bridger K et al., *J. Appl. Phys.*, 61(1987), 3323.
- [5] Sigurds A et al., *J. Appl. Phys.*, 64(1988), 5838.
- [6] Matijevic E et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 63(1978), 509.
- [7] 张克从主编,晶体生长,科学出版社,北京,1981:84-216.

The Synthesis of Ellipsoidal Hematite Microparticles

Ren Fumin Zheng Huanxing

(Department of Materials Science and Engineering)

Abstract

This paper studied the effect factors of the synthesis of ellipsoidal hematite micro-particles by forced hydrolysis of ferric nitrate at elevated temperatures. Differences were compared between hydrolysis in an opened system (with boiling and cooling equipment) and hydrolysis in a closed system. It was found that by adding a small quantity of phosphate ion into the former system before ageing, ellipsoidal hematite micro-particles of narrow size distribution could be obtained in higher ferric nitrate concentration within a shorter synthesis time, which is advantageous to the production of NP magnetic particles by a new synthesis way.

Key words : hematite, ellipsoidal particles, forced hydrolysis, NP magnetic particles.

Nd · (η^5 -C₅H₅)₃ · OC₄H₆ 的晶体结构

石磊 沈富仁 周锡庚 叶钟文

(中国科学技术大学)

(安徽师范大学)

摘 要

用 X 射线晶体结构分析方法测定了分子 Nd · (η^5 -C₅H₅)₃ · OC₄H₆ 的晶体结构。晶体属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/n$, 晶胞参数 $a=8.429(9)\text{Å}$ 、 $b=24.637(9)\text{Å}$ 、 $c=8.276(4)\text{Å}$ 、 $\beta=101.52(5)^\circ$ 、 $Z=4$ 、 $V=1683.8\text{Å}^3$ 、 $D_c=1.61\text{g/cm}^3$ 、 $F(0,0,0)=812$ 。用重原子方法确定结构并使用最小二乘法对 1728 个独立可观察衍射点进行修正得到 $R=0.038$, 结果表明 Nd-C(η^5) 的平均键长是 2.766Å 。整个分子可以用一个四面体描述,这个四面体是以三个碳五员环的中心和一个氧原子分别为顶点而形成的, Nd 原子处于中心

关键词: 重原子方法,四面体,晶体结构, Nd · (η^5 -C₅H₅)₃ · OC₄H₆。

中图分类号: O741

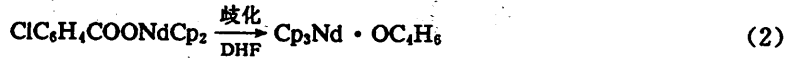
1 引言

近十余年来,稀土金属有机化学越来越广泛地引起人们的注意,已发展成为金属有机化学最活跃的研究分支之一。重要的原因是稀土金属有机化合物结构新颖、催化活性高^[1,2],就是同类型结构也不尽完全相同^[3]。为了从结构上研究它们的性质,Wong 等人研究了 Sm · (C₅H₅)₃ 的晶体结构^[4],Burns 等人研究了 (C₆H₇)₃Nd 的晶体结构^[5]。最近我们合成制备了单晶样品 Nd · (η^5 -C₅H₅)₃ · OC₄H₆,并用单晶 X 射线衍射方法测定了晶体结构。

2 实验

所有的实验均采用 Schlenk 技术,在干燥的氩气保护下进行。使用的三茂钕是按照文献^[6]方法制备的。取等摩尔的 Cp₃Nd 和 ClC₆H₄COOH 溶于 THF 中,在室温下搅拌反应 48h,溶液由蔚蓝色变为草绿色,减压除去溶剂至溶液变为混浊,然后加入一定量的正己烷,分离沉淀物,并

将其重新制成 THF 饱和溶液,离心分离,取上层清液在冰水浴中冷冻结晶,即得到淡兰色的 $\text{Nd} \cdot (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_9$ 晶体. 用于测试的晶体是封装在充满氩气的毛细管内. 经过其它分析验证,我们发现 $\text{Nd} \cdot (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_9$ 的形成可能经历如下历程^[7,8]



衍射数据收集是在 Enraf-Nonius CAD-4 型四圆衍射仪上进行的. 使用 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 石墨单色器, 以 $\theta-2\theta$ 扫描方式, 共收集 $2^\circ \leq \theta \leq 23^\circ$ 范围内三维强度数据 2382 个, 其中 $I > 3\sigma$ 的可观测点 1728 个. 数据经过 LP 因子校正、吸收校正和衰减校正. 晶体结构用重原子方法解出, 由系统消光判断该晶体属于单斜晶系, 空间群是 $P2_1/n$, 从三维 Patterson 图中我们得到 Nd 原子的位置是 (0.0625, 0.1465, 0.0840), 通过一系列的差值 Fourier 合成和最小二乘修正, 得到了所有非氢原子的位置, 对所有非氢原子进行最小二乘全矩阵修正, 得到偏离因子 $R = 0.042$. 继续用差值 Fourier 方法找出全部氢原子, 进行全矩阵最小二乘法修正, 其中非氢原子使用各向异性温度因子, 氢原子使用各向同性温度因子修正, 最终偏离因子 $R = 0.038$.

3 结果和讨论

晶体 $\text{Nd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_9$ 属于单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$, $Z = 4$, $F(0, 0, 0) = 812$, $D_c = 1.61 \text{ g/cm}^3$, 晶胞参数 $a = 8.429(9) \text{ \AA}$, $b = 24.637(9) \text{ \AA}$, $c = 8.276(4) \text{ \AA}$, $\beta = 101.52(5)^\circ$, 晶胞体积 $V = 1683.8 \text{ \AA}^3$, 所有原子的位置和等效温度因子 B_{eq} 列于表 1.

$\text{Nd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_9$ 的分子结构示于图 1, 部分重要的键长和键角分别在表 2 和表 3 中列出. 结果表明包含钕离子的键长、键角值都属于正常值范围. 键长 $\text{Nd}-\text{C}(\eta^5)$ 的值为 $2.741(9) \text{ \AA}$ 到 $2.807(7) \text{ \AA}$, 平均值为 2.766 \AA . 这个值比 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{LuCl} \cdot \text{OC}_4\text{H}_9$ ^[9] 中的 $\text{Lu}-\text{C}(\eta^5)$

值 2.56 \AA 长, 也比 $\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$ ^[10] 中的 $\text{Yb}-\text{C}(\eta^5)$ 值 2.611 \AA 长. 键长 $\text{Nd}-\text{O}$ 的值是 $2.533(4) \text{ \AA}$, 这个值也大于 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{LuCl} \cdot \text{OC}_4\text{H}_9$ 中 $\text{Lu}-\text{O}$ 值 $2.27(1) \text{ \AA}$ 和 $\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$ 中 $\text{Yb}-\text{O}$ 值 2.39 \AA . 这些值非常好地说明了当中心原子镧系元素变化时, 有关的键长的变化趋势.

在这个结构中环绕 Nd 原子周围的配位情况可以描述为一个略微畸变的四面体, 这个四面体是以三个碳五员环的中心和一个氧原子分别为一个顶点而形成的, Nd 原子处于四面体的中心. Nd 到碳五员环中心的平均距离是 2.517 \AA , 这个值较 $\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$ 中 Yb 原子到碳五员环中心的平均距离 2.33 \AA 值大. 由五员环中心和 Nd 原子、氧原子所构成的夹角 $\text{Ring}-\text{Nd}-\text{Ring}$ 和 $\text{Ring}-\text{Nd}-\text{O}$ 的值的 变化范围为以 96.1° 到 118.9° , 平均值为 108.2° .

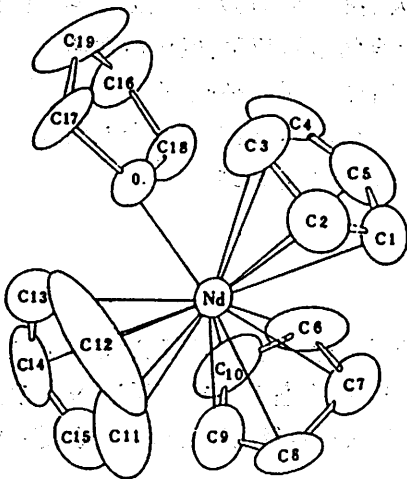


图 1 $\text{Nd} \cdot (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_9$ 分子结构示意图

表 1 原子分数坐标和各向同性温度因子

原子	X	Y	Z	B _{eq}
Nd	0.05414(7)	0.14434(2)	0.07913(6)	2.50(1)
O	0.2533(9)	0.5816(3)	0.6112(8)	3.5(2)
C1	0.348(2)	0.7519(6)	0.417(2)	5.2(3)
C2	0.454(2)	0.7511(5)	0.526(2)	5.0(3)
C3	0.377(2)	0.7228(6)	0.663(1)	6.8(5)
C4	0.226(2)	0.7071(5)	0.638(2)	8.2(4)
C5	0.211(2)	0.7252(6)	0.483(2)	6.6(4)
C6	0.250(1)	0.6212(9)	0.197(1)	8.5(5)
C7	0.137(2)	0.1628(7)	0.382(1)	6.8(4)
C8	0.015(2)	0.8649(7)	0.582(1)	5.6(4)
C9	0.009(2)	0.0829(6)	0.371(1)	6.1(4)
C10	0.341(2)	0.5739(7)	0.198(1)	6.7(4)
C11	0.223(2)	0.3564(8)	0.614(3)	10.5(5)
C12	0.272(2)	0.3450(7)	0.460(2)	12.6(4)
C13	0.341(1)	0.3936(9)	0.390(1)	10.2(5)
C14	0.322(2)	0.4302(6)	0.518(2)	6.3(3)
C15	0.252(2)	0.4041(8)	0.643(2)	8.1(4)
C16	0.003(2)	0.5467(9)	0.755(2)	8.8(5)
C17	0.263(2)	0.5706(6)	0.784(1)	6.0(3)
C18	0.090(1)	0.5664(7)	0.590(1)	5.2(3)
C19	0.410(2)	0.066(1)	0.632(2)	12.6(5)
H1	0.38(1)	0.773(4)	0.31(1)	6(2)*
H2	0.42(10)	0.238(4)	0.48(1)	5(2)*
H3	0.41(2)	0.71(2)	0.75(2)	7(2)*
H4	0.14(1)	0.689(4)	0.69(1)	6(2)*
H5	0.11(1)	0.721(4)	0.46(1)	7(2)*
H6	0.14(1)	0.620(4)	0.24(1)	8(2)*
H7	0.16(1)	0.204(4)	0.41(1)	8(2)*
H8	0.10(1)	0.845(4)	0.52(1)	7(2)*
H9	0.04(1)	0.960(4)	0.63(1)	10(2)*
H10	0.29(1)	0.534(4)	0.25(1)	6(3)*
H11	0.33(1)	0.830(4)	0.81(1)	11(2)*
H12	0.23(1)	0.305(4)	0.47(1)	8(2)*
H13	0.11(1)	0.912(4)	0.17(1)	4(2)*
H14	0.35(1)	0.479(4)	0.53(1)	11(2)*
H15	0.22(2)	0.421(4)	0.75(1)	8(2)*
H16	0.10(1)	0.455(4)	0.20(1)	4(2)*
H17	0.30(1)	0.596(4)	0.81(1)	5(2)*
H18	0.96(1)	0.399(4)	0.41(1)	8(2)*
H19	0.41(1)	0.042(4)	0.58(1)	6(2)*
H20	0.70(1)	0.575(4)	0.20(1)	5(2)*
H21	0.10(1)	0.538(4)	0.51(1)	5(2)*

* 温度因子只进行各向同性修正

表 2 键长(Å)

原子 1	原子 2	键长(Å)	原子 1	原子 2	键长(Å)
Nd	O	2.533(4)	Nd	C1	2.770(8)
Nd	C2	2.771(7)	Nd	C3	2.756(7)
Nd	C4	2.763(8)	Nd	C5	2.767(8)
Nd	C6	2.768(7)	Nd	C7	2.766(6)
Nd	C8	2.759(6)	Nd	C9	2.807(7)
Nd	C10	2.795(8)	Nd	C11	2.725(9)
Nd	C12	2.751(8)	Nd	C13	2.757(7)
Nd	C14	2.788(8)	Nd	C15	2.741(9)
O	C17	1.476(7)	O	C18	1.464(7)
C1	C2	1.388(9)	C1	C5	1.341(9)
C2	C3	1.369(9)	C3	C4	1.378(9)
C4	C5	1.383(9)	C6	C7	1.455(9)
C6	C10	1.390(9)	C7	C8	1.418(9)
C8	C9	1.344(9)	C9	C10	1.286(9)
C11	C12	1.29(2)	C11	C15	1.23(2)
C12	C13	1.40(2)	C13	C14	1.38(2)
C14	C15	1.254(9)	C16	C18	1.495(9)
C16	C19	1.377(9)	C17	C19	1.47(2)
Nd	Ring1	2.515	Nd	Ring2	2.519
Nd	Ring3	2.516			

Ring 代表环中心

表 3 键角(°)

原子 1	原子 2	原子 3	键角(°)	原子 1	原子 2	原子 3	键角(°)
O	Nd	C1	116.0(2)	O	Nd	C2	115.7(2)
O	Nd	C3	87.9(3)	O	Nd	C4	71.4(2)
O	Nd	C5	89.1(2)	O	Nd	C6	84.5(3)
O	Nd	C7	114.8(3)	O	Nd	C8	123.9(2)
O	Nd	C9	99.5(3)	O	Nd	C10	77.8(2)
O	Nd	C11	124.4(3)	O	Nd	C12	108.5(6)
O	Nd	C13	81.0(3)	O	Nd	C14	82.2(3)
O	Nd	C15	107.4(4)	C17	O	C18	107.9(5)
C2	C1	C5	109.1(8)	C1	C2	C3	107.2(9)
C2	C3	C4	107.9(9)	C3	C4	C5	107.9(8)
C1	C5	C4	107.9(9)	C7	C6	C10	106.4(8)
C6	C7	C8	103.5(9)	C7	C8	C9	108.6(9)
C8	C9	C10	112.(1)	C6	C10	C9	110.(1)
C12	C11	C15	111.(2)	C11	C12	C13	104.(1)
C12	C13	C14	106.(1)	C13	C14	C15	105.(1)
C11	C15	C14	114.(1)	C18	C16	C19	106.7(9)
O	C17	C19	103.3(7)	O	C18	C16	105.2(5)
C16	C19	C17	108.2(9)				
O---Nd---Ring1		96.1(3)	Ring1---Nd---Ring2			118.9(4)	
O---Nd---Ring2		100.1(3)	Ring1---Nd---Ring3			118.4(6)	
O---Nd---Ring3		100.7(6)	Ring2---Nd---Ring3			114.9(6)	

Ring 代表环中心

在分子 $\text{Nd} \cdot (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ 中, 碳五员环 Cp 由相邻碳原子间距范围为 1.23 Å 到 1.46 Å (平均 1.35 Å) 和键角 C-C-C 范围从 103.5° 到 114° (平均 108°) 很好地定义. 配位体 Cp 的共面性很好(见表 4, 该表利用公式 $Ax + By + Cz - D = 0$ 计算得到), 偏离最小二乘平面的原子

最大标准偏差为 0.03 Å, 但 OC₄H₆ 的共面性较差, 偏离最小二乘平面的原子最大标准偏差为 0.27 Å, 这可能是由于 OC₄H₆ 的络合能力较强, 并受到配位体 Cp 的影响而造成的。

表 4 原子的最小二乘平面

原子	C1	C2	C3	C4	C5
Ring1	-0.00(1)	-0.00(1)	0.00(2)	-0.01(1)	0.00(2)
原子	C6	C7	C8	C9	C10
Ring2	0.01(1)	0.01(1)	0.01(1)	-0.03(2)	-0.01(1)
原子	C11	C12	C13	C14	C15
Ring3	-0.00(2)	0.01(1)	-0.01(1)	0.01(1)	-0.00(2)
原子	O	C16	C17	C18	C19
Ring4	0.08(1)	0.20(2)	-0.27(1)	0.03(1)	-0.03(1)

平面方程参数

	Ring1	Ring2	Ring3	Ring4
A	0.3238	0.3203	-0.9445	0.3474
B	-0.8529	0.2351	0.2749	-0.9370
C	-0.4096	0.9177	-0.1801	-0.0399
D	-15.9806	5.6343	-1.2153	-13.3155

参 考 文 献

- [1] Evans W J, *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 24, 131.
- [2] 钱长涛、谢作伟, 金属有机化学进展, 1986, 401.
- [3] Marks T J, *Prog. Inorg. Chem.*, 24(1978), 51.
- [4] Wong Chi-hsiang, Lee Tseng-yu and Lee Yuen-tseh, *Acta Cryst.*, B25(1969), 2580.
- [5] Burns J H, Baldwin W H and Fink F H, *Inorg. Chem.*, 13(1974), 1916.
- [6] Birmingham J M and Wilkinson G, *J. Am. Chem. Soc.*, 76(1954), 6210.
- [7] Rogers R D, Bynum R V and Atwood J L, *J. Organomet. Chem.*, 192(1980), 65.
- [8] Evans W J, *Polyhedron.*, 6(1987), 803.
- [9] Ni Chaozhou, Zhang Zhiming, Deng Daoli and Qian Chantao, *J. Organomet. Chem.*, 306(1986), 209.
- [10] Shi Lei, Ma Huaizhu, Yu Yongfei and Ye Zhongwen, *J. Organomet. Chem.*, 339(1988), 227.

Crystal Structure of $\text{Nd} \cdot (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_6$

Shi Lei

(*China University of Science and Technology*)

Shen Furen Zhou Xigeng Ye Zhongwen

(*Anhui Normal University*)

Abstract

The Crystal and molecular structure of $\text{Nd} \cdot (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_6$ is determined by X-ray diffraction technique. The title compound crystallizes in the monoclinic system space group $P2_1/n$ with cell dimensions: $a = 8.429(9) \text{ \AA}$, $b = 24.637(9) \text{ \AA}$, $c = 8.276(4) \text{ \AA}$, $\beta = 101.52(5)^\circ$, $Z = 4$, $V = 1683.8 \text{ \AA}^3$, $D_c = 1.61 \text{ g/cm}^3$, $F(0,0,0) = 812$. The structure has been determined by the heavy-atom method and refined by full-matrix least-squares procedures to an R factor of 0.038 based on 1728 independent observable reflections. The results showed that the average $\text{Nd-C}(\eta^5)$ bond distance is 2.766 \AA . The geometry around the neodymium atom in this structure can be described as a tetrahedroid, with the centers of the three cyclopentadienyl rings and an oxygen atom forming the apices of the tetrahedron. The compound $\text{Nd} \cdot (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_6$ is a neutral monomer.

Key words: crystal, molecule structure, $\text{Nd} \cdot (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_6$, heav-atom method, tetrahedroid.

相转移催化剂在合成苯乙哌啶中间体中的应用

张国昇

张懋森

(安徽中医学院)

(中国科学技术大学)

摘 要

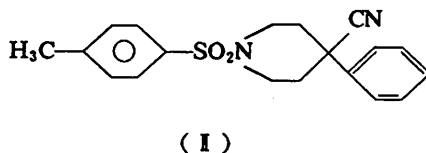
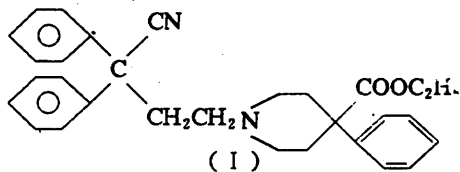
用相转移催化剂的方法合成苯乙哌啶的中间体,对原生产工艺进行了改进,摸索出中间体合成的最佳条件和最高收率,使改进前后的合成收率由34.6%提高到72.4%.

关键词: 苯乙哌啶, 中间体, 相转移催化剂.

中图分类号: O621.3

1 引言

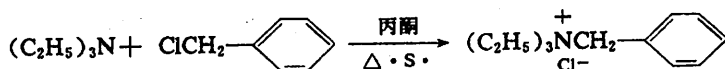
地芬诺酯(苯乙哌啶, diphenoxylate)(I),是一种常用的止泻药,具有收敛,减少肠蠕动的作用,临床上主要用于急慢性功能性腹泻的对症治疗. 效果良好. 由于该药的合成路线长,尤其是中间体 1-对甲苯磺酰基-4-苯基-4-氰基哌啶(II)的合成收率很低,所以,研究新的合成方法,改进生产工艺,提高收率,是急待解决的课题. 我们运用相转移催化方法,并以氢氧化钠代替原方法中的氨基钠,使中间体(II)的合成得率大幅度提高. 化合物(I)和(II)的结构式如下:



2 实验部分

2.1 相转移催化剂-TEBA 的制备

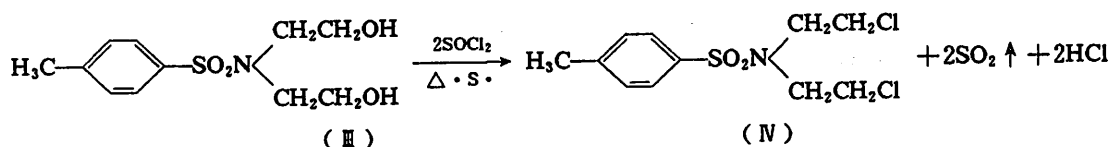
在干燥的 500ml 三口圆底烧瓶上,分别装备搅拌器和冷凝管,然后由另一口加入三乙胺 42ml、氯化苄 36ml,丙酮 150ml,再将温度计装上. 水浴加热至回流,维持此状态反应 8h. 反应结束,蒸去丙酮,冷却余下部分,抽滤,干燥产品,得白色针状物 66g. 反应几乎按反应式定量进行. 反应式如下:



2.2 N-对甲苯磺酰基-2,2'-二氯-二乙基胺制备

投料比为反应物(III): 氯化亚砷: 甲苯 = 1: 1.65: 3.48. 先将反应物(III)投入三口瓶中,室温下缓慢滴加氯化亚砷,继而搅拌 30min,加热回流 70min 左右,稍冷,减压回收多余的氯化亚砷. 回收毕,将反应物倒入甲苯及冰混合物中,搅拌提取,甲苯层用水洗至中性,减压回收甲苯,得红棕色粘稠状物(IV),产率 88.2%.

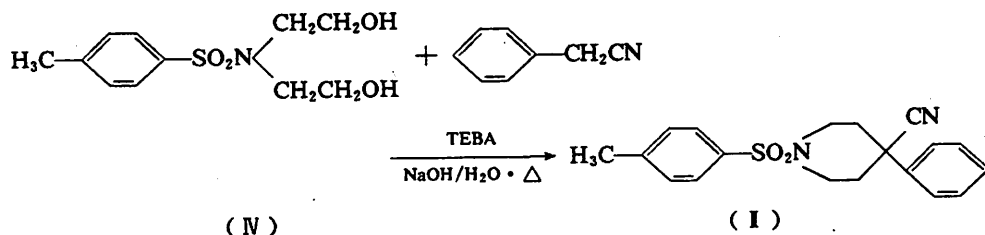
反应式为



2.3 中间体 1-对甲苯磺酰基-4-苯基-4-氰基哌啶(II)的合成

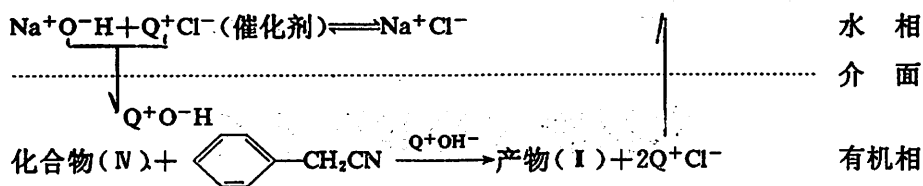
在装有搅拌器、温度计、冷凝管的 250ml 三口圆底烧瓶中,加入化合物(IV) 29.8g, 氰苄 11.7g,充分搅拌混合后加入催化量的 TEBA(即氯化物重量的 15%左右). 于 40-45°C 搅拌 30min,冷至室温,缓慢加入 50-60% 的氢氧化钠,升温至 60°C 继续搅拌反应 3h-5h. 反应终点用薄层层析指示,即在荧光下显示一个斑点为准. 反应结束,用 200ml 水洗反应物两次,再用 95% 乙醇洗两次,过滤,水洗至中性. 干燥,得白色粉状物,重 21.6g(以氯化物计),熔点 198°C-200°C,收率 72.4%.

反应式:



3 结果与讨论

(1) 由化合物(IV)合成(II)属亲核取代反应,要使反应顺利进行,必须有足量的负离子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}^-$ 去进攻(IV)才能形成产物. 而负离子的产生又需依赖碱的作用. 在原反应中,可能由于脂溶性的氰苄难以与 NaNH_2 充分接触产生 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}^-$ 而使中间体的产率很低. 反应改用相转移催化剂,克服原反应的不足,TEBA 可将碱有效地转入有机相,形成均相反应,从而使中间体(II)的合成得率有大幅度提高. 其反应过程可作如下推测:



(2) 氢氧化钠的加入有①先配成所需浓度加入或②将需要量的氢氧化钠研成细粉分批直接投入,而后缓慢滴加少量水两种方式。后者局部温度过高,不好控制,前者较为温和,氢氧化钠的用量约是氯化物重量的 1.8—2.2 倍。

(3) 新方法与原方法比较见下表。

方 法	反应情况	操作条件	产品纯度	成本	产率
原方法(NaNH ₂ /甲苯)	激烈	无水	较差	高	34.6%
新方法(TEBA/NaOH)	温和	不受限制	较好	低	72.4%

(4) 在制备化合物(N)的反应中,由于有多量的气泡产生,所以尽可能在低温下缓慢进料。

参 考 文 献

- [1] 邢其毅等,基础有机化学,下册,高等教育出版社,北京,1984,906.
 [2] 国家医药管理总局,全国原料药生产工艺汇编,北京,1980,964.
 [3] 刘坛助,相转移催化剂在有机化学和农药合成中的应用,科学出版社,北京,1987,52—56.

Synthesis of Intermediates of Diphenoxylate by phase-Transfer Catalytic Reaction

Zhang Guosheng

(Anhui Traditional Chinese Medical College)

Zhang Maosen

(China University of Scienc and Technology)

Abstract

A new synthesis method for intermediates of diphenoxylate by phase-transfer catalytic reaction is developed. The yield is raised from 34.6% (by the original method) to 72.4% under the improved reaction conditions.

Key words: intermediates, phase-transfer catalytic reaction, diphenoxylate.

木材着火的实验研究

王海晖 王清安 黄立忠

(工程热物理系)

摘 要

运用实验的方法对木材的着火过程进行了探讨,初步了解了木材在不同热源作用下着火的基本规律,找到了表征木材着火性能的关键指标为加热温度及着火时间,并对它们之间的相互联系及影响因素进行了分析和研究,为最终从理论上建立起木材及类似的固相可燃物的着火模型打下基础。

关键词: 热分解反应, 加热温度, 着火时间。

中图法分类号: TK121

1 引言

在许多火灾场合,木材作为一种主要可燃物参与燃烧,与火灾的发生及发展有着极其紧密的联系。了解木材燃烧的规律,尤其是着火的规律,将为揭示火灾现象的本质打下基础,同时也为寻求防范火灾发生的最佳措施,创造了条件。

木材为天然材料,物理性质及化学性质是复杂变化的,迄今为止人们仍未能真正掌握其各项性能参数,尤其是热物理特性参数。本文借助于实验手段,对木材着火的过程进行了分析和讨论,得出了一些定性及定量的结论。希望通过不断的摸索,逐步认识木材着火的规律。

2 实验布置

实验装置见图1。

由SX-8-10M型箱式电阻炉来实现所需的温度场。电阻炉内温度由温度控制器自动调节。经检测,工作区内的温度,其均匀性误差及稳定性误差均不超过 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

将镍铬—镍硅热电偶与XWT-864

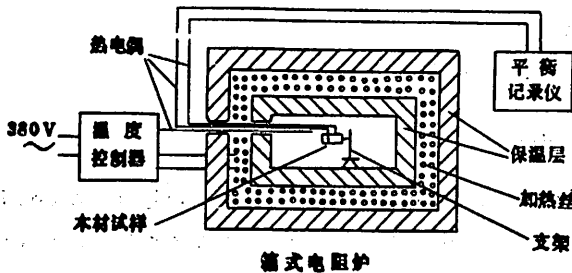


图1 实验装置示意图

型台式自动平衡记录仪相联接,组成测温系统。实验时有两对热电偶,一对检测试样表面的温度变化,一对检测试样内部温度的变化。

木材试样由 MQ441.5C 型木工联合机床制作,尺寸均为 12×7×3mm。为实现所需的含水率,采用 202-1 型烘箱对木材试样进行不同程度的烘干处理。

3 结果与讨论

3.1 木材着火的基本过程

当木材试样处于所设置的加热温度场中时,木材内部的物质温度上升,其中不稳定的部分受热发生热分解反应,生成可燃性的挥发分,这些挥发分通过木材内部的空隙逸出,或者由自身积累的压力挤出木材表面。如果温度场合适,逸出的挥发分将在木材表面附近被点燃,构成木材外部的气相火焰^[1];另外,木材内部的物质(包括热解后的残留物)在温度场的作用下,也可能被氧化烧红,从而出现无焰燃烧。这就是木材着火的基本过程,见图 2。

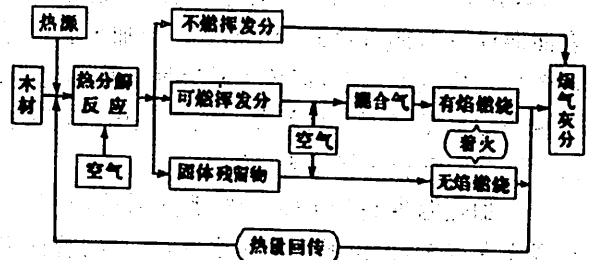


图 2 木材着火过程示意图

3.2 着火过程的温度变化

将木材试样放入设置的温度场中,对试样的表面及内部(离表面 3.5mm 处)的温度同时进行监测,图 3 及图 4 是两组典型的变化曲线。

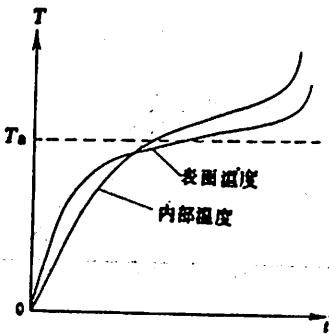


图 3 加热温度较低时,试样表面及内部温升曲线

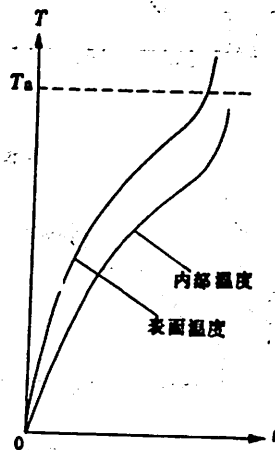


图 4 加热温度较高时试样表面及内部温升曲线

当所设置的加热温度较低(低于 440℃)时,起初,试样表面的温度上升较快,内部的温度上升较慢。一段时间后,表面温度接近加热温度(T_0),此时表面温度上升很慢,内部温升反而较快,渐渐超出设置的加热温度 T_0 。接着温度曲线出现拐点,温度迅速上升,几乎同时,表面温

度也出现拐点,温度急剧上升,此刻的木材已出现着火(见图 3)。

加热温度较高(超过 440℃)时,木材试样的表面温升及内部温升表现得都比较迅速,当然表面温升速率更快一些,在温度还没有达到设置的加热温度 T_s 时,表面温度曲线即出现拐点,几乎同时木材内部温度曲线也出现拐点(参见图 4),说明木材已出现着火。

对于加热温度在 440℃ 附近时,试样表面及内部的温升曲线表现不规则,有时呈较高加热温度下的变化特征,有时呈较低加热温度下变化特征。

3.3 着火温度与着火

从图 3 及图 4 中可以看出,木材着火时表面温度及内部温度并不一致,设置不同的加热温度 T_s ,分别对红松试样及白皮松试样实验,图 5(a)和图 5(b)对不同加热温度状态下着火时的表面温度及内部温度进行了对比。当加热温度低于 440℃ 时,着火时的内部温度较高,超出所设置的加热温度较多,而着火时表面温度尽管也超出加热温度,但与内部温度相比要低一些,可见该加热温度下木材的着火发生在内部,受内部燃烧的影响,表面温度跟着出现拐点,在表面附近并无气相火焰出现。

当加热温度高于 440℃ 时,着火时的内部温度较低,并远远低于加热温度,表面温度比内部温度高得多,但也低于加热温度,木材的着火出现了气相火焰,同时伴有固相燃烧。

加热温度位于 440℃ 附近时,着火时的温度,有时表现为内部高一些,有时表现为表面高一些,不过,它们之间相差并不大(见图 5(c)及图 5(d))。木材的着火有时表现为纯固相燃烧,有时表现为气、固相燃烧共存。

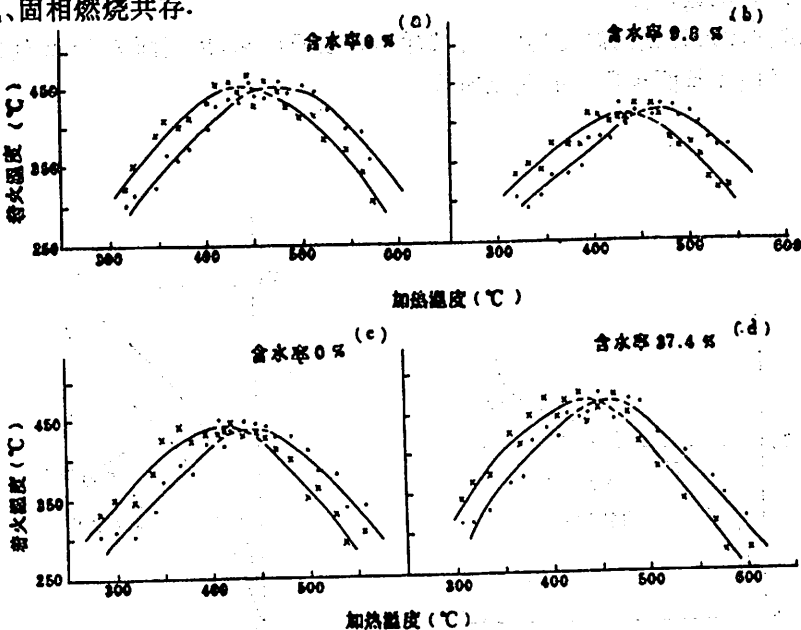


图 5 加热温度与着火温度比较图

(a)红松,(b)白皮松,(c)钻天杨,(d)杨木

· 表面温度 × 内部温度

上述三种现象可作简单的解释。木材处于较低的温度场中时,木材内部的物质热解反应缓慢,不能产生足够的挥发分在表面附近形成气相火焰;在外部热源的作用下,木材内部长时间缓慢氧化反应积累的热量,使得内部物质燃烧起来。日本有关专家曾对木粉团进行试验,在

较低加热温度下,木粉团内部先出现燃烧^[2]. 这种经过缓慢氧化引起的燃烧现象,在其它固相可燃物中也常常出现. 有时,固相可燃物内部燃烧后,经过一定时间还会出现气相火焰,即所谓的由阴燃向明火的转变. 许多火灾的发生,都是因为这个现象引起的^[3].

当温度场较高时,木材内部的物质热解反应较快,迅速在木材周围形成一定浓度的可燃气体,并很快在加热温度的作用下引燃,构成木材外部的气相火焰,木材本身的固体残留物也因此出现无焰燃烧. 这个过程在表面温度还没有达到加热温度时就已实现.

木材作为一种天然材料,同一树种的木材试样,其化学性质及热物理性质均有细小的差别. 当加热温度处于 440℃ 附近时,本来着火时的表面温度与内部温度相差就比较小,这时具体木材试样间的物性参数的差异,对其着火性能就有较大的影响,因而导致了着火性能的不稳定.

3.4 影响着火性能的因素

木材不具备一定的燃点. 在一定的加热温度下,木材着火需要一定的时间,当加热温度改变时,着火所需的时间也作相应的变化(见图 6). 加热温度、着火时间这两个参量,可以用来表征木材的着火性能,衡量木材之间着火性能的差别,对于相同的加热温度,有的木材着火所需时间较短,可以认为该材料着火性能优越.

一般地,加热温度较高时,需要的着火时间短;加热温度较低时,需要的着火时间相应增长. 另外,对红松试样做了几十次实验,表明这个变化规律是正确的.

木材的着火性能主要受含水率及树种的影响.

(1) 含水率影响

对不同含水率的木材试样实验时发现:含水率高时,加热温度不变,木材着火需要的着火时间增大;着火时间相同,着火要求的加热温度则相应提高. 含水率较低,加热温度相同,着火的着火时间较短;着火时间不变,着火也只需要较低的加热温度. 见图 6.

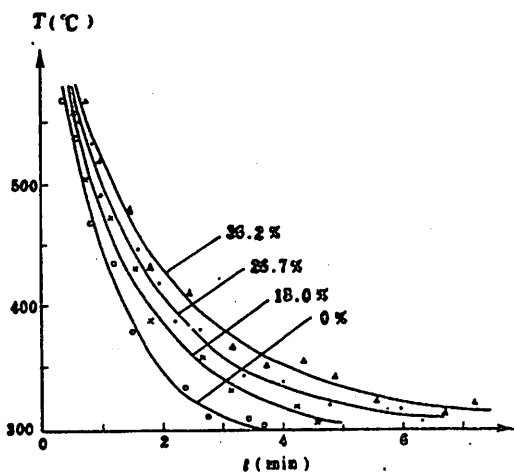


图 6 钻天杨试样不同含水率着火时间随加热温度变化曲线

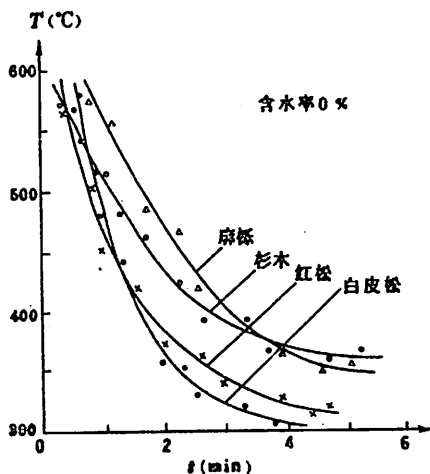


图 7 不同树种的试样着火时间随加热温度变化曲线

显然对于高含水率的木材来说,它的着火首先要将水分蒸发,这必然要消耗一部分热量,

耗费一部分时间,当然没有低含水率的木材着火性能优越,这也是绿色植物不易燃,枯死草木易燃烧的原因所在。

(2) 树种影响

不同树种的木材,其内部的化学组成不同,导致了着火性能也不相同。图 7 对四种树木试样进行了对比,它们的着火性能均有一定的差异。

木材的着火特性除了受含水率及树种的影响外,准确地说,来自同一树种不同部位的木材,其着火性能也有区别,这常常表现在实验的重复程度差,数据难以吻合,因而本文中的实验结果都经过了统计处理。

4 结束语

有别于其它均质材料,木材的着火性能不稳定,随着树种及含水率的变化,着火性能将发生显著变化。木材的着火性能可以用加热温度、着火时间两个参量表示。着火一般表现为两种基本形式:加热温度较低时,以内部燃烧为先导;加热温度较高时,以外部气相着火为先导。

木材在外部热源作用下发生热分解反应,一方面产生挥发分逸出表面,一方面使木材内部固相物质不断积累热量,如果产生的挥发分在木材外部达到相当的浓度,而外部热源的温度刚好可以点燃挥发分,那么木材先出现外部气相燃烧;如果产生的挥发分浓度不够,或者外部温度不合适,木材的着火则要依靠木材内部热量的积累,使固相物质燃烧起来,如果知道了木材内部物质热解的速率及缓慢氧化的放热量,知道了木材热解产生挥发分的成分分布及逸出速率,建立着火的理论判据就会成为现实。

参 考 文 献

- [1] 王海晖、王清安,消防科技,第一期,1990,13—17.
- [2] 川越邦雄、酒井端良等,建筑防火教材,株式会社工业调查会,东京都,1980,19.
- [3] 黄士荣等,火灾案例分析,第 2 辑,上海科学技术出版社,上海,1988,95—142.

An Experimental Study on Wood Ignition

Wang Haihui Wang Qingan Huang Lizhong

(Dept. of Engineering Thermophysics)

Abstract

An experimental method is introduced in this paper to study the ignition process of the wood. The basic rules of wood ignition in different thermal sources is explored. The main characteristics to indicate the character of the ignition are found; the heating temperature and the igniting time. The paper also analyses the relationship between them and the influence factors. This sinks the foundation for theoretically establishing the ignition model of wood and other similar combustible materials.

Key words: pyrolysis, the heating temperature, the igniting time.

流体静高压容器泄漏原因分析及预防措施

苏 昉

车荣钲

(中国科学技术大学)

(中国科学院物理所)

摘 要

根据流体静高压容器加载时下压杆爆炸前后的实验数据、检验结果,从材料选择、高压容器对中、上下缸载荷分配三方面分析了容器泄漏原因:(1)阳磨菇头选材有错、热处理不当导致 Bridgman 密封组件失效;(2)下压杆选材及热处理工艺有误导致加载时脆性断裂;(3)压杆导向和定位不良,球面垫块球半径过大均可严重导致压杆脆性断裂;(4)密封套圈无支承面太小,容易造成上下油缸压力差偏大,引起下压杆炸碎。由此,提出相应的预防措施。

关键词: 液体介质高压容器, Bridgman 密封, 泄漏分析。

中图法分类号: O521.9

1 引言

流体静高压容器使用液体传压介质,可得到均匀的静水压,又因其不存在压力梯度,允许待测样品尺寸大($10 \times 20 \text{mm}^2$)及绝缘可靠,适于力学、热学、电磁等多种物性测量。但它在技术上比应用固体传压介质的高压容器复杂,容易发生高压泄漏事故(俗称“放炮”)。

本文根据流体静高压加载中下压杆二次爆炸的数据、检验结果,从材料选用及热处理工艺、高压容器的对中、上下缸载荷分配等三方面探讨了容器“放炮”事故的原因,并提出改进措施。

2 合金成分分析及硬度检验

破损零件合金成分分析在我校结构分析中心 VF-320 单道扫描型 X 射线荧光谱议上进行,硬度检验在安徽省机械研究所中心试验室进行。对炸裂后的 Bridgman 密封组件及下压杆的分析如下:

1990年4月2日收到。

* 中国科学院中国科技大学结构分析开放实验室基金资助课题。

(1) Bridgman 密封组件:(图 1(a)圆圈所示)

静水压 P_3 为 0.8~1.0GPa 时,靠丁腈耐油橡胶垫与容器过盈配合而密封; P_3 为 1.0~2.0GPa,靠紫铜涨圈密封; P_3 高到 2.0~4.0GPa,之间时由于阳蘑菇头的凸起下方是无支承面,导致下底面积 $S' < 上底面积 S$,则受力 $P' > P_3$,迫使阳蘑菇头挤紧,实现无支承面密封.爆炸后发现:阳蘑菇头凸起已伸长,接触到阴蘑菇头凹部底面后又涨粗,形变如图 1(b). 无支承面已遭破坏,同时使脆硬的阴蘑菇头涨裂.

X 射线荧光光谱结果表明阳蘑菇头为 40CrMn 合金结构钢,无论屈服点、抗拉强度,还是硬度都比图纸要求的 45CrNiMoV 低得多^[1].

硬度检验阳蘑菇头 $H_{RC} = 35 \sim 39$, 小于图纸要求 $H_{RC} = 48 \sim 50$. 显然,阳蘑菇头选材有错,热处理又不当,导致 Bridgman 密封组件失效,这是引起高压放炮的原因之一.

(2) 下压杆

下压杆直接顶压较硬的阴蘑菇头,设计要求用 $W_{18}Cr_4V$, $H_{RC} = 60 \sim 62$. 但 X 射线荧光光谱表明下压杆实际用的是钨高速钢 $W_6Mo_5Cr_4V_2$, 热处理后碳化钨成分远少于前者,故抗压强度降低.

硬度检验 $H_{RC} = 64 \sim 65$, 大于图纸要求. 又经金相检验发现:(i)其回火晶粒度为 $10.5^{\#} \sim 11^{\#}$, 未发现过热组织,表明淬火温度正常;(ii)回火程度不充分,可能是回火温度、次数或时间不够,造成 H_{RC} 偏大;(iii)碳化物不十分均匀,说明材料未经反复锻造,以致易脆. (ii)与(iii)都容易在高压下形成显微裂纹.

二根下压杆完全相同,但爆炸发生的压力不同,看来也与显微裂纹有关: 1[#] 压杆初次升压达 3.08GPa,第二次升至 2.42GPa 炸碎. 2[#] 压杆初次升压达 2.87GPa,略低于 1[#],因此它显微裂纹扩展程度较轻,结果第二次升压到 2.62GPa 才炸碎.

综上所述,下压杆选材不适,未经反复锻造,回火不充分,均降低抗压性能,这是引起下压杆炸碎,高压放炮的原因之二.

3 高压容器的对中

流体静高压容器要求严格的对中. 图 2 为改进后的流体静高压容器剖面图.

经对照检查,发现现有静高压装置:(I)没有制备压杆导向套(其作用是引导压杆顶端位于正中而不占用容器压力腔的空间);(II)没有安装压杆定位圈(圈直径与压杆底部松动配合,既导致压杆底部位置对中,又有一定可调范围,防止憋住下压杆.);(III)下部阴阳球面垫块的自我调节能力差,球半径 $R = 60\text{mm}$ 偏大.(应取 $R = 25 \sim 30\text{mm}$)(IV)在下压杆圆底外又箍一环形护套^[2],对于如此长杆,这不仅不会增强抗压性能,反而加大压杆底面积,即增加了下压杆受弯矩的可能性.

以上情况很可能造成下压杆没有对中,除了承受上下轴向应力外,还受到其他方向附加应

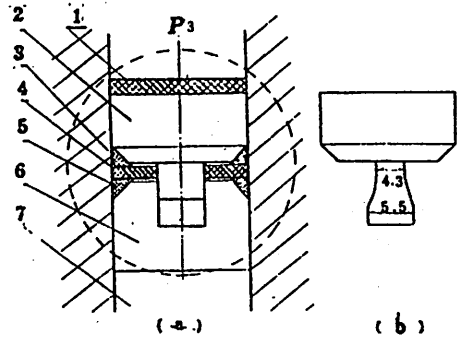
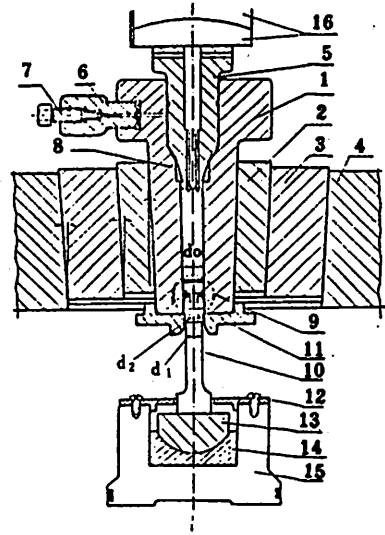


图 1 Bridgman 密封组件及其形变
1 橡胶垫片, 2 阳蘑菇头, 3 紫铜涨圈
4 橡胶垫圈, 5 铜涨圈, 6 阴蘑菇头, 7 下压杆

力,这种复合应力状态也是导致下压杆炸碎,高压放炮的原因之一。

图 2. 流体静高压容器剖面图

- 1 高压容器(内直径 d_0), 2 内箍, 3 中箍, 4 外箍, 5 电极活塞, 6 介质开关, 7 顶针, 8 密封套圈, 9 Bridgman 密封组件, 10 下压杆(外直径 d_1), 11 压杆导向套(直径 $d_2, d_1 < d_2 < d_0$), 12 压杆定位圈, 13 阳球垫, 14 阴球垫, 15 下缸活塞, 16 上球面垫



4 上下油缸载荷分配

我们利用铂丝相变做压力校正的降压过程中发现减小下缸油压 P_2 , 压力腔内静水压 P_3 却保持不变. 这说明 Bridgman 密封组件受高压容器的箍紧力 N 很大, 所产生的摩擦力 $f_N = \mu N$ 已大到足以阻止其下移 (μ 为摩擦系数). 接着减小上缸油压 P_1 , P_3 才随 P_1 下降, 证实 P_1 过大最终造成箍紧力偏大. 我们记录了二根下压杆炸碎的数据, 示于表 1.

表 1 下压杆炸碎的实验记录与分析

下压杆	第一阶段		第二阶段		爆炸前夕	
	P_1/P_2	P_3 (GPa)	P_1/P_2	P_3 (GPa)	P_1/P_2	P_3 (GPa)
1 [#]	45.0/30.0	1.23	60.0/50.0	2.09	70.0/54.0	2.42
2 [#]	49.7/30.0	1.26	59.0/50.0	2.06	85.0/65.0	2.62
分析	P_1 与 P_2 相差 15 ~ 20 格, 箍紧力 N 很大.	但 P_3 较小, 下压杆轴向应力小, 故不会炸碎.	P_1 与 P_2 相差 9 ~ 10 格, 下压杆受径向箍紧力较小.	虽 P_3 已较大, 下压杆仍不会炸碎.	P_1 与 P_2 相差 16 ~ 20 格, 径向箍紧力变得很大.	轴向应力亦大, 总应力超极限, 下压杆炸碎.

* 1 格 = $\frac{1}{3}$ MPa

由此可见, 在高压下, 上下油缸压差过大成为下压杆炸碎的直接导火索.

为了计算上下油缸压差改变所引起的各项变化, 我们首先从分析电极活塞受力入手, 导出有关的计算公式.

电极活塞受向下的压力 F_1 ($F_1 = P_1 \times \frac{\pi}{4} D_1^2$, P_1 为上缸油压强, 上活塞直径 $D_1 = 25.0\text{cm}$), 同时还受到向上的流体静压力 F_3 ($F_3 = P_3 \times \frac{\pi}{4} D_3^2$, 锰铜丝压力计测得的静压强 P_3 , 压力腔直径 $D_3 = 1.50\text{cm}$).

因 $F_1 > F_3$, 电极活塞被压进密封套圈. 它又受到密封套圈的箍紧力(设单位面积上正压力

为 N), 如图 3 所示。

N 的径向分量 $N\cos 12^\circ$ 向内因对称性互抵消, 其轴向分量 $N\sin 12^\circ$ 向上互相迭加, 故整个密封套圈接触面上受轴向压力为 $\int_{r_1}^{r_2} (N\sin 12^\circ) 2\pi r \cdot dl$

$$= 2.2805N \left(\frac{dr}{dl} = \sin 12^\circ, N \text{ 单位为 } \text{kgf/cm}^2. \right)$$

电极活塞被压进时还在接触面 ds 上受摩擦力 $f_N (f_N = \mu N ds)$, f_N 的径向分量向外因对称性互抵消, 其轴向分量向上迭加为 $\int_{r_1}^{r_2} (\mu N \cos 12^\circ) 2\pi r \cdot$

$$\frac{dr}{\sin 12^\circ} = 10.7289\mu N.$$

电极活塞受力平衡

$$F_1 = F_3 + 2.2805N + 10.7289\mu N \quad (1)$$

下压杆受下活塞压力 $F_2 = P_2 \times \frac{\pi}{4} D_2^2$ (下缸油压强 P_2 , 下活塞直径 $D_2 = 17.0\text{cm}$) 同时克服压腔内流体静压力 F_3 和 Bridgman 密封组件移动时的摩擦力 F_4 , 故有

$$F_2 = F_3 + F_4 \quad (2)$$

(1)与(2)式相减, 可得

$$N = \frac{F_1 - F_2 + F_4}{2.2805 + 10.7289\mu} \quad (3)$$

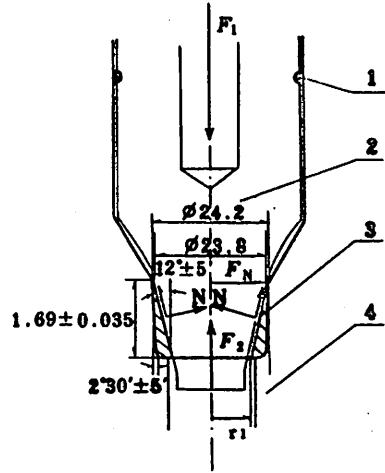


图 3 电极活塞的受力分析示意图
1 O形橡胶圈, 2 电极活基, 3 密封套圈, 4 高压容器

根据以上推导及 2# 下压杆爆炸前的实验数据, 计算出上下缸压力差 $(F_1 - F_2)$ 、Bridgman 密封组件受的摩擦力 F_4 和密封套圈单位面积上的箍紧力 N 在加载全过程直至爆炸前的变化, 见表 2。

从表 2 中可看出:

(i) 排放介质前, $P_1/P_2 = 55.0/16.0$ 时, $P_3 = 0.68\text{GPa}$ 较小, 虽然 $F_1 - F_2, N_1 \sim N_3$ 都很大, 但未使压杆爆炸。

(ii) 当 $P_1/P_2 = 73.0/57.0$ 时, $P_3 = 2.33\text{GPa}$ 已经相当高, 虽然 $F_1 - F_2, N_1 \sim N_3$ 都与 (i) 时差不多, 但由于封不住不得不加大 P_1 。封不住正说明此高压下密封套圈被挤流, 无支承面效应已经很微弱了。

(iii) 当 P_1 与 P_2 差值从 16 增至 20 格时, $F_1 - F_2$ 猛增标志着下压杆受轴向应力急速增加; $N_1 \sim N_3$ 也猛增, 反映出容器内径缩小和箍紧力迅增。两者一齐发挥作用使下压杆炸碎。根据 $W_{18}\text{Cr}_4\text{V}$ 的抗压强度 300kgf/mm^2 估算, 下压杆允许最大轴向载荷 $53010(\text{kgf})$, 实际载荷 $49179(\text{kgf})$, 安全系数 $n = 1.08$, 对于箍紧力迅增或对中不良的情况, 此 n 远不能满足。

现用密封套圈的上端边缘过薄 ($< 0.2\text{mm}$), 高压下稍被挤流即趋于零, 造成无支承面密封被破坏, 不得不加大 P_1 。但是 P_1 越大挤流越严重, 形成恶性循环。这是引起高压爆漏的原因之四。

表 2 F_1-F_2 , $F_4, N_1 \sim N_3$ 在加压全过程中的变化

上缸压强 P_1 ($\frac{10}{3}$ kgf/cm ²)	下缸压强 P_2 ($\frac{10}{3}$ kgf/cm ²)	流体静压力 P_3 (bar)	F_1-F_2 (kgf)	F_4 (kgf)	($\mu=0.03$) N_1 (kgf)	($\mu=0.06$) N_2 (kgf)	($\mu=0.1$) N_3 (kgf)
45.5	14.0	5970	63586	43	24554	21852	19055
50.0	15.5	6720	70085	-148	26874	23916	20856
1) 55.0	16.0	6760	77888	160	29991	26690	23274
37.0	15.0	6980	49192	-986	18524	16485	14375
49.5	18.0	7090	67375	1089	26308	23413	20417
49.5	20.0	8160	65862	712	25582	22766	19852
49.5	25.0	10310	62079	696	24122	21467	18720
49.7	28.0	11660	60136	580	23331	20763	18106
49.7	30.0	12420	58623	750	22815	20304	17706
50.0	33.0	13630	56844	882	22182	19741	17214
53.0	36.0	15220	59483	342	22989	20458	17840
53.2	39.0	16380	57541	562	22326	19869	17326
56.0	43.0	17880	59096	937	23069	20530	17902
56.2	46.0	19040	57153	1157	22406	19940	17389
59.0	48.0	11960	60221	1045	23543	20951	18270
59.0	50.0	20400	58708	1780	23243	20685	18036
62.0	50.0	20800	63617	1073	24858	22122	19291
62.0	53.0	21910	61347	1381	24105	21451	18706
65.0	53.2	22020	66105	1339	25916	23064	20112
65.2	56.0	23120	64314	1513	25295	22511	19630
70.0	55.2	22500	72773	2004	28734	25571	22299
69.8	57.0	23050	71084	2394	28234	25127	21911
2) 73.0	57.0	23320	76320	1916	30063	26754	23330
76.0	60.0	24140	78959	2737	31392	27937	24362
79.0	62.0	24820	82354	3049	32817	29205	25468
85.0	65.0	26000	89901	3233	35789	31849	27773
3) 0	0	1					

1) 开放介质开关, 排出少量石油醚; 2) 开始封不住, 不得不加大 P_1 ; 3) 爆炸. 静摩擦系数为 0.005~0.1, 动摩擦系数为 0.03~0.1, 取自[3].

5 预防措施

综上所述, 防止高压泄漏必须改进以下各环节:

- (1) 加工前先用 X 射线探伤, 防止材料有微裂纹.
- (2) 反复锻造, 球化退火, 严格热处理规范, 并检验硬度及金相, 严防不合格零件混入使用.
- (3) 加工和安装时必须保证高压容器的对中.
- (4) 流体静高压 $P_3 > 2.0$ GPa 时, 必须注意避免上下缸压差过大. 对现有容器、下压杆材料及薄密封套圈, $P_1 - P_2 < 5$ MPa 才能安全运行.
- (5) 建议重新修改高压容器设计, 可由 Lamé 公式及变形公式导出内外箍自紧的最佳配合条件. 随 P_3 增加, 既有一定压入量, 保护容器不被损坏, 又尽量减小上下缸压差, 不使容器的内径缩小过多而导致下压杆被破坏.

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国国家标准 GB3077-88,“合金结构钢技术条件”,1988-02-22 发布,10-11.
[2] 苏昉、车荣征、许伟、严非男,高压物理学报,3(1990),63-71.
[3] 饭田修一等合编,张质贤等译,物理学常用数表,科学出版社,北京,1979.

Analysis of Hydrostatic High Pressure Vessel Blowout and Its Avoidance

Su Fang

Che Rongzheng

(China University of Science and Technology)

(Institute of Physics, Academia Sinica)

Abstract

This paper examines the composition and hardness of alloy, centre symmetry of hydrostatic high pressure vessel, and load distribution to upper and lower cylinder, and explores the causes of two blowout accidents in the vessel with 3.08GPa hydrostatic high pressure, with the data obtained before and after the explosion of lower pressure bar. The explosion was due to: (1) the wrong choice of alloy for the upper mushroom and the inappropriate thermal treatment which led to the failure of Bridgman sealing package; (2) unsuitable selection of material and inappropriate forging and tempering for the lower pressure bar, inducing microscopic crack under high pressure; (3) the absence of slideway cover and positioner of the lower pressure bar with too large a radius of the concave and convex spherical surface spacer so that the center symmetry of the hydrostatic high pressure vessel is not good; (4) the fact that the unholding area of the sealing sleeve is too small and this easily creates a large difference of oil pressure between upper and lower cylinders, and then causes explosion of the lower pressure bar. Besides, corresponding precautions against the blowout accident are suggested here.

Key words: high pressure vessel with liquid medium, Bridgman sealing package, blowout analysis.

眩晕病症电脑辅助诊疗系统

刘幸芝 傅廷亮 贺文响

(校医院)

(计算中心)

高树村

摘 要

眩晕病症电脑辅助诊疗系统综合了专家们的经验和各种先进的医疗信息,用微机完成对眩晕患者从诊断到给出治疗方法的全部过程,能一次实现临床多科的合作。该系统用加权求和法及字符求和法,采用数理逻辑和模糊判断的代数和法为数字模型。对有关的诊断信息进行编码。应用本系统验证眩晕类疾病 410 例,结果令人满意,正确率达 92.4%。

关键词:电脑辅助诊疗系统,眩晕病症,加权求和及字符求和。

中图法分类号:R319

1. 前言

眩晕系指对空间关系的感觉紊乱^[3]。人体保持平衡有赖于许多感觉的协同,如视觉、触觉、本体感觉及前庭器官等^[4]。临床上将眩晕归纳为:真性眩晕、突然晕厥、平衡障碍、头昏四种类型。^[5]

眩晕是临床常见的主诉症状而不是一个疾病的名称。它与耳鼻喉科,内科,神经内外科,骨科等疾病关系都很密切^[6]。近年来,大宗眩晕病例的分析报告屡见不鲜,但一系列重要问题尚待解决,例如:(1)由于病理资料少,对眩晕的命名、病因、发病机制,诊断标准等,意见不一;(2)眩晕涉及面广,临床上尚未普遍实行多科间的合作;(3)同一部位的病变可由不同病因引起;同一病变又可产生不同形式的眩晕;(4)同一病人可能患有几种足以诱发眩晕的疾病,使主次难辨;(5)作为眩晕的重要检查手段——前庭功能检查法,远不能适应临床需要^[6]。由于上述问题的存在,患者往往经各科会诊,也难得到满意结论。本文研制眩晕电脑辅助诊疗系统

1990年3月6日收到

* 中国科技大学校医院

软件,旨在总结国内外文献资料及专家的经验,用通俗易懂的语言提示患者,采集详细的病史,为诊断提供依据.临床医务工作者,可从系统中了解自己所需要的专家级信息,并以此分析判断病情,得出正确结论.

2 电脑辅助诊断系统的研制

通常,医生必须熟悉各种眩晕疾病的固有表现,掌握各种发病机理的内在联系,通过详细询问病史,了解疾病发生的诱因、眩晕的性质及发作方式,有无并发症状,发作持续时间,过去有无类似病史及治疗经过等,进行分析、判断,有目的、有选择地做些必要检查,作出比较正确的诊断.电脑辅助诊断系统,就是模拟医生问诊、检查、诊断直到拿出治疗方案等思维全过程^[6].专家推理算法的逻辑框图示于图 1.

电脑辅助诊疗系统,可以是某个专家的经验,也可以是多科专家集体经验的总和.眩晕病症电脑辅助诊疗系统,正是将眩晕方面的文献资料和各科专家的医学知识、临床经验综合在一起,进行分类,归纳、重新组合,实现了由询问病况到给出治疗方案用计算机进行处理的全过程.

2.1 专家知识的数学模型和诊断推理的基本思想

采用数理逻辑和模糊判断的代数和法作为该系统的数学模型,以实现确定性知识和不确定性知识的推理.该数学模型是可行的,已在病例实践中得到证实.

眩晕病症的临床表现及有关病史有 200 多条,这些症状均可作为初步诊断的条件,我们把它归结为 15 类主症状和 219 个子症状,这些主、子症状关系如图 2 所示:

同时,又列出为协助诊断所要做的各种检查 188 项,这些病史,主、子症状及检查项目,都可能成为诊断的依据.

首先,将所有症状、病史和体征用英文字母和自然数一一对应表示,统一编成不会重复的、为计算机可以处理的代码,各症状和检查项目均有唯一的编码与之对应.每个编码又赋予一个数值,该数值称为“加权因子”^[10],其大小由专家和医生根据自己的经验和习惯并按照医学知识确定.在对病人诊断的过程中,将输入电脑的症状各“加权因子”分值相加,即得到“加权求和法”形成的数值,再根据输入电脑中的主、子症状字符,按一定的方法重新组合,形成系统中使用的“症状字符”.

“加权求和法”是确定一种类型疾病的模糊判别式.设对第 k 型病的判别计算式的值为 P_k ,则有

$$P_k = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^m a_{ij} \alpha_{ij}$$

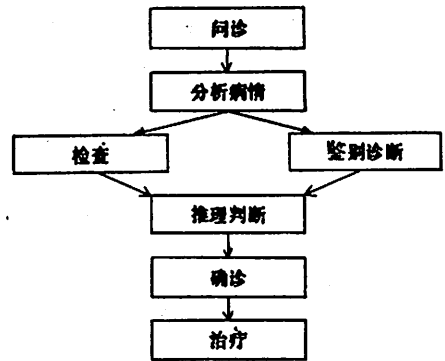


图 1 逻辑框图

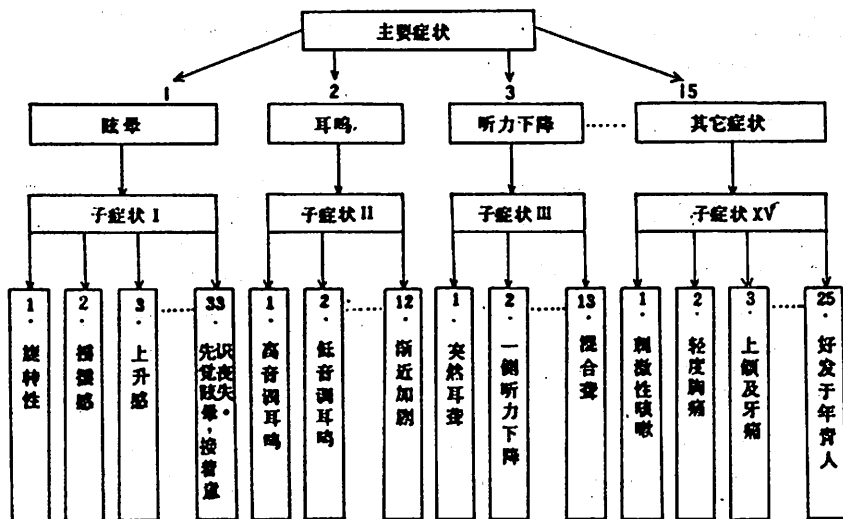


图 2 主、子症状示意图

这里 a_{ij} 为第 k 型病具有的症状, α_{ij} 为症状 a_{ij} 的加权系数, 其中

$$a_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{当症状 } a_{ij} \text{ 存在时} \\ 0, & \text{否则} \end{cases} \quad \alpha_{ij} = \begin{cases} \alpha, & \text{当症状 } a_{ij} \text{ 存在时} \\ 0, & \text{否则} \end{cases}$$

随着 a_{ij} 对 P_k 的影响程度不同, α_{ij} 取不同的值 (即不同的权系数)。 P_k 的值为诊断第 k 型病提供了依据^[7], 再结合数理逻辑方法产生式规则得到的对患者诊断为第 k 型病的目标“症状字符”, 以形成对病人的初诊, 症状分值的模糊性和“症状字符”的确定性, 成了本系统的诊断依据, 初诊后通过相应的检查结果验证; 最后实现对病人的确诊。

2.2 系统的功能、技术性能及特点

系统的设计用 BASIC 语言编程, 适用于 IBM-PC 机及内存不小于 640KB 的微机系统, 软件用 CCDOS 汉字操作系统, 程序全部由功能模块组成, 共有主、子模块 100 多个, 程序中较好地使用了模块连接、菜单显示, 内存合理使用等技术^[11]。该系统可分辨处理眩晕类疾病 33 种, 整个诊断、治疗、知识查询等决策过程均以菜单显示、友好会话方式进行, 使一个不懂计算机或不熟悉计算机的医务工作者, 在阅读了简短的说明书后, 便可以使用本系统为病人服务。系统执行中数据存取速度快, 占用内存少, 使用方便灵活, 它不仅可以在各级医院门诊推广使用, 也可以作为医学院校的一个计算机辅助教学系统, 向学生展示眩晕类疾病的面貌及相互间的区别, 培养学生诊治这类疾病的能力。系统模块互相独立, 可扩充性强, 能随着医学知识的更新发展, 不断增加新内容, 使推理控制策略、疾病诊治和咨询解释更具科学性、准确性, 且能不断完善其功能。诊断系统部分功能模块如图 3 所示:

3 结果与讨论

验证了 410 个病例, 这些病例取自 1987-1989 已明确诊断者。其中男 233 例, 女 177 例。

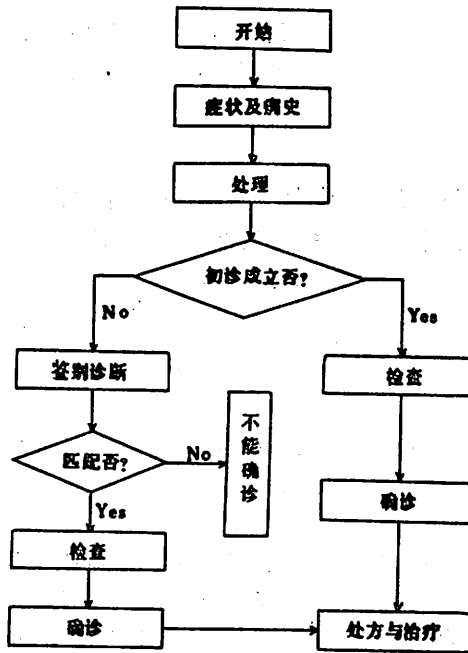


图 3 诊断系统示意图

年龄最小 4 岁,最大 75 岁,有儿童、学生、教师、工人、干部、司机、职员、医务人员、农民、商人等。将每个病人的症状及有关信息分别输入电脑,以验证诊断的符合率,由于病种较多,按病源分类^[6],结果如下表:

分 类	总例数	符 合 率		不 符 合 率	
		例数	%	例数	%
前庭系统疾病	92	82	89.1	10	10.9
头颈部疾病	161	153	95.0	8	5.0
全身性疾病	157	144	91.7	13	8.3
合 计	410	379	92.4	31	7.6

(1)眩晕电脑软件集临床各科知识于一体,成为一个具有多科丰富经验的“医生”,方便了病人,节省了人力,提高了工作效率。

(2)当诊断不明确时,电脑显示出外周性眩晕与中枢性眩晕的鉴别诊断表,以大致分清病情轻重,按治疗原则选药处置。

(3)对不同疾病出现了相似症状,电脑可进行鉴别诊断。同一疾病有细微的症状差异或同部位的不同疾病有不同表现,电脑运用多组数值编码予以区分。

(4)作为人工智能的一部分,电脑医生还具备接受咨询的能力。它能为诊断不明的患者展示有关疾病的典型表现,启发患者完善叙述病史,为诊断提供依据;能向明确诊断的患者直接展示治疗方法;能作为知识库向人们展示眩晕的全貌,使用该系统获得所需要的知识。

(5)人是一个复杂的有机整体,不同疾病因产生相似的眩晕或同一疾病出现不同形式的眩晕以及体内其他疾病与眩晕同时存在,相互渗透和影响,给诊断带来困难.从这个角度上说,电脑的仿生能力代替不了人的智慧.但尽可能周密地设计,能使它的功能趋于完善,在这方面,电脑软件的开发潜力还相当大.

本文得到安徽省立医院、安徽医科大学附属医院、合肥市第一人民医院、解放军 105 医院的大力协助,得到刘认华、王恩普、罗秀玲、王忠厚、陈文贵、吴毅文、韩培锦等专家的热情帮助和指导,特此致谢!

参 考 文 献

- [1] Waterman D A, A Guide to Expert System, Addison-Wesley Publishing Company, 1986:16—57.
- [2] Richard F, Expert System Principles and Case Studies, Great Britain at the University Press, Cambridge, London, 1984:112—227.
- [3] Dewesse D D 编著,南京军区后勤部卫生部译,耳鼻咽喉科专题译文集,南京,1973:419—435.
- [4] Scott—Brown,南京军区后勤部卫生部译,耳鼻咽喉科专题译文集,1972:109—121.
- [5] 张祖荣等,耳鼻咽喉科症状鉴别诊断学,青海人民出版社,西宁,1987:62—63.
- [6] 武汉医学院第一附属医院耳鼻咽喉科学教研室编著,耳鼻咽喉科学,人民卫生出版社,北京,1978:860—881.
- [7] 蔡庆生,医用近代数学,中国科学技术大学出版社,合肥,1988:325—354.
- [8] 肖守中,微电子学与计算机,5(1978),34.
- [9] 薛行,计算机工程与应用,8(1986),1.
- [10] 肖守中,微电子学与计算机,9(1987),28.
- [11] 傅廷亮等,微电子学与计算机,8(1990),36.

System of Computer Assisted Diagnosis and Treatment of Vertigo

Liu Xingzhi
(*University Hospital*)

Fu Tinglaing He Wengxiang
(*Computer Centre of USTC*)

Gao Shuchun
(*University Hospital*)

Abstract

This system, which synthesizes the experience of experts and various advanced medical information, can realize the cooperation among clinic departments through using a microcomputer to complete the whole procedure from diagnosing to producing cure method. The system works on weighted addition, algebraic addition and character addition with relevant diagnosis message coded in computer language. It adopts Chinese character display and symptom code input for efficiency and Convenience. The system has been used in 410 cases with the success rate amounting to 92.4%.

Key words: system of computer assisted diagnosis and treatment, vertigo, weighted addition and character addition.

中国科学技术大学学报编委会

主 编: 龚 昇

编 委: (按姓氏笔划排序)

冯克勤 伍小平 刘耀阳

汪克林 张懋森 钱景仁

杨延龄

责任编辑: 袁克林 杨延龄

英文编辑: 王 琳

中 国 科 学 技 术 大 学 学 报

JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY
OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

(季刊)

(Quarterly)

第 21 卷 第 1 期 (总第 72 期)

Vol.21 No.1 1991

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

1991年3月出版