ISSN 0253—2778

中国科学技术大学学报

第17卷　第2期

JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Vol. 17　No. 2

2

1987

中国科学技术大学学报

第 17 卷 第 2 期（总第 54 期）

目 录

研究简报

JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Vol. 17 No.2 (Sum No. 54)

CONTENTS

Research Notes

第17卷第2期 1987年6月

中国科学技术大学学报
JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Vol.17, No.2 Jun. 1987

一般三次循环数域的类数同余公式*

张 贤 科

（数 学 系）

摘 要

设K为有理数域Q的任意三次循环扩张，其类数为h，导子为f，特征群为$\langle\chi\rangle$。存在单位$E=(x+y\tau+\bar{y}\bar{\tau})/3$，$x\in\mathbf{Z}$，$y\in Q(\sqrt{-3})$，使得$E$及其共轭及$-1$生成$K$的单位群，其中$\tau=\sum\chi(a)\exp(2\pi i/f)^a$为Guss和。记$w$为Teichmüller特征(modp)，$\chi_n=\chi w^{-n}$，$e=(p-1)/3$。我们证明了

$$hc\equiv\frac{3}{4}B_{e,\chi_e}B_{2e,\chi_e^2}\qquad(\bmod p),$$

其中$p\in\mathbf{Z}$为任意素数，$3\neq p|f$，常数$c=(x^3-27)/(fx^3)-y\bar{y}/x^2$。特别，当$f=p$为素数时，$hc\equiv\frac{3}{4}B_eB_{2e}(\bmod p)$，这里$B_e(B_{e,\chi})$为（广义）Bernoulli数。对$p\nmid f$也得到类似的公式。

关键词： 数域，三次域，类数。

设K为三次循环数域．本文得到其理想类数$h(K)$的同余公式．关于二次域的类似公式由Kiselev（1948），Ankeny—Artin—Chowla[1]（1952），及陆洪文[2]（1983）等系统给出．作者曾就一般四次循环数域给出十个类数同余公式[4]．对于三次循环数域K，冯克勤[3]（1982）曾就导子为素数情形给出了$h(K)$的一个同余公式．本文研究一般情形．

1 主要结果叙述

设三次循环数域K的导子为f，特征群为$\langle\chi\rangle$，Galois群为$\langle\sigma\rangle$．由[5]知有基本单位

$$E=(x+y\tau+\bar{y}\bar{\tau})/3\tag{1}$$

使$\langle-1,E,E^\sigma\rangle$为$K$的全单位群，且$N_{K/Q}(E)=1$，其中$x$为有理整数，$y$为$Q(\sqrt{-3})$中整数，$\bar{a}$表示$a$的复共轭，而$\tau$为Gauss和：

1986年8月19日收到．

* 中国科学院科学基金资助的课题．

$$\tau = \sum_{a \bmod f} \chi(a)\zeta^{a} \tag{2}$$

ζ 为 f 次本原单位根．再记 $\omega=\omega_p$ 为 Teichmüller 模 p 特征（即满足 $\omega_p(a)\equiv a \bmod p$，当$p\nmid a$）．记 $\chi_n=\chi\omega_p^{-n}$．

定理 1 设素数 $p|f$，$p\neq 3$．记 $p=3e+1$．则

$$h(K)\cdot C \equiv \frac{3}{4}B_{e,\chi_e}B_{2e,\chi_e^2} \pmod p \tag{3}$$

其中

$$C=\frac{x^3-27}{fx^3}-\frac{y\bar{y}}{x^2} \tag{4}$$

为 p—整数，$B_{n,\psi}$ 为广义 Bernoulli 数：

$$\sum_{a=1}^{m}\frac{\psi(a)te^{at}}{e^{mt}-1}=\sum_{n=0}^{\infty}B_{n,\psi}t^n/n!（m是\psi的导子）.$$

注意 $\chi_e=\chi\omega^{-e}$ 的导子为 f/p（可取χ的 p—分量为 ω^e，否则以 $\bar{\chi}=\chi^2$ 代 χ）．

系 1 若K的导子 $f=p$ 为素数，记 $p=3e+1$，则

$$h(K)\cdot C\equiv\frac{3}{4}B_eB_{2e} \pmod p, \tag{5}$$

其中C如（4）式，B_n 为 Bernoulli 数：

$$t/(e^t-1)=\sum_{n=0}^{\infty}B_nt^n/n!$$

注意此时有 $h(K)<p$，故（5）式完全决定 $h(K)$．

定理 2 设素数 $p\nmid f$，$p\equiv1 \pmod 3$，记 $p=3e+1$ 则

$$h(K)\cdot 4(1-\chi(p)/p)(1-\bar{\chi}(p)/p)R_p/f\equiv\frac{9}{2}B_{e,\chi_e}B_{2e,\chi_e^2}\equiv 9B_{e,\chi_e}B_{e,\chi'_e} \pmod p \tag{6}$$

其中 $\chi'_e=\bar{\chi}\omega^{-e}$，而

$$R_p=(\log_pE)^2+\log_pE\log_pE^{\sigma}+(\log_pE^{\sigma})^2, \tag{7}$$

$\log_p$ 为 p—adic 对数

注记 1 令

$$\eta_0=T_{r\,Q(\zeta)/K}(\zeta)=\sum_{\substack{\chi(a)=1\\ a \bmod f}}\zeta^a \tag{8}$$

$\eta_i=\eta_0^{\sigma^i}$．则 η_0,η_1,η_2 为 K/Q 的整基，且 $K=Q(\eta_0)$．于是（1）式中的E又可表示为

$$E=r\eta_0+s\eta_1+t\eta_2,\qquad r,s,t\in Z \tag{9}$$

则（4）式中的C可表示为

$$C=\frac{1}{f}\left(1-\frac{G27}{(r+s+t)^3}\right)+\frac{3(rs+rt+st)}{(r+s+t)^2}-1 \tag{10}$$

其中 $G=0$（当 $3|f$）或 $(-1)^g$（当 $3\nmid f$），g 为 f 的素因子个数．

注记 2 系 1 用（10）式的 C 即为冯克勤[3]中的结果（$f=p$ 为素数，$G=-1$）.

2 定理及系的证明

为了证明上述结果，先回忆 K 的结构．设

$$\chi=\chi_{p_1}\chi_{p_2}\cdots\chi_{p_g} \tag{11}$$

χ_{p_i} 的导子为素数幂 p_i。由于 χ_{p_i} 是三次的，显然 $p_i\equiv 1 \pmod 3$ 为素数或 $p_i=9$. 故 χ 的导子为

$$f=\begin{cases} p_1\cdots\cdots p_g, & \text{当} 3\nmid f \\ 9p_2\cdots p_g, & \text{当} 3\mid f \end{cases} \qquad p_i\equiv 1 \pmod 3 \tag{12}$$

导子为 p_i 的三次特征有两个，即 χ_{π_i} 和 $\chi_{\bar{\pi}_i}$，这里

$$\chi_{\pi_i}(a)\equiv a^{(p_i-1)/3} \pmod{\pi_i} \tag{13}$$

$p_i=\pi_i\bar{\pi}_i$ 是 $p_i\neq 9$ 在 $Q(\sqrt{-3})$ 中的素分解（$1\leqslant i\leqslant g$），π_i 由 $\pi_i\equiv 2 \pmod 3$ 区别于其相伴元．导子为 9 的三次特征也有两个．故导子为 f 的 χ 共 2^g 种可能，导子为 f 的域 K 共 2^{g-1} 个。依 $\chi_{p_i}=\chi_{\pi_i}$ 或 $\chi_{\bar{\pi}_i}$，记 $\pi_i^*=\pi_i$ 或 $\bar{\pi}_i$（当 $p_i\neq 9$），令

$$\varphi=\begin{cases} \pi_1^*\cdots\cdots\pi_g^* & \text{当} 3\nmid f \\ 3\rho\pi_2^*\cdots\pi_g^* & \text{当} 3\mid f \end{cases} \tag{14}$$

这里 $\rho=(-1+\sqrt{-3})/2$. 则

$$\varphi\bar{\varphi}=f \tag{15}$$

而 Gauss 和 τ 满足[5]：$\tau^3=f\varphi$，$\tau\bar{\tau}=f$. 再由 Hasse 的导子—判别式公式易知 K 的判别式 $d=f^2$.

再回忆 p—adic L—函数[6]．对任意特征 χ 和奇素数 p，有 p—adic L—函数 $L_p(s,\chi)$ 满足

$$L_p(1-n,\chi)=-(1-\chi_n(p)p^{n-1})n^{-1}B_{n,\chi_n} \qquad (1\leqslant n\in \mathbb{Z})$$

当 $\chi\neq 1$，$p^2\nmid f_\chi$（χ 的导子）时，对任意 $m,n\in\mathbb{Z}$ 有

$$L_p(m,\chi)\equiv L_p(n,\chi) \pmod p,$$

且双方皆 p—整数．而对任意全实 N 次 Abel 数域 K，有类数公式

$$\frac{2^{N-1}h(K)R_p}{\sqrt{d}}=\prod_{\chi\neq 1}A(\chi)L_p(1,\chi),$$

$$A(\chi)=(1-\chi(p)/p)^{-1},$$

其中 χ 过 K 的特征群；R_p,d 为 K 的 p—adic 调整子和判别式；定义 $R_p,\sqrt{d}$ 的行列式中按 $R/\sqrt{d}$ 在 Archimedes 赋值下取正值选序．

上述公式应用于三次循环域 K，记 $A=A(\chi)$，对 $2\leqslant n\in\mathbb{Z}$ 有

$$\begin{aligned} 4hR_p/f=A\bar{A}L_p(1,\chi)L_p(1,\bar{\chi})&\equiv A\bar{A}L_p(1-n,\chi)L_p(1-n,\bar{\chi}) \\ &\equiv A\bar{A}n^{-2}B_{n,\chi_n}B_{n,\chi_n'} \pmod p \end{aligned} \tag{16}$$

$$4hR_p/f\equiv A\bar{A}L_p(1-n,\chi)L_p(1-2n,\bar{\chi})\equiv\frac{1}{2}A\bar{A}n^{-2}B_{n,\chi_n}B_{2n,\chi_n^2} \pmod p \tag{17}$$

设 $p\nmid f$，$p\equiv 1(\mathrm{mod}3)$，$p=3e+1$，则有

$$4hR_p/f\equiv 9A\bar{A}B_{e,\chi_e}B_{e,\chi'_e}\equiv\frac{9}{2}A\bar{A}B_{e,\chi_e}B_{2e,\chi_e^2}\quad(\mathrm{mod}p)\tag{18}$$

再设 $p|f$，$p=3e+1$，于是 $\chi(p)=0$，$A=1$．故有

$$4hR_p/f\equiv\frac{9}{2}B_{e,\chi_e}B_{2e,\chi_e^2}\quad(\mathrm{mod}p)\tag{19}$$

剩下要计算 R_p．由范 $N(E)=1$ 知

$$R_p=\pm R_p(E,E^\sigma)=(\log_pE)^2+\log_pE\log_pE^\sigma+(\log_pE^\sigma)^2\tag{20}$$

现设 $3\neq p|f$，$(p)^{1/3}$ 为 p 在K中的素理想因子．显然 $\tau\equiv 0\ (\mathrm{mod}(p)^{1/3})$，从而知在表达式 $E=(x+y\tau+\bar{y}\bar{\tau})/3$ 中有 $(x,p)=1$．令 $z=y\tau/x$，由 $\tau^3=f\varphi$，$\tau\bar{\tau}=f$ 知

$$\log_pE=\log_p(1+z+\bar{z})\equiv z+\bar{z}-\frac{1}{2}(z+\bar{z})^2\equiv z+\bar{z}-\frac{1}{2}(z^2+\bar{z}^2)\quad(\mathrm{mod}p)$$

$$(\log_pE)^2\equiv z^2+\bar{z}^2+2z\bar{z}-z^3-\bar{z}^3\quad(\mathrm{mod}(p)^{4/3})$$

注意到 $E^\sigma=(x+\rho y\tau+\bar{\rho}\bar{y}\bar{\tau})/3$，由（20）即可算得

$$R_p\equiv 3z\bar{z}-\frac{3}{2}(z^3+\bar{z}^3)\quad(\mathrm{mod}(p)^{4/3})\tag{21}$$

由$N(E)=1$有

$$x^3-3fxy\bar{y}+f(\varphi y^3+\bar{\varphi}\bar{y}^3)=27\tag{22}$$

于是知

$$R_p\equiv\frac{3}{2}f\left(\frac{x^3-27}{fx^3}-\frac{y\bar{y}}{x^2}\right)\quad(\mathrm{mod}(p)^{4/3})\tag{23}$$

由于 $f|x^3-27$，故 R_p/f 是 p—整数．

（23）式与（19）式结合，即知（3）式对 $\mathrm{mod}(p)^{1/3}$ 成立．由于（3）式双方均为 $Q(\sqrt{-3})$ 中元素，p 不在 $Q(\sqrt{-3})$分歧，故（3）式对 mod$p$ 成立．同样得定理 2．系1 由 $B_{e,1}=B_e$ 即得

现在证明注记 1．把（2）式中 Gauss 和按 $\chi(u)=1,\rho,\rho^2$ 分三部分求和，则得

$$\eta_0+\eta_1+\eta_2=T_{r_{Q(\zeta)/Q}}(\zeta)=G,$$

$$\eta_0+\rho\eta_1+\rho^2\eta_2=\tau,$$

$$\eta_0+\rho^2\eta_1+\rho\eta_2=\bar{\tau}.$$

于是知

$$\eta_i=(G+\rho^{2i}\tau+\rho^i\bar{\tau})/3\qquad(i=0,1,2)\tag{24}$$

由（1）、（9）式知

$$\begin{cases}x=G(r+s+t)\\ y=r+s\rho^2+t\rho\end{cases}\tag{25}$$

代入（4）式即得（10）式．

参　考　文　献

［1］Ankeny, N., Artin, E., and Chowla, S., The class number of real quadr-

atic number fields, *Ann. of Math.* 56 (1952), No. 2, 479-493.
[2] Lu Hong-Wen, Congruences for the class number of quadratic fields, *Abh. Math. Sem. Univ.* Hamburg, 47 (1983), 254-258.
[3] 冯克勤，三次循环域上的 Ankeny-Artin-Chowla 公式，中国科学技术大学学报，12 (1982), No. 1, 20-27.
[4] 张贤科，一般四次循环域的类数的同余公式．科学通报（将发表）
[5] Hasse, H., Arithmetische Bestimmung von Grundeinheit und Klassenzahl in zyklischen kubischen und biquadratiscen Zahlkörpern, Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin. Math. -Nat. Kl. 1948, No. 2, 1-95.
[6] Washington, L. C., Introduction to Cyclotomic Fields, Springer-Verlag, New York/Berlin, 1982.

Congruences of Class Number of General Cyclic Cubic Number Field

Zhang Xianke

(*Department of Mathematics*)

Let K be any cyclic cubic extension of the rationals Q. Let h, f, $\langle\chi\rangle$ be its ideal class numbr, conductor, and character group. There exists $E=(x+y\tau+\bar{y}\bar{\tau})/3$, $x\in Z$, $y\in Q(\sqrt{-3})$, such that E and its conjugate and -1 generate the unit group of K, where $\tau=\sum\chi(a)\exp(2\pi i/f)^a$ is Gauss sum. Let ω be the Teichmüller character mod p, $\chi_n=\chi\omega^{-n}$, $e=(p-1)/3$. We show that

$$hC\equiv\frac{3}{4}B_{e,\chi_e}B_{2e,\chi_e^2}\pmod{p}$$

where $p\in Z$ is any prime, $3\neq p|f$, and constant $C=(x^3-27)/(fx^3)-y\bar{y}/x^2$. In particular, if $f=p$ is a prime, then $hC\equiv\frac{3}{4}B_eB_{2e}\pmod{p}$, where $B_e(B_{e,\chi})$ denotes (generalized) Bernoulli number. For $p\nmid f$, similar congruence is obtained.

Key words: Number field, cubic field, class number

第17卷 第2期　中国科学技术大学学报　Vol. 17, No. 2
1987年6月　JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY　Jun. 1987

消除宇宙真空畴壁的一个可能的模型

高怡泓　莫厚俊

（基础物理中心）

摘　　要

通过对共形平直时空中具有分立对称性规范群自发破缺机制的分析，指出宇宙学相变之后尽管可以有宇宙弦和磁单极子解，但不存在Kink解，这样消除了目前宇宙中不应出现的破坏3°K背景辐射各向同性的真空区域结构和真空畴壁。

关键词：宇宙学，宇宙学相变

宇宙学相变可用有限温度的Higgs场描述。相变后当温度远低于Ginzberg温度时，可采用零温度的Higgs场。若Higgs简并真空M不连通（$\pi_0(M)>1$），则相变时伴有分立对称性（如CP等）自发破缺，并存在Kink解[1]。这时相变后的宇宙将出现真空区域结构和真空畴壁，不连通的真空区域由能量密度极大的墙状物质(Kink)隔开，这种"Kink墙"会破坏目前观测到的微波背景的均匀各向同性[2]，理论上必须将它从宇宙中除去。

1　大统一框架中消除真空畴壁的困难

因为真空畴壁的出现与宇宙学的观测矛盾，人们作过各种努力在理论上消除它。归结起来，解决的方案有如下三种：

a。宇宙根本没有发生过宇宙学相变[2]。因为没有适当的自发破缺机制，当然就没有Kink解。

b。尽管存在着宇宙学相变，但相变后简并真空M是连通的（$\pi_0(M)=1$），仅有连续对称性自发破缺，而没有分立对称性自发破缺[2]。由于Kink解的渐近真空流形不同伦于宇宙真空流形M，故没有稳定的Kink解存在。

c。宇宙学相变之后可以有分立对称性的自发破缺，但Kink墙必须在Linde的时空泡之外[3]，这样宇宙的可观测部分不受Kink墙存在的影响。

虽然这些方案都排除了宇宙的可观测部分出现Kink墙的可能性，但它们自身的可靠性并未得到证明。关于这一点，我们将作一些扼要的分析。

1985年11月18日收到。

首先，如果采用方案 a，按照 Linde 的讨论[2]，则要求目前宇宙的轻子数不低于光子数并远远超过重子数，即 $n_l \gtrsim n_B \cdot 10^9$，无论在观测上还是在理论上都没有表明为什么会是这样。

其次，如果采用方案 b，则C、P、T 和CP等的破坏不可能由自发破缺引起．但唯一能够合理地解释目前宇宙重子数不对称的大统一宇宙学要求在宇宙的极早期 ($T \sim 10^{15}$GeV) CP 已经破坏[4]．于是 CP 破坏仅有的两种可能的方式是所谓的强 CP 破坏和动力学 CP 破坏，强 CP 破坏意味着基本理论中一开始就没有 C、P、T 的不变性，而强相互作用和电磁相互作用中C、P、T 的守恒只好借助于费米子左、右手征态偶然所提供的颜色和电荷的规范子群的同构表示．已经很清楚，重正化手续与手征对称性的保持两者之间难以调和[5]．例如在强相互作用的拉氏量中可以引进破坏 CP 及 P 的散度项，在重正化过程中，三角反常使之有限[6]．消除这个破坏 CP 的附加项则需重选适当的 Higgs 系统，这又导致了所谓 Pecei-Wilczek 轴子 (axion) 的存在，但这已被实验否定．此外，轴子理论本身就有导致真空畴壁的问题[7]．如果 CP 是动力学破坏的，则在树图近似下 CP 应当是守恒的．问题在于如果 CP 的破坏只是由辐射修正引入，那么得到的 CP 破坏程度可能会过小[8]，不足以解释目前观测到的宇宙熵与重子数的比值．

最后，如果采用方案 c，则会引起粒子物理和宇宙初始条件这两方面不自然的微调 (Fine-Tunnig)[9]，而且宇宙的原初扰动谱也有问题．

基于上述讨论，我们有必要研究排除 Kink 墙的其它可能的途径——它不排除宇宙学相变时分立对称性的自发破缺，但消除 Kink 墙的存在．

一种特别简单的想法是考虑带电的 Kink 墙，它存在于宇宙的早期，但在运动中很快地辐射掉，这样就必须考虑复 Higgs 场，破缺之后的真空态 $\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2$ 构成流形 C^1，它是连通的而且 $\pi_0(C^1) = 1$，由此证明了 Kink 墙是不带电的．看来，在目前的大统一框架中很难找到这样一个机制，既使得分立对称性自发破缺，又能够消除 Kink 解．由于 Kink 物质不带（电）荷，它与其它物质的相互作用通常只能是引力．因此，为了在宇宙中消除 Kink 墙，我们必须以适当的方式计及引力．

2 共形平直时空中分立对称性规范群的破缺和 Kink 解的消除

我们所考虑的宇宙学相变时标 ($t \sim 10^{-37}$ 秒) 远大于 Planck 时标 ($t_p \sim 10^{-44}$秒)，引力的量子效应可以忽略．同时在微观尺度上宇宙中的引力作用远弱于其它相互作用，局部来说它对宇宙学相变过程确实没有什么影响．但和其它相互作用不同，引力是不能被屏蔽的长程力，它能够加强整个宇宙空间各个部分之间的关联，并使得宇宙在大尺度上显现非平凡的几何性质．宇宙中引力的这些特点会影响宇宙真空的渐近性质，从而会以某种方式影响宇宙学相变、限制真空区域结构和选择 CP 破坏的方式．

现在我们来研究考虑了宇宙引力背景的相变机制，代替通常的 $\lambda\phi^4$ 场论，我们写出弯曲时空中共形不变的 Higgs 场的拉氏量

$$L = \frac{1}{2}\sqrt{-g}\left\{ g^{\mu\nu}\phi_{,\mu}\phi_{,\nu} - \frac{1}{6}R\phi^2 - \frac{1}{2}\lambda\phi^4 \right\} \tag{1}$$

其中R是曲率标量．相应的场方程是

$$\Box\phi + \frac{1}{6}R\phi + \lambda\phi^3 = 0 \tag{2}$$

$$R_{\mu\nu} - \frac{1}{2}g_{\mu\nu}R + \Lambda g_{\mu\nu} = -8\pi G\langle T_{\mu\nu}\rangle \tag{3}$$

式中 $\Box = g^{\mu\nu}\nabla_\mu\nabla_\nu$，$\nabla_\mu$ 是协变导数，$\Lambda g_{\mu\nu}$ 是宇宙学常数项，$\langle T_{\mu\nu}\rangle$是 Higgs 场的能量—动量张量

$$\mathrm{T}_{\mu\nu} = \frac{2}{\sqrt{-g}}\frac{\delta s}{\delta g_{\mu\nu}} = \phi_{,\mu}\phi_{,\nu} - \frac{1}{2}g_{\mu\nu}\phi_{,\alpha}\phi^{,\alpha} + \frac{1}{4}g_{\mu\nu}\lambda\phi^4$$

$$-\frac{1}{6}(\nabla_\mu\nabla_\nu - g_{\mu\nu}\Box)\phi^2 - \frac{1}{6}\phi^2\left(R_{\mu\nu} - \frac{1}{2}g_{\mu\nu}R\right) \tag{4}$$

的真空期望值．当ϕ场取经典场近似时，容易证明相应的能量—动量张量是零迹的．但对于量子场 ϕ，相应的$\langle \mathrm{T}_{\mu\nu}\rangle$则要出现迹反常[10]．在单圈近似下的计算结果为

$$\langle T_{\mu\nu}\rangle \sim \frac{1}{2880\pi^2}\Big\{R^\alpha{}_\mu R_{\nu\alpha} - RR_{\mu\nu} - \frac{1}{2}g_{\mu\nu}R^{\alpha\beta}R_{\alpha\beta}$$

$$+\frac{1}{3}g_{\mu\nu}R^2 - \frac{1}{3}R_{;\mu;\nu} + \frac{1}{3}g_{\mu\nu}\Box R\Big\} \tag{5}$$

设 $T = \langle T^\mu{}_\mu\rangle$，缩并（3）中的 μ、ν 指标得

$$R = 4\Lambda + 8\pi GT \tag{6}$$

在最初步的讨论中，我们对ϕ 场采用树图近似．考虑到目前对称性较高的宇宙模型的时空（如 FRW 度规所描述的时空和 De Sitter 时空）都是共形平直的[10]，我们将局限于共形平直的时空中研究 Higgs 场．作共形变换

$$g_{\mu\nu}(x) \to \bar{g}_{\mu\nu}(x) = \Omega^2(x)g_{\mu\nu}(x) = \eta_{\mu\nu} \tag{7}$$

则场方程（2）变成

$$\bar{\Box}\bar{\phi} + \frac{1}{6}\bar{R}\bar{\phi} + \lambda\bar{\phi}^3 = 0 \tag{8}$$

其中

$$\bar{\phi}(x) = \Omega^{-1}(x)\phi(x) \tag{9}$$

$$\bar{\Box} = \eta^{\mu\nu}\partial_\mu\alpha_\nu = \partial_t^2 - \nabla^2 \tag{10}$$

$$\bar{R} = \Omega^{-2}R + 6\Omega^{-3}g^{\mu\nu}\Omega_{;\mu\nu} = 0 \tag{11}$$

方程（8）简化成

$$(\partial_t^2 - \nabla^2)\bar{\phi} + \lambda\bar{\phi}^3 = 0 \tag{12}$$

方程（12）的一个显著特点是不出现“差一个符号的质量项”（$-\mu^2\bar{\phi}^2$），因此在作了共形变换之后相应的真空态是非简并的，所以（12）式不存在拓扑性孤粒子解，特别是不存在 Kink 解．但我们在构造模型时已经假定宇宙学相变之后分立对称性发生破缺，因 $\phi(x) = \Omega(x)\bar{\phi}(x)$，所以真空的简并性只能由“简并因子” $\Omega(x)$提供．

$\Omega(x)$提供真空简并的可能性是在于它满足一个二阶微分方程（11），在树图近似下它可以写成

$$\partial_\mu[\sqrt{-g}\partial^\mu \Omega]+\frac{2}{3}\Lambda\sqrt{-g}\Omega=0 \tag{13}$$

方程（13）的两个线性独立的解 $\Omega_1(x)$和$\Omega_2(x)$恰好对应着真空流形 M 的两个不连通 的 流形M_1和M_2.很清楚，上述两个子流形 M_1 和 M_2 分别可以包含不止一个真空态，但在每一个子流形中任一真空态都可以用连续变位的方式变换到其它的真空态上去（因而这两个子流形都是连通的）．这一事实意味着 ϕ 场可以具有多个分量，它们用来描述内部的连续 对 称 性．应该指出，方程（13）是非线性的，这是因为其中出现的度规 $g^{\mu\nu}(x)$由物质 场 ϕ 确 定，而后者与 $\Omega(x)$有关．因此不能指望在（13）式的解空间中采用伦移的方法

$$\Omega_t(x)=(1-t)\Omega_1(x)+t\Omega_2(x) \qquad (0\leqslant t\leqslant 1)$$

将其中一个解$\Omega_1(x)$连续变位到另一个解$\Omega_2(x)$．这表明真空流形M确实是不连通的，它的两叶连通分支是 M_1 和 M_2．

通过上述对简并因子$\Omega(x)$的分析，就易于理解为什么在宇宙中不出现Kink 墙了．忽略了量子隧道效应后，我们总是选择 $\phi_1(x)=\Omega_1(x)\overline{\varphi}(x)$或 $\phi_2(x)=\Omega_2(x)\overline{\varphi}(x)$中的 一个作为宇宙中的 Higgs 场．例如取定 $\phi_1(x)=\Omega_1(x)\overline{\varphi}(x)$作为宇宙场之后，它所有的真 空 态构成流形 M_1，由于它是连通的，于是这些真空态在宇宙的空间中以连续的方式分布：从空间分布来看，宇宙中不出现真空畴壁及相应的区域结构．换句话说，尽管场方程（2）的真空解流形M是不连通的(因而可以有 CP 等分立对称性的自发破缺)，但真正进入宇宙的那些真空态仅仅构成M的一个连通子流形 M_1 或者 M_2．如果计及量子隧道效应，那么整个 宇 宙 以一定的几率振幅分别处于态 $\phi_1(x)$ 和态 $\phi_2(x)$，但这并不意味着宇宙间空的某些地 方 处 于 $\phi_1(x)$态，另一些地方处于 $\phi_2(x)$态，同样不会出现真空畴壁和区域结构．所以，我们这个模型尽管简单，却比较自然地排除了宇宙中 Kink 墙存在的可能性．

3　共形平直时空对 ϕ 场渐近真空的制约

我们曾经指出宇宙中的引力相互作用会影响宇宙真空的渐近行为，这一节将通过对这一事实的简单分析，来进一步论证通常的宇宙学模型中 Kink 解是不存在的．

论证的基本方法是反证法．假设在共形平直的时空中场方程（2）存在着Kink 解，看看会导致什么样的矛盾．如果 $\phi(x)$是一个一维的静态 Kink 解，那么它必须是渐近 简 并 真空的，即下列极限存在：

$$\lim_{x\to+\infty}\phi(x)=+\sigma,\quad \lim_{x\to-\infty}\phi(x)=-\sigma,\quad \sigma\neq 0 \tag{14}$$

因 $\phi(x)=\Omega(x)\overline{\varphi}(x)$，$\overline{\varphi}(x)$是满足（12）式的一维静态解，故

$$\frac{d^2}{dx^2}\overline{\varphi}(x)=\lambda\overline{\varphi}(x). \tag{15}$$

显然（12）式是Lorentz 不变的，我们总可以由（15）式求出（12）式的一个 一 维 静态解 $\overline{\varphi}(x)$，经 Lorentz 变换得到（12）式的一个依赖于时间的普遍解．求解（15）式 得

$$\overline{\varphi}(x)=\sqrt{\frac{2}{\lambda}}\frac{1}{x-x_0} \tag{16}$$

其中 x_0 是积分常数．回到物理时空中的场，

$$\phi(x)=\sqrt{\frac{2}{\lambda}}\,\frac{\Omega(x)}{x-x_0} \tag{17}$$

这里$\Omega(x)$满足方程（13）．按假定，$x\to\pm\infty$时$\phi(x)$场的极限（14）存在，故可用罗彼塔法则对（17）式求极限得（注意当$x\to\infty$时$\Omega(x)$与x同阶）

$$\lim_{x\to\infty}\phi(x)=\sqrt{\frac{2}{\lambda}}\,\Omega'(x) \tag{18}$$

其中$\Omega'(x)=\frac{d}{dx}\Omega(x)$。对照（14）、（18）两式，我们有

$$\lim_{x\to\pm\infty}\Omega'(x)=\pm\sqrt{\frac{\lambda}{2}}\sigma\neq 0 \tag{19}$$

因此当$|x|\to\infty$时，$\Omega(x)\sim\sqrt{\frac{\lambda}{2}}\sigma|x|$．设 $r\sim|x|$是空间的距离，则（19）及（7）式给出当r很大时

$$g_{\mu\nu}(x)\sim\frac{1}{r^2}\eta_{\mu\nu} \tag{20}$$

（20）式即ϕ场简并真空的出现对共形平直时空的限制．因此共形平直的度规形式与ϕ场的真空渐近行为是互相制约的．

通过分析（12）式的静态球对称解，也能够得到与(20)式完全一致的结果．事实上，当$r\to\infty$时，$\nabla^2\bar{\varphi}\sim r^{-2}\bar{\varphi}$，故（12）式的渐近式为$r^{-2}\bar{\varphi}\sim\lambda\bar{\varphi}^3$，即$\bar{\varphi}(r)\sim\sqrt{\frac{1}{\lambda}}\frac{1}{r}$.于是$\phi(r)\sim\sqrt{\frac{1}{\lambda}}\frac{\Omega(r)}{r}$趋于非零的真空态$\sigma$，这样$\Omega(r)\sim\sqrt{\lambda}\sigma r$。再由（7）式立即推出（20）式。

（20）式是共形平直时空中ϕ场存在Kink解的一个必要条件．这个条件是如此之强，以致不能在目前流行的各种宇宙模型中得到满足．因为我们不能期望宇宙的时空具有这样的几何性质，在远离我们的地方它的所有时间间隔和空间间隔全都以$1/r^2$的方式趋于零，特别是选择与我们这些观测者相联系的坐标系，例如共动坐标系．因此，在诸如FRW或de Sitter宇宙中，至少在共动坐标系里我们观测不到Kink墙的存在，从而没有真空畴壁和相应的真空区域结构。

4 讨论

前文的分析清楚地表明，宇宙的整体几何很强地限制了宇宙的真空区域结构，引力的计入明显地加强了宇宙各部分真空之间的关联，使它们达成某种“默契”，即要么都落在子流形M_1中，要么都落在子流形M_2中，而场论中M_1和M_2中的真空态本来是简并的。在以往的文献里，引力在宇宙学相变过程中的这一重要特点未曾受到注意。

将我们的模型和Linde的模型[3]相比较是有趣的，两者都排除了可观测的宇宙中出现

Kink 墙的可能性，宇宙的真空构成的流形都具有连通的拓扑结构，CP 都可以自发地破坏。但Linde 的模型要求宇宙整体作为一个时空泡处于某个均匀的单相，其真空流形同伦等价于一个点(即可缩的空间)，不存在任何拓扑性孤粒子。而在我们的模型中，虽然宇宙的真空流形 M_1 或 M_2 的零阶同伦群是平凡的（$\pi_0(M_1)=\pi_0(M_2)=1$），但其基不群或高阶同伦群未必平凡，即允许宇宙弦和磁单极子等拓扑性孤粒子的存在。这样，宇宙不致于过份地均匀各向同性以至不能提供生成星系的原初谱。但在我们的模型中，磁单极子过多仍然是一个问题。因此在本文的基础上进一步考虑适当的爆胀（Inflation）机制[3]是值得尝试的。此外，与 Linde 模型相异之处是我们的模型允许宇宙的可观测部分具有多连通的拓扑结构，这在宇宙学观测及高维时空的宇宙学紧化理论中都是十分感兴趣的。

我们的模型支持了这样一种质朴的观点：物理学的基本定律应当是对称的，故 CP 等破坏应当是由对称性自发破缺引起的,这种破缺过程很可能就是宇宙学相变。因为CP变换群同构于二阶循环群 Z_2，所以 M_1 中的真空态的 CP 镜象必然在 M_2 中，反之 M_2 中的真空态的 CP 镜象又必须回到 M_1 中。注意到在宇宙学相变之后，宇宙的真空流形只能在 M_1 或 M_2 中选择一个，所以宇宙的真空态 CP 的镜象不再是宇宙的真空态（尽管它是场论中的真空），它不会出现在目前宇宙的某个区域内。因此我们的模型给出了如下的推论：反物质主导的区域在宇宙中并不存在。这个推论目前已经得到了很强的观测证据[11]的支持。

参 考 文 献

[1] Skyrme, T., *Nucl. Phys.*, 31(1962), 276.

[2] Linde, A. D.,*Rep. Prog. Phys.*, 42(1979), 389.

[3] Linde, A. D., *Phys. Lett.*, 108B (1982), 398., *Rep. Prog. Phys.*, 47 (1984), 925.

[4] Weinberg, S., *Phys. Rev. Lett.*, 42(1979), 850.

[5] Itzykson, C. and Zuber, J. B., Quantum field theory, McGraw-Hill. 1980.

[6] 't Heoft, G., *Phys. Rev. Lett.*, 37(1976), 8; *Phys. Rev.*, D14(1976), 3422.

[7] Weinberg, S., *Phys. Rev, Lett.*, 40(1978), 223.

[8] Kim, J. E., *Phys. Rev. Lett.*, 43(1979), 103.

[9] Brandenberger, R. H., *Rev. Mod. Phys.*, 57(1985), 1.

[10] Birrell, N. D. and Davies, P. C., Quantum fields in curved spacetim Cambridge University Press, 1982.

[11] Steigman, G., *Ann. Rev. Astron. Astrophys.*, 14(1976), 339.

A Possible model for Exclusion of Cosmic Vacuum Domain Wall

Gao Yihong   Mo Houjun

(Center of Fundamental Physics)

The spontenous symmetry breaking of gauge group with discrete symmetry is analysed in conformally flat spacetime. It is pointed out that while solutions with cosmic string and monopole can exist after cosmological phase transition, kink solution does not exist. Then the vacumm domhin structure and vacumm domain wall that can give rise to the unwanted violatin of isotropy in 3K background radiation can be excluded.

Key words: cosmology, cosmological transition.

第17卷第2期
1987年6月
中国科学技术大学学报
JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
Vol.17 No.2
Jun. 1987

碱金属原子和OH三级反应速率常数研究

陈从香

（近代化学系）

摘　　要

本文利用简化的单分子反应速率理论计算了低压下碱金属原子Na、K、Rb、Cs与OH自由基反应（$A+OH+M \rightarrow AOH+M$）的三级速率常数（200—2000K），并给出了该速率常数与温度关系的简化表达式。

关键词： 动力学，碱金属原子，OH自由基，单分子反应。

引言

含碱金属原子的添加物防止火焰扩展的能力，久已被人们发现。来自流星的碱金属原子在地球上空90公里附近形成了一个由这些原子以及它们的化合物组成的带。这些原子及其化合物与大气及火焰中存在的另一些物质之间进行着复杂的化学反应，建立起多种化学平衡。长期以来，对于上述复杂过程中涉及的化学反应速率常数，很少进行直接测定，往往是通过对复杂反应体系的分析推算出来的。

近年来，Jensen等人[1]对富燃料火焰进行了测定分析。认为碱金属原子对火焰的阻燃作用是由于下列反应而达到的，

$$AOH+H \xrightarrow{k_1} A+H_2O \tag{1}$$

$$A+OH+M \xrightarrow{k_2} AOH+M \tag{2}$$

式中，A代表Na和K原子，M代表碰撞的第三体。他们还得出反应的速率常数。其中反应（2）的速率常数为

$$k_2=1.5\times10^{-27}T^{-1} \qquad A=K,$$

和

$$k_2=5\times10^{-27}T^{-1} \qquad A=Na.$$

由于上述数据是由对复杂反应体系的数据拟合得来的，所以误差很大，只能作为数量级的估

1986年6月24日收到。

计. Partrick 等人利用 Tröe 提出的简化单分子反应速率计算公式[2],计算出碱金属原子(包括 Li、Na 和 K) 和 OH 自由基反应的速率常数[3]. 计算中没有与实验数据进行比较，假定在 300K 和 $M = N_2$ 时的弱碰撞系数 β_c 为 0.3。这样算出的结果与 Jensen 等人的结果[1]相差 1—2 个数量级。Husain 等人[4]首次用闪光光解共振荧光方法，在中等温度条件下分别对 Na、K、Rb 和 Cs 等原子与 OH 自由基反应的速率作了系统的直接测定，并利用 Tröe[2]的计算公式，外推到 2000K，与 Jensen 等人的结果进行比较。得到了三级反应速率常数 k_2 与温度的关系式为

$$k_2 = \kappa \cdot T^{-n} \tag{i}$$

式中，T 为绝对温度，κ 和 n 为常数。这个关系式仍嫌过于简单，且计算中个别物理量作为可调参数，物理意义不太明确。

本文利用 Tröe 的公式计算了 AOH 与第三体 He 的强碰撞速率常数 k_0^{sc}，并与文献[4]的实验结果进行比较，得出各实验温度下的弱碰撞系数 β_c。在 200—2000K 范围内（每隔 100K)，对 Na、K、Rb 和 Cs 等原子和 OH 反应的速率常数，进行了较为细致的计算。计算中力求使用的参数物理意义明确。对所研究的体系，将 Tröe 的公式进行进一步的简化近似，给出了反应速率常数与温度关系的较为精确而简洁的表达形式。

1 Tröe 的计算公式的应用

Tröe 在 RRKM 理论基础上提出的一套简化计算单分子化学反应速率公式，目前已被广泛地应用于化学反应动力学研究中。这个方法已被 NASA 和 CODATA 等评论组织用来估算和评价化学反应速率与温度和压力的关系。

对于碱金属原子和 OH 自由基反应体系，可认为存在下列平衡关系

$$A + OH + M \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} AOH + M$$

式中，A 代表碱金属原子，M 代表参与能量交换的第三体。显然，化学平衡常数

$$K_{eq} = k_2/k_{-2}$$

则有

$$k_2 = K_{eq} \cdot k_{-2}$$

式中，k_{-2} 为单分子分解反应速率常数，通常记为 k_0，可用 Tröe 的关系式计算，而 K_{eq} 为平衡常数，可用统计热力学公式算出，其表达式为

$$K_{eq} = \frac{Q_{AOH}}{Q_A \cdot Q_{OH}} \cdot \exp(-E_0'/RT) \tag{ii}$$

式中，$E_0' = -E_0$。

根据 Tröe 的观点[2]，低压下单分子热分解反应速率常数 k_0 可以表达为反应分子（此处为 AOH）与第三体M间的强碰撞速率常数 k_0^{sc} 与弱碰撞系数 β_c 的乘积，即

$$k_0 = \beta_c \cdot k_0^{sc} \tag{iii}$$

按照 RRKM 基本方程的解，Tröe 将强碰撞速率常数简化为如下形式

$$k_0^{sc} = \frac{Z_{LJ} \cdot \rho(E_0) RT \exp(-E_0/RT)}{Q_{vib}} \cdot F_E \cdot F_{anh} \cdot F_{rot,in} \cdot F_{corr} \tag{iv}$$

式中，E_0——反应分子热分解反应阈值能．在化合反应离心位垒不大时，数值等于ΔH_0^0；

Z_{LJ}——反应分子与M之间的Lennard-Jones碰撞频率；

$\rho(E_0)$——反应分子在阈值能E_0处的状态密度；

Q_{vib}——反应分子的振动配分函数；

F_E、F_{anh}、F_{rot}、F_{rotin}——分别为状态密度$\rho(E)$与能量、振动非谐性、分子外部转动、分子内部转动有关而引入的校正因子；

F_{corr}——总校正因子，通常取为1．

上述诸项因子的计算方法，文献[2]中已给出了详细的描述．

由（iii）式等可得A＋OH＋M的反应速率常数为

$$k_2=\beta_c\cdot K_{eq}\cdot k_0^{sc} \tag{v}$$

这样由某一温度下实验测得的k_2值与相应的$K_{eq}\cdot k_0^{sc}$值相比较，就能得到该温度下的弱碰撞系数$\beta_c$$(0<\beta_c<1)$．$\beta_c$与温度$T$的关系满足下式[2]．

$$\frac{\beta_c}{1-\beta_c^{1/2}}=-\frac{\langle\Delta E\rangle}{F_E\cdot RT} \tag{vi}$$

式中，$-\langle\Delta E\rangle$为反应分子与第三体M之间平均每次碰撞的能量转移，与第三体的性质有关．根据Tröe等人的实验研究结果，在本文研究的体系中（M＝He），$\langle\Delta E\rangle$与温度的关系[4]满足：

$$-\langle\Delta E\rangle\propto T^{0.3} \tag{vii}$$

气相中碱金属氢氧化物为直线型分子[5]，具有4个振动自由度．Tröe等[6]认为，在分子分解过程中，可能有小的附加位垒．在简单的键断裂反应中，某些振动自由度消失而转化为自由内转子．Johnston在研究NOCl分子时，也作了类似处理[7]．Husain等人对A＋OH＋He反应速率常数作外推计算时，认为AOH的两个简并弯曲振动转化为受阻内转子，转动位能表达为

$$V(x)=\frac{1}{2}V_0(1-\cos x)$$

式中，V_0取为可调参数，以便在各实验温度下，弱碰撞系数β_c接近于0.1．考虑AOH分子中，OH^-为强偶极子（$\mu_{OH^-}=3.39D$），其重心靠近O原子，本文认为AOH的两个简并的弯曲振动转化为偶极子OH^-绕其重心的受阻内转动，转动位垒V_0由A^+离子和OH^-偶极子相互作用决定[8]，转动位能表达式中的变量x为OH^-偶极子转离平衡位置的角度．由此模型得到的V_0值列于表1．

表1　碱金属氢氧化物受阻内转子位垒

	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
V_0/kJ·mol^{-1}	86.60	49.23	42.63	32.32

计算中使用的其它参数类似于文献[4]，现列于表2．

表 2　计算中用到的其它参数

A	ε_{AOH-He}/k /K	σ_{AOH-He}/Å	E_0/kJ·mol^{-1}	ν_i/cm^{-1}			B_0/cm^{-1}
				ν_1	ν_2	$\nu_3=\nu_4$	
Na	148.7	3.18	330.0	431	3650	337	0.4267
K	138.1	3.325	357.3	408	3610	340	0.27989
Rb	135.8	3.41	347.0	354	3610	310	0.20889
Cs	133.4	3.46	380.0	336	3610	310	0.18479

Tröe 认为[9]，在多数情况下，转动离心位垒可以表达为

$$E(J)-E(J=0)\simeq C_\nu[J(J+1)]^\nu$$

这样文献[2]中计算 F_{rot} 的（7.26）式中的 I^+/I 可以表达为

$$I^+/I\simeq\frac{1}{Q_{vib}}\cdot\frac{\Gamma(1/\nu)}{\nu}\left(\frac{kT}{C_\nu}\right)^{1/\nu}$$

式中，ν 和 C_ν 按 Tröe 在文献[9]中给出的近似方法计算。I 是 AOH 分子平衡构型时的转动惯量，I^+ 是 AOH 分子处于位垒构型时的转动惯量。

应用表 1 和表 2 中的参数，按文献[2]中给出的计算方法，对（iv）式中的各个因子进行分析，不难发现存在如下关系：$\rho(E_0)$ 和 F_{anh} 两项与温度无关；F_E 值在 1.0—1.1 之间，也可近似认为与温度无关。Z_{LJ} 正比于 $T^{1/2}\cdot[\lg(T/6.284)]^{-1}$；$F_{rot}$ 正比于 $(T+B)^{-1}$，其中 B 为正比于 I/I^+ 的常数；$F_{rot,in}$ 正比于 $T^{-r/2}$，r 为内转子数。将 k_0^{sc} 代入（Ⅴ）式计算 k_2 时，Q_{vib} 和 $\exp(-E_0/RT)$ 可以和平衡常数 K_{eq} 中的相应因子约掉，K_{eq} 中的其余各因子则可按统计热力学的一般表达式去算。从（vi）式可以看到，β_c 与温度的关系比较复杂，但在 β_c 变化范围不是很大时，考虑到 $-\langle\Delta E\rangle$ 正比于 $T^{0.3}$，则可近似认为 β_c 正比于 $T^{-0.7}$。将上述各因子与温度的关系代入（Ⅴ）式，可得 k_2 的近似表达形式为

$$k_2=CT^{-n}\left[(T+B)\lg\left(\frac{T}{6.284}\right)\right]^{-1}\ \mathrm{cm^6\cdot molecule^{-2}\cdot s^{-1}} \qquad \text{(viii)}$$

式中，C、n 和 B 为待定常数，可利用不同温度下（Ⅴ）式的计算值，按牛顿方法迭代定出。

2　结果和討论

利用表 1 和表 2 的常数算得文献[4]中各实验温度下的 $K_{eq}\cdot k_0^{sc}$ 值，再将实验测得的 k_2 值除以 $K_{eq}\cdot k_0^{sc}$ 就得到各反应的弱碰撞系数 β_c。现将文献[4]报道的各反应温度 T、实验测得的 k_2 值和本文计算得到的 β_c 值列于表 3。

表 3 A+OH+He 反应速率常数 k_2、温度 T[4] 和 β_c

A	Na	K	Rb	Cs
T/K	653	530	490	481
$k_2/cm^6\cdot mol\cdot s^{-1}$	10.7×10^{-31}	8.8×10^{-31}	8.8×10^{-31}	10.0×10^{-31}
β_c	0.36	0.21	0.17	0.17

然后利用（vi）式和（vii）式计算其它温度下的 β_c(200—2000K)，利用（ii）式和（iv）式计算相应的 $K_{eq}\cdot k_0^{sc}$。这样，利用（v）式就计算出各温度下的 k_2 值。

图 1 给出了 200—2000K 范围内和低压条件下 A+OH+He 三级反应速率常数 k_2^0 的计算结果，并分别标出了文献[4]中各反应速率常数的实际测量值。为了便于比较，还给出了 Jensen 的实验结果[1]和 Partrick 等人的计算结果[3]。此外还和文献[4]给出的 k_2^0 与温度关系式 $k_2^0=K\cdot T^{-n}$ 的计算值作了比较，二者十分相近。此外，本工作计算的弱碰撞系数 β_c，

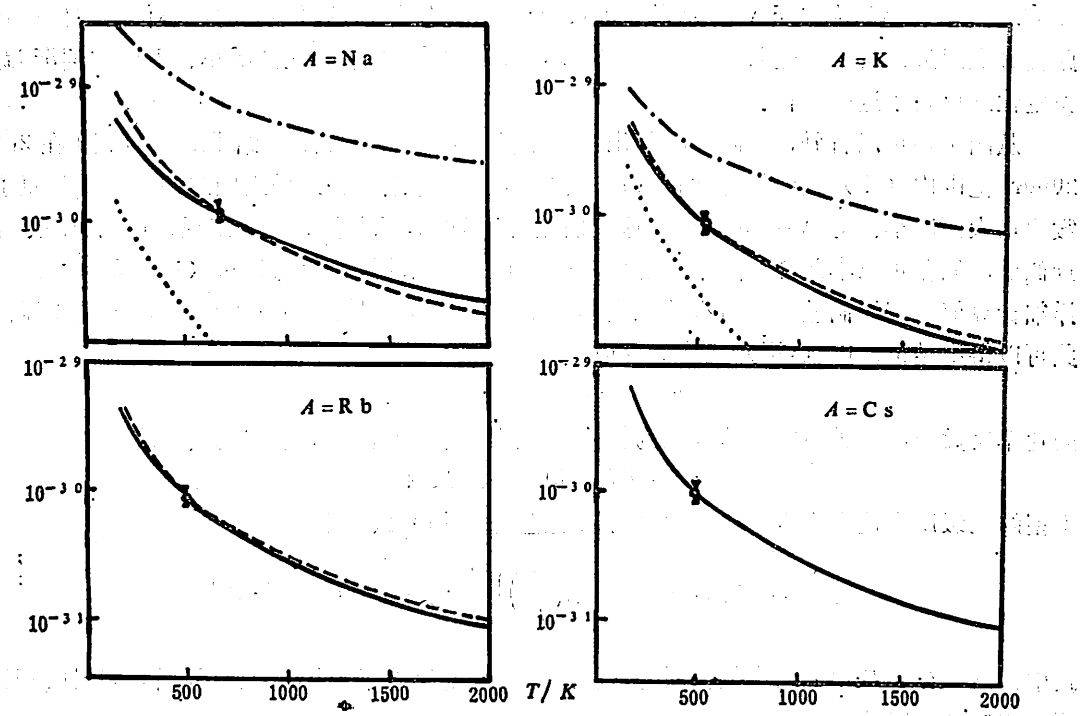


图 1 A+OH+He 三级反应速率常数温度关系

………Φ………：文献[4]结果； —·—：文献[1]结果；

……………：文献[3]结果； ——：本工作。

在 300K 时为 0.22—0.48，与 Tröe 等[2]和 Partrick 等[10]的计算结果相比也是合理的，文献[4]中使 β_c 接近 0.1 是不必要的。可见，利用 Tröe 的公式计算碱金属原子氢氧化物单分子热分解反应速率常数，认为其两个简并的弯曲振动转化为受阻内转动是合适的，具有比较明确的物理意义。

利用图 1 中所示的本文计算结果对（viii）式进行拟合，对不同碱金属原子，得出(viii)式中的 C、n 和 B 等常数，结果列于表 4．

表 4 A＋OH＋He 反应速率常数温度关系式（viii）式参数表

A	C	B	n
Na	2.486×10^{-25}	900	0.666
K	7.45×10^{-26}	247	0.640
Rb	4.812×10^{-26}	187	0.604
Cs	2.45×10^{-26}	50	0.517

如前所述，（viii）式中 $(T+B)^{-1}$ 来自外转动校正因子 F_{rot}；$\left(\lg\frac{T}{6.284}\right)^{-1}$ 来自 Lennard-Jones 碰撞频率 Z_{LJ}．由表 4 不难看出，随着原子序数增加，各参数显示出规律性的变化．从文献［2］中 F_{rot} 计算表达式可以看出，参数 B 与 I/I^+ 成正比．在碱金属原子 A 与 OH 自由基互相接近化合成 A^+OH^- 分子过程中，二者接近到某一距离时，A 和 OH 之间发生电荷转移．这一距离就是 AOH 的离子型位能曲线和共价型位能曲线的交点处 A 和 OH 的距离．根据 Grice 等人的方法[11]，从 Na 到 Cs，随着原子序数增加，其电离势逐渐减小，这二种位能曲线交叉点处 A-OH 键长，依次从 4.5Å 增大到 6.9Å，而 A 和 OH 化合过程中的弱离心位垒的位置就在此交叉点附近．所以，随着 A 的原子序数增加，AOH 的 I/I^+ 逐渐减小．B 值的逐渐减小正定性地反映了这一规律．

从图 1 还可以看到，文献［4］给出的简单关系式（i）的计算结果，显示出在 200—2000K 范围内（i）式结果与通过（iv）和（v）式详细计算结果之间的偏差，随着原子序数的增大而减小．对 A＝Na 来说，这种偏差可达 70%，而对 A＝Cs 来说，能给出很好的近似值，偏差可以小到 2%以下．然而，（viii）式给出的近似值与通过（iv）和（v）式的详细计算值之间的偏差，对所有的碱金属原子（包括 Na、K、Rb 和 Cs），不超过 3%．由此可以得出结论，以（viii）式作为反应

$$A+OH+M\longrightarrow AOH+M$$

的速率常数与温度关系的表达式更为精确．而且，可以预计，对于相当数量的

$$A+BC+M\longrightarrow ABC+M$$

类型的三级反应速率常数与温度关系可以表达成（viii）式的形式，即

$$k_2^{\circ}=CT^{-n}\left[(T+B)+\lg\left(\frac{T}{D}\right)\right]^{-1}\mathrm{cm^6\cdot molecule^{-2}\cdot s^{-1}}$$

式中，B、C、D 和 n 为常数．因为这种形式较好地反映了 ABC 型分子的转动特性及其与第三体的碰撞特性．

参 考 文 献

［1］ Jensen D. E. and Jones G. A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1, 78 (1982), 2835.

［2］ Tröe J., *J. Chem. Phys.*, 66 (1977), 4758.

［3］ Partrick R. and Golden D. M., *Int. J. Chem. Kinet.*, 16 (1984), 1567.

[4] Husain, D., Plane, J. M. C. and Chen Congxiang, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 2, 81 (1985), 769.
[5] JANAF Thermochemical Tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl.*, 3 (1974), 311, 411.
[6] Quack, M. and Tröe J., *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 78 (1974), 240.
[7] Johnston, H. S., Gas Phase Reaction Rate Theory, The Ronald Press, New York, 1966, 186.
[8] Rittner, E. S., *J. Chem. Phys.*, 19 (1951), 1030.
[9] Tröe J., *J. Chem. Phys.*, 75 (1981), 226.
[10] Patrick R. and Golden D. M., *Int. J. Chem. Kinet.*, 15 (1983), 1189.
[11] Grice, R. and Herschbach D. R., *Mol. Phys.*, 27 (1974), 159.

Rate Constants of Termolecular Reactions of Alkali Atoms with OH

Chen Congxiang

(*Department of Modern Chemistry*)

Abstract

Using simplified unimolecular reaction theory, the third order rate constants for the termolecular reactions A + OH + He (A = Na, K, Rb, Cs) under low-Pressure and over the temperature range 200—2000K were calculated. The formulas of the dependences of these rate constants on temperature are presented.

Key words: kinetics, alkali atoms, OH radical, unimolecular reaction.

高分子催化剂的配位体和金属络合物对催化α-烯烃进行醛化反应的影响

潘才元　　赵玉龙　　陈　毅

（中国科学技术大学）　　（安徽大学）

摘　要

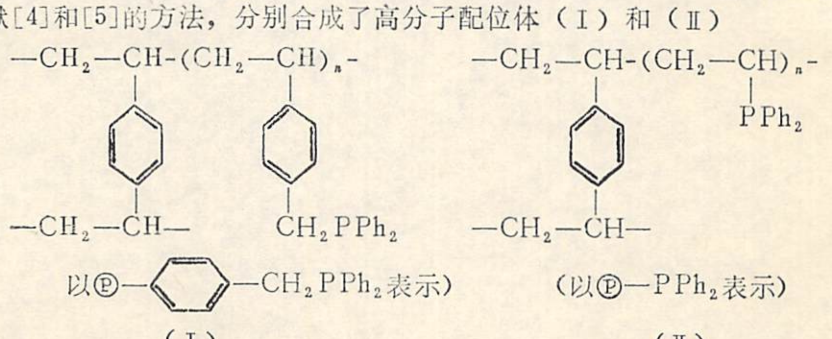
本文根据 Wilkinson 提出的α—烯烃进行醛化反应机理，详细地研究了高分子配位体和配位络合物对催化剂选择性和活性的影响．实验结果说明，增加配位体的碱性和位阻；选择合适的过渡金属都能提高催化剂的选择性．增加活性基离高分子主链的距离，有利于增加催化剂的活性．

关键词：催化，高分子配位体，醛化反应．

烯烃的醛化反应是均相过渡金属络合物在工业上大规模应用的实例之一．反应的结果生成了正构和异构醛．一般来讲，正构醛更为有用．如何提高正构醛的选择性是高分子催化剂研究的重要方向之一[1-3]．当高分子膦配位体与 $RhH(CO)(PPh_3)_3$ 进行交换反应得到的高分子催化剂，在催化戊烯－1进行醛化反应时，Pittman 详细地研究了各种反应条件对选择性的影响．他们发现当一氧化碳和氢的压力降低；高分子催化剂中，P/Rh（克分子）比和磷含量增加时，均有利于生成正构醛[2,3]．为了提高催化剂对正构醛的选择性和活性，我们研究了高分子配位体和配位金属离子对催化剂的选择性和活性的影响．

1　结果和讨论

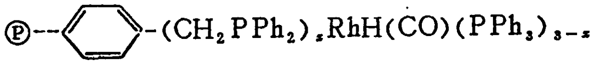
按照文献[4]和[5]的方法，分别合成了高分子配位体（Ⅰ）和（Ⅱ）



（Ⅰ）　　　　　　（Ⅱ）

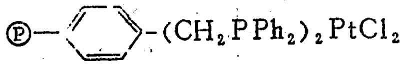
1986年7月7日收到．

然后，分别与过渡金属络合物反应，合成了高分子催化剂（Ⅲ）、（Ⅳ）、（Ⅴ）和（Ⅵ）。



（Ⅲ）

$Ⓟ\text{-}(PPh_2)_xRhH(CO)(PPh_3)_{3-x}$ （Ⅳ）

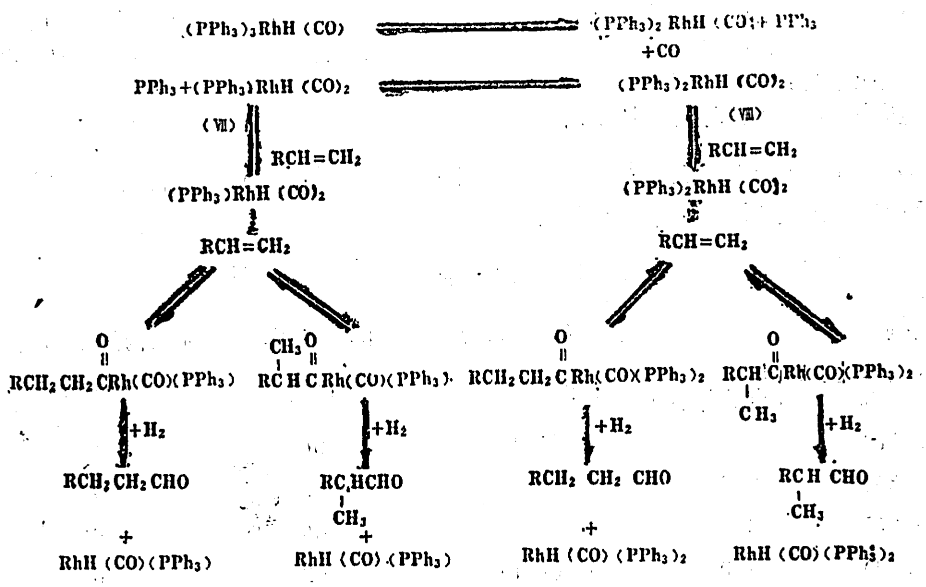


（Ⅴ）

$Ⓟ\text{—}(PPh_2)_xRhCl(CO)(PPh_3)_{3-x}$ （Ⅵ）

我们合成了两种不同磷含量的高分子配位体（Ⅱ），然后分别与 $RhH(CO)(PPh_3)_3$ 进行交换反应，得到催化剂（Ⅳ）。当它们催化己烯—1进行醛化反应时，可以发现，随着催化剂内磷含量和 P/Rh 比值增加，催化剂的选择性增加（见图1）。这与 Pittman 用配位体Ⅰ制备的铑催化剂所观察到的现象是一致的[2,3]。

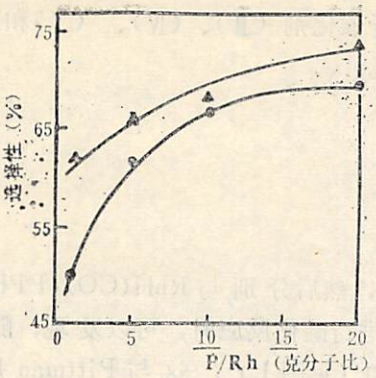
在催化反应体系内，$RhH(CO)(PPh_3)_3$ 存在如下的平衡反应式[6]



双磷（Ⅷ）和单磷（Ⅶ）的铑络合物都能与烯烃生成 π 络合物，继而进行反 Markovnikov 和 Markovnikov 加成，分别生成正、异构醛。相对单膦络合物Ⅶ，双膦络合物Ⅷ的 Rh—H 酸性较弱，位阻较大，有利于反 Markovnikov 加成，生成正构醛。在高分子催化剂中，磷含量增加，或 P/Rh 比值增大，均有利于生成双膦络合物（Ⅷ），提高催化剂的选择性。这与我们的试验结果是一致的。

十分有意思的现象是，催化剂的选择性随反应时间的增大而降低（见图2），这不是由于正构醛发生异构化的结果。因为正辛醛在相同催化反应条件下反应24小时，分析产物的结构证明，正辛醛没有发生异构化反应。这一事实说明，催化活性基之间的转换反应，在一定时间后才能达到平衡。反应开始时，由于反应体系内含有较多的活性基（Ⅷ），所以对正构醛的选择性较高。

当活性基与烯烃进行加成反应时，配位基的碱性和位阻效应直接影响了 Rh—H 在双键上的两种加成方式，从而决定了催化剂的选择性。我们合成了两种配位体Ⅰ和Ⅱ，然后与



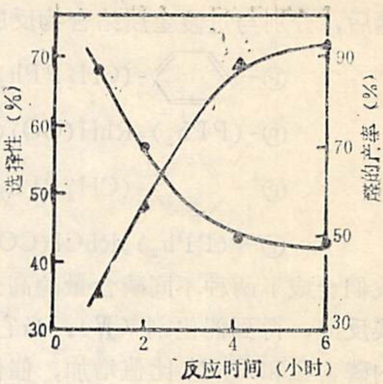


图 1 催化剂的 P/Rh 比及磷含量对选择性的影响

● 磷含量（%）1.31

▲ 磷含量（%）3.99

反应条件：温度 80°C，压力 30atm，时间 10小时

图 2 反应时间对产率和选择性的影响

线性聚合物：磷含量 5.7%，P/Rh＝1:1；反应条件：温度 90°C，压力 30atm

$RhH(CO)(PPh_3)_3$ 进行交换反应，得到了相应的催化剂Ⅲ和Ⅳ. 它们在催化已烯—1 进行醛化反应时，所得到的结果列于表 1 .

表 1 配位体（Ⅰ）和（Ⅱ）对催化剂选择性和活性的影响[a]

催化剂 配位体（磷含量）%	P/Rh（克分子比）	压力（CO/H_2）（公斤/厘米^2）	醛的产率（%）	对正构醛的选择性[b]（%）
Ⅰ(3.38)	3.3	50（1/1）	90	74
Ⅰ(3.38)	3.3	50（1/4）	93	74
Ⅱ(3.99)	5.0	30（1/1）	68	66
Ⅱ(3.44)	5.0	30（1/1）	62	62

注：(a) 反应条件：已烯—1：1.0克；苯（溶剂）：5.0 毫升；Rh：0.044毫克分子；反应温度：80°C；反应时间：10 小时

(b) 选择性（%）＝正构醛的产率/醛的总产率

从表 1 的数据可以看出，相比较起来，由配位体Ⅱ合成的催化剂，其活性和选择性较差. 在配位体Ⅱ中，活性基与高分子主链直接相联. 而在配位体Ⅰ中，活性基通过苯环再接在主链上. 两者比较，前者的活动性受主链的限制更大一些，相应的活性较差.

为了考察配位络合物对催化剂活性和选择性的影响，我们将配位体Ⅱ分别与 $RhH(CO)(PPh_3)_3$ 和 $RhCl(CO)(PPh_3)_3$ 进行交换反应，制成的催化剂在催化已烯 -1 进行醛化反应时所得到的数据列于表 2 .

当 $RHCl(CO)(PPh_3)_3$ 用作醛化反应的催化剂时，其催化活性基是 $RhH(CO)(PPh_3)_2$ 或 $RhH(CO)(PPh_3)$[6]. 所以由这两种络合物合成的高分子催化剂，其催化选

表 2　配位络合物对催化剂活性和选择性的影响[a]

配位体 [磷含量(%)]	配位络合物	P/Rh (克分子比)	压力(H_2/CO) (公斤/厘米^2)	对正构醛的选择性[b] (%)	醛的产率 (%)
Ⅱ (3.99)	$RhCl(CO)(PPh_3)_3$	1:1	30 (1/1)	70	7
Ⅱ (3.99)	$RhH(CO)(PPh_3)_3$	1:1	30 (1/1)	62	57
Ⅱ (3.99)	$RhCl(CO)(PPh_3)_3$	5:1	30 (1/1)	68	4
Ⅱ (3.99)	$RhH(CO)(PPh_3)_3$	5:1	30 (1/1)	67	68
Ⅰ (3.38)	$PtCl_2$—$SnCl_2$	3.3:1	50 (1/1)	95	50
Ⅰ (3.38)	$PtCl_2$—$SnCl_2$	3.3:1	50 (4/1)	94	86
Ⅰ (3.38)	$RhH(CO)(PPh_3)_3$	3.3:1	50 (1/1)	74	90
Ⅰ (3.38)	$RhH(CO)(PPh_3)_3$	3.3:1	50 (4/1)	74	93

(*a*)．反应条件：已烯-1:1.0克；苯（溶剂）：5毫升；Rh（或 Pt）：0.044毫克分子；
反应温度：80℃；反应时间：10小时

(*b*)．选择性＝正构醛的产率/醛的总产率

择性十分相近（见表2），十分有意思的是，它们的活性有着很大的差别，其中催化剂(Ⅲ)的活性比相应的氯代物（Ⅵ）的活性高．这进一步说明了已烯-1进行醛化反应时，首先是M—H在双键上的加成反应．很明显，改变络合物中的金属离子，就能改变M—H键的的性质，从而改变催化剂的活性和选择性．所以我们将配位体Ⅰ与 $PtCl_2$ 反应合成了络合物Ⅴ．为了增加催化剂的活性，在反应体系内加入了助催化剂 $SnCl_2\cdot 2H_2O$．当它催化已烯–1进行醛化反应时，对正构醛的选择性高达95%（见表2），这远比相应的铑高分子催化剂的活性高．这除了 Pt—H 键的极性外，活性基 $PtH(CO)(SnCl_3)(PPh_3)_2$ 中，Ph_3P 和 $SnCl_3^-$ 的位阻效应也使铂催化剂对正构醛有很高的选择性．

由上面的讨论可见，当α—烯烃进行醛化反应时，增加配位体的位阻和碱性，选择合适的过渡金属均能提高催化剂的选择性．催化剂的活性跟活性基与高分子主链的距离有关．通常，离主链越远，活性基活动性越大，催化活性增加．

2　实验部分

所用试剂均为分析纯．已烯-1在使用前通过活性氧化铝以除去过氧化物．按照文献[4]和[5]所述的方法制备配位体Ⅰ和Ⅱ，催化剂Ⅲ和Ⅴ．

2.1　催化剂Ⅳ和Ⅵ的合成

将配位体Ⅱ加到溶有需要量的 $RhH(CO)(PPh_3)_3$ 或 $RhCl(CO)(PPh_3)_3$ 的无水苯中．用氢气洗反应瓶三次．然后在氢气保护下，60°C，搅拌反应3小时．过滤出小球．先用无水苯、乙醚洗涤树脂，真空干燥12小时．

2.2 醛化反应

在100毫升不锈钢高压釜中（用铂作催化剂时，内衬玻璃套管），加入适量的高分子催化剂（含0.044毫克分子铂或铑）、苯（5毫升）和己烯-1（1克）。高压釜用冰盐水冷却，充10公斤/厘米^{2}的CO，平衡五分钟后，排气到高压釜内为常压，如此反复三次。最后充需要量的CO和H_2。将高压釜放在恒温的油浴中。用电磁搅拌器搅拌反应10小时左右。反应结束后，取出反应物，用102G气相色谱仪（上海第一分析仪器厂出品）分析混合物组份。以甲苯作内标计算出它们的含量。

参 考 文 献

[1] Hirai, H., Toshima, N., Tailored Metal Catalysts(Eds. Y. Iwasawa) 1985, D. Reidel Publishing Co., Tokyo, 87—140.

[2] Pittman C. U. Jr., Hanes, R. M., *J. Am. Chem. Soc.* **98**(1976), 5402.

[3] Pittman C. U. Jr., Hirao, A., Jones, C., et al. Ann. N. Y. Acad. Sci. **295**(1977), 15.

[4] 潘才元、赵玉龙、陈毅，中国科学技术大学学报，**15** (1985), No.4, 439.

[5] Pan Caiyuan, Zhao Yulong, Chen Yi, China-Japan-USA Trilaterial Seminar on Macromolecules-Metal Complexes (1985)33 Beijing.

[6] Brown, C. K., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc.* (**A**)(1970), 2753.

[7] Evans, D., Osborn, J. A., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc.* (**A**)(1968), 3133.

The Effect of Polymer Ligands and Coordinative Complexes in Polymer Catalysts on the α–Olefin Hydroformylation

Pan Caiyuan   Zhao Yulong

(China University of Science and Technology)

Chen Yi

(Anhui University)

Abstract

Based on the catalytic reaction mechanism of α-olefin hydroformylation proposed by wilkinson, the effect of polymer ligand and transition metal complexes on selectivity and activity of cotalysts was studied. The results indicate that increase of basicity and steric hindrance of ligand, and selecting suitable transitional metal may increase selectivity and activity of polymeric catalysts. The enhanced catalytic activity was observed when the distance between catalytic species and polymer chain was increased.

Key words: catalysis, polymer ligand, hydroformylation.

第17卷 第2期　　中国科学技术大学学报　　Vol. 17, No.2
1987年6月　　JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY　　Jun. 1987

碳纤维微电极制作与电化学行为的研究

赵叔晞　　　　胡器浩
(中国科技大学)　　(安徽大学)

摘　要

讨论了两种制作碳纤维微电极的方法．研究了微电极的某些电化学行为，并与宏电极的结果进行了比较．验证了在控制电流条件下边缘效应的影响．结果表明，由于传质过程的加快，在通常扫描速度下，微电极伏安技术可测得呈现稳态极化特征的伏安图形，展示了某些良好的应用前景．

关键词： 碳纤维微电极，循环伏安法，电分析探头．

1979年以来 Ponchon，Fleischmann 以及 Wightman[1-3] 等人相继报道了电极半径仅有微米数量级的新型研究电极——微电极，并发现微电极伏安技术具有比采用常规电极的伏安技术更为优越的某些特性，展示了微电极在电化学及电分析化学一些领域中良好的应用前景，从而引起了有关人员的广泛注意和兴趣．近年来，国内一些单位也正在开展有关研究．本文报道我们在碳纤维微电极制备、作为电分析探头的电化学行为、和宏碳电极电化学性能的比较，以及理论解析中需要考虑的边缘效应等方面的初步研究结果．

1　碳纤维微电极的制备

制备微电极是发展微电极伏安技术的一个关健问题．国外所采用的电极材料计有碳纤维、铂丝、金丝、鎢丝等，电极形状有盘、圆柱、环、球状等，以盘电极为多．目前对电极直径究竟要小到什么程度才能算是微电极，尚无统一的规定，但文献报道的直径约 10μm 电极的电化学行为和常规电极相比已有明显差别．所以目前常将电极直径在微米数量级的电极看作是微电极．

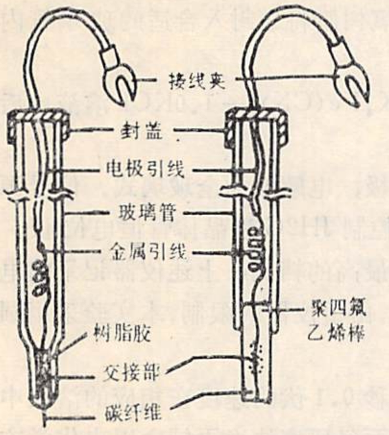
由于国内加工的困难，直径 10μm 左右的金属丝难以得到，我们选用国内已有研究生产的碳纤维（Carbon fiber）作为电极材料，它们是由聚丙烯腈等化学纤维碳化而制得的．选择碳纤维的另一个原因是由于生物体中影响神经传导的的几种生化物质如 dopamine，norepinephrine 等容易在碳纤维氧化而被检测出来，因而在生化及生理研究中有十分重要的应

1986年8月26日收到．

用前景[1]．考虑到本实验仪器的特点，制作的微电极形状多为圆柱形，也制备盘状微电极．制备时将两种方法作了试验对比．

1.1 环氧树脂封闭法

从一束高强Ⅱ型的碳纤维中仔细分出一根单丝纤维，平均直径为8μm，用直径在100μm以内的细金属丝如银丝、铜丝作为联接碳纤维的引线．将细金属丝一端略加缠绕于纤维并用焊锡将其初步固定．进一步用调有石墨粉的树脂涂敷在金属引线与碳纤维交接部以降低接触电阻．待树脂固化后用万用表仔细测量金属丝与碳纤维是否接通，挑选出电阻值（约$10^5\,\Omega$数量级）比较一致的芯子备用．然后将芯子穿入一头拉成毛细管的玻璃管中，从金属丝另一端接出连接仪器的电极引线．碳纤维和玻璃管之间用环氧树脂封闭，环氧树脂外面露出来的碳纤维为测量探头．待树脂固化后，留下长度为0.5至10.0毫米的碳纤维，得到圆柱形电极，如图1 *a* 所示．



a 环氧树脂封闭法　　b 氟塑料封闭法

图 1　两种方法制得碳纤维微电极结构示意图．

这种电极露出的表面积比较大，允许通过较大的电流．由于本实验电流检测仪器灵敏度有限，下述实验结果是由采用这种方法制备的电极测得的．缺点是不能用研磨神光法进行表面处理，只能用电化学方法预处理，表面积也测不准，不便于不同电极间数据的比较．

1.2 聚四氟乙烯塑料热封闭法

和上述方法主要不同点在于封闭方式，电极形状视需要可制成盘形或圆柱形．制备方法如下．截取直径小于5mm聚四氟乙烯塑料，长度约1.5～2cm．圆柱中心用细锥子钻出直径约1mm左右的细孔，将上述接有银丝的碳纤维芯子穿入．碳纤维留出一定长度留待以后处理．尽量使一批芯子纤维和金属丝连接部在塑料内位置一致．然后利用聚四氟乙烯在受热后冷却时收缩的特点，用加热至250℃再冷却的方法使之封闭．然后由银丝一端接出电极引线．而后将含有碳纤维的氟塑料一端磨平抛光，可得盘状微电极，结构如图1-*b*所示．由于可经研磨得到新鲜的表面，表面积可测得较准，配之以微电流计可以进行定量研究．

2 微电极作为分析探头的电化学行为研究

用电位扫描的分析方法来检测溶液中各组分浓度时，总是希望伏安曲线呈现出稳态极化曲线的形状以提高测量的灵敏度和准确性．常规电极的直径大多在2～3mm以上，大小比扩散层厚度大得多．平面电极的极化电流最终受到垂直方向扩散传质的限制，在一般扫描速度下的电流曲线呈现峰值．当扫描速度很慢时，理论上曲线虽可能接近稳态，然而此时溶液的自然对流将严重干扰结果，因而数据重现性差．随着电极半径的减小，边缘效应[4]的影响将增大．微电极半径比常规电极小得多，但扩散传质速度却大得多，扩散速度愈快，则电极极

化电流愈易达到稳态值．因此微电极伏安技术可以在比较快的扫描速度下使伏安曲线呈现稳态极化的形状，从而避免了自然对流的干扰，使分析的可靠性，灵敏度都得以提高．本文以下述实验验证自己制备的微电极所表现的电化学行为．

2.1 实验

选用方法1制作的柱状碳纤维电极若干，编号为MCE—1等．供对比用的碳电极由光谱纯的石墨棒经机械加工成为直径1mm的圆柱棒，用环氧树脂将之封入合适的玻璃管内制得，表面经研磨呈盘状电极以备使用．

溶液：用二次蒸馏水配制 $0.1MK_3Fe(CN)_6+0.1MK_4Fe(CN)_6+1.0KCl$ 溶液．后者作为支持电解质．试剂用分析纯．

参比电极为市售217型饱和甘汞电极，对电极为铂电极，电解池为全玻璃式．信号源为XFD—8A型超低频信号发生器，以产生三角波指令信号控制JH2C型晶体管恒电位仪．测得的伏安信号由LZ3—204型函数记录仪记录。用灵敏度最高的档次，上述仪器记录的电流可分辨至 $0.01\mu A$。而盘形碳纤维电极电流约为nA数量级，由于仪器的限制，本实验采用圆柱形电极．

电极预处理：微电极表面经二次蒸馏水洗净后，以每秒0.1伏的速度在相应的溶液中用循环伏安法进行处理，直到伏安图趋于稳定．宏碳电极表面经研磨洗净再辅之以电化学方法处理．

扫描范围：±0.5V（相对于SCE），测量时扫描速度根据不同要求选定．

2.2. 与宏碳电极电化学行为的比较

图2(*a-d*)是碳纤维微电极和宏碳电极在两种不同扫描速度时的循环伏安图．有关的实验条件是：将上述溶液浓度稀释到0.01993M，温度为室温（当日约24℃），(a)、(c)的扫描速度 $0.05V\cdot s^{-1}$，(b)、(d)的扫描速度 $0.01V\cdot s^{-1}$。

测量结果显示出两者明显的差异．以每秒0.05V的扫描速度，微电极伏安曲线已明显呈现稳态的极化曲线的特征：随着扫描电位向阳极氧化方向移动，氧化电流达到极限值，相应的曲线呈现出电流的平台，平台对应的极限电流大小与活性物质的浓度成正比．负向扫描的电流曲线与正向扫描曲线十分接近，如图2—(*a*)所示．图2(*c*)显示出在同一扫描速度下宏碳电极伏安曲线图在扫描方向出现峰电流，峰电流的大小不仅与活性物质浓度有关，还与扩散系数，扫描速度等数值有关．正负向扫描时氧化峰与还原峰所对应的电位不重合．

两者的差别可以进一步由改变扫描速度的实验结果看出．当扫描速度降低到每秒0.01V时，图2(*b*)所示的微电极伏安图正负向扫描曲线的差别进一步减小，两者已经基本重合，呈现稳态极化的特征．不同扫描速度得到的极限电流值仅有微大的差别（比较图2(*a*)、(*b*)）。而图2(*d*)所示的宏碳电极伏安图则仍然显示出明显的峰电流，只是由于扫描速度变慢，所以峰值电流变小．图2(*c*)、(*d*)两图的峰值电流比约为1.5和和扫描速度的平方根比值2.2有相当的差异，部分原因应归于宏碳电极表面更易受到影响，测量结果的重现性较差．

对比的结果说明，用微电极伏安技术更容易测到接近稳态特征的伏安曲线，因而比宏电极更适合于用作电分析的探头．

2.3 极限电流与活性物浓度的关系（同一支微电极测量结果的比较）

将溶液稀释至不同浓度，实验中选用同一支微电极 MCE—3 以便在同一条件下对比。

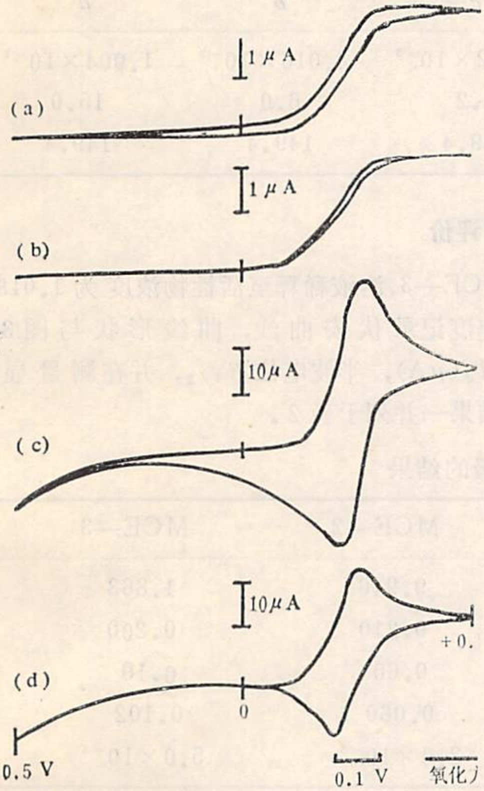


图 2 微电极与宏碳电极循环伏安图

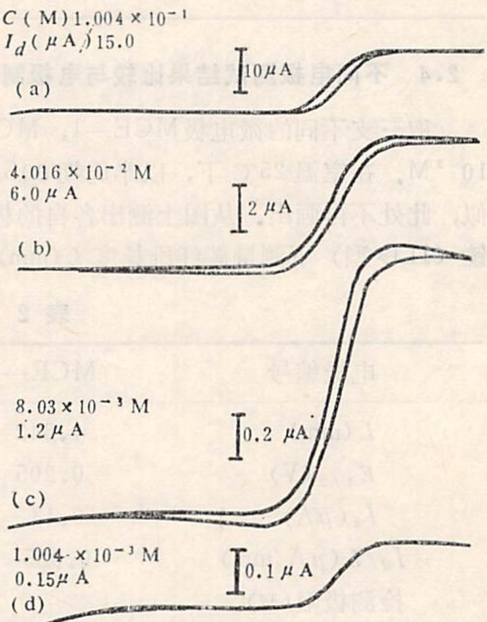


图 3 不同浓度的伏安曲线图

$t = 28℃$　MCE—3微电极

a. 0.1004*M*，　15 μA
b. 0.04016*M*，　6 μA
c. 0.00803*M*，　1.2 μA
d. 0.0010*M*，　0.15 μA

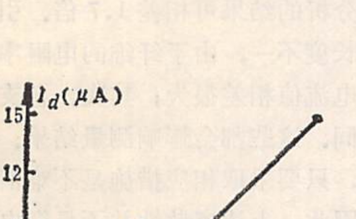


图 4 MCE—3微电极的$C—I_d$ 曲线

在室温 28℃ 下测量不同浓度的伏安曲线，如图3(*a*)-(*d*)．不同浓度 C(M)和相应的极限电流 I_d(μA)的数值列于表 1，以C(M)为横坐标的 I_d-C 曲线示于图4．扫描半周期为60秒．结果表明由同一支微电极得到的极限电流与活性物浓度之间呈现良好的线性关系．实验中待测的活性物浓度变化了 100 倍，相应的极限电流也变化了 100 倍，说明在相当宽的测量范围内可以得到精确的结果，这是微电极适合用于定量

分析的一个重要实验基础。

表 1 $I_d \sim C(M)$数值（在同一支微电极测得）

图　　号	d	c	b	a
浓度C(M)	1.004×10^{-3}	8.032×10^{-3}	4.016×10^{-2}	1.004×10^{-1}
$I_d(\mu A)$	0.15	1.2	6.0	15.0
I_d/C	149.4	149.4	149.4	149.4

2.4 不同电极测试结果比较与电极制备工艺的评价

取三支不同的微电极MCE—1，MCE—2，MCE—3，溶液稀释至活性物浓度为1.018×10^{-3}M。在室温25℃下，以半周期60S的扫描速度记录伏安曲线，曲线形状与图3相似，此处不再画出。从图上测出各自的极限电流$I_d(\mu A)$，半波电位$E_{1/2}$，并在测量显微镜（JLO型）下测量碳纤维长度L(mm)，有关结果一并列于表2。

表 2 不同电极的结果

电极编号	MCE—1	MCE—2	MCE—3
L(mm)	1.642	9.946	1.863
$E_{1/2}$(V)	0.205	0.210	0.200
$I_d(\mu A)$	0.14	0.60	0.19
$I_d/L(\mu A/mm)$	0.085	0.060	0.102
检测极限(M)	/	2.0×10^{-5}	5.0×10^{-5}

上述结果表明，用同一方法制备的不同电极，所测量的半波电位值十分接近，因此上法制备的微电极用于定性分析时离散性比较小。但对同一浓度溶液，各支电极得到的极限电流并不相同。考虑到各电极截留的碳纤维长度不一，通过计算单位纤维长度的极限电流值I_d/L以进行比较。计算值列于表2，表明三支不同电极定量分析的结果可相差1.7倍。引起误差的原因可能有三方面。首先是封入的碳纤维到引线间的长度不一，由于纤维的电阻率大，长度微小的差别均可引起电极电阻值的显著不同而使极化电流值相差很大；其次，各支电极在金属引线处接触电阻不同；第三、电极表面处理效果不同。这些都会影响测量结果。

很显然前两个原因是由于目前工艺水平不高的结果，只要采取相应措施是不难消除的。而采取盘状电极也有助于消除表面处理不一致的影响。因此，上述离散性并不是微电极固有的缺陷，况且微小的离散也可由该支电极的$I_d—C$关系，由标定标准样品而提高测量精度。

表2最后一行的结果是实验得到的检测限度，在上述仪器条件下约为10^{-5}M数量级，但不是微电极的检测极限。采用微电流计后，灵敏度可进一步提高。

3 关于边缘效应影响的初步讨论

电化学研究中许多宏电极实验结果的理论解析都不考虑边缘效应（edge effect）的影响，微电极由于面积十分小边缘传质的影响已不再可略。Oedham[4] 研究了一些情况下边缘

效应对传质过程影响的数学表达．本文用实验说明，在控制电流的边界条件下，盘电极直径为百微米数量时，边缘效应影响已十分显著．

3.1 实验原理

采用方法2制备不同直径的银（或铂上镀银）电报．用单阶跃电流法测定银离子在水溶液中的扩散系数[5]（本实验改用计算机控制和测量）．在没考虑边缘效应的情况下，基于宏电极的一维半无限扩散的理论解析，给出银离子扩散系数的数学表达式为

$$D^b_{Ag^+} = \frac{4\tau}{\pi}\left(\frac{i}{FC^b_{Ag^+}S}\right)^2 \qquad (1)$$

式中F为Faraday常数，$C^b_{Ag^+}$——体相银离子浓度，S——电极面积，τ——过渡时间．i是一维方向扩散的电流值，实验中以宏观控制的恒定电流代替．对微电极，仪器控制的总恒定电流，除了垂直于平面方向的扩散电流，还包含了边缘扩散电流，这部分电流的影响是不可以忽略的．因此，当以宏观控制的电流值代入（1）式时，由于该值大于垂直于电极平面方向的扩散电流，计算得到的D值将偏高，而且电极半径越小偏差越大．本实验以上述偏差初步探讨边缘效应影响的情况．

3.2 主要结果和讨论

实验结果和一些计算值列于表3．扩散系数根据（1）式计算的，是在同一条件下连续数次测量的平均值，第五行给出了重复测量的平均偏差，以此初步判断数据的的可信度．第六行按 $\delta=\sqrt{\pi D\pi}$ 估算扩散层厚度．第八行给出了形式上的修正系数K，由（1）式计算的D值乘以K后得到标准值．实验结果表明K值的变化方向和$r/(r+\delta)$是一致的，但却比后者快得多．电极半径为200μm时，边缘效应的影响已使计算的扩散系数值大了将近一倍．所以，半径为百微米数量级的电极的实验结果处理，已要考虑边缘效应的影响．

表3 银离子扩散系数的实验结果

样品号	A	B	P
电极半径 $r(\mu m)$	1000	206	39
面积 $S(mm^2)$	3.14	0.134	0.0048
$D_{Ag^+}(\times10^5 cm^2\cdot s^{-1})$	1.61	3.38	8.73
平均偏差	4.6%	3.4%	6.7%
$\delta=\sqrt{\pi D\tau}$ (mm)	0.07	0.04	0.02
$r/(r+\delta)$	0.93	0.84	0.66
K（形式修正系数）	0.96	0.46	0.18

4 结论

1 碳纤维微电极作为分析探头的性能比常规电极优越，其分析方法简单，展现了在某些领域的良好应用前景．

2 制备方法原则上是可行的，工艺水平有待进一步提高．

3 理论解析时必须考虑边缘效应的影响.

参 考 文 献

[1] Ponchon, J. L., et al, *Anal. Chem.*, **51** (1979), No. 9, 1483.
[2] Wightman, R. M., *Anal. Chem.*, **53** (1981), No. 9, 1125.
[3] Dayton, M. A., et al, *Anal. Chem.*, **52** (1980), 946.
[4] Oldham, K. B., *J. Electroanal. Chem.*, **122** (1981), 1.
[5] 周伟舫, "电化学测量", 上海科技出版社, **437** (1985)

Preparation of Carbon Fiber Microelectrodes and Study on the Behaviour of Voltammetry

Zhao Shuxi　　　　Hu Qihao

(*Chin. Univ. Sci. Tech.*)　　　　(*Anhui Univ.*)

Abstract

Carbon fibers have been used to fabricate voltammetric electrodes with diameters of 8μm. The response of these electrodes has been evaluated in aqueous solutions containing $K_3Fe(CN)_6 + K_4Fe(CN)_6$ for cyclic voltammetry and has also been compared with the response of graphite electrode of ϕ 1 mm in the same solution. The carbon fiber electrodes are shown to be of good behaviour for using as electroanalytical detectors.

Key words: carbon fiber electrode, voltammetry, electroanalytical detector.

第17卷第2期 中国科学技术大学学报 Vol.17, No.2
1987年6月 JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY Jun. 1987

镧离子与5—磺基水杨酸络合物的核磁共振研究*

刘清亮 张清辉

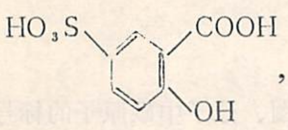
(应用化学系)

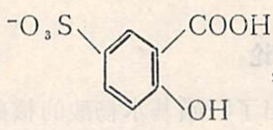
摘 要

本工作测定了5—磺基水杨酸和它与镧离子络合物在不同pH值下各碳原子的^{13}C NMR化学位移，从曲线的拐点的位置决定了5—磺基水杨酸第二、三级的电离常数和络合物M(HL)的电离常数，结果与过去的工作相吻合。同时根据实验结果讨论了络合物中镧离子的位置问题。

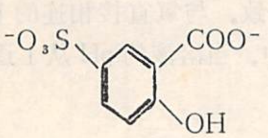
关键词： 镧，磺基水杨酸，核磁共振.

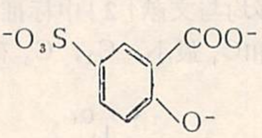
5—磺基水杨酸具有三个可以被电离的氢，分别从属于磺酸基、羧基和酚基

H_3L = 

, H_2L^- = 

,

HL^{2-} = 

L^{3-} = 

磺酸基上的氢极易电离，为强酸。羧基上和酚基上的氢电离程度也可用生成常数表示，即

$$\beta_{011} = Pk_3 \qquad \beta_{021} = Pk_3 + Pk_2$$

式中k_3和k_2分别为酸基和羧基上氢的电离常数。文献[1]中给出的Pk_3和Pk_2的实验测定值为11.47和2.49。在阴离子H_2L^-，H_2L^{2-}和L^{3-}中，每个碳原子核周围的电子云密度是不同的，必然使其核磁共振谱峰发生不同的化学位移。当溶液的pH不断变化时，由于溶

1986 年9月18日收到。

* 中国科学院科学基金资助的课题。

液中各种阴离子浓度比例的变化，可以设想其化学位移随 pH 的变化会产生象滴定曲线相类的变化。

当5-磺基水杨酸与镧离子生成络合物时，如文献[1]指出的那样，除配位本身的电离外，还会发生如下反应：

$$M + HL \rightleftarrows M(HL) \qquad (1)$$

$$M + L \rightleftarrows ML \qquad (2)$$

$$M + HL \rightleftarrows ML + H^+ \qquad (3)$$

上面三个化学平衡式中 $M = La^{3+}$，并省略了离子的电荷，在络合物 M(HL) 和 ML 中，由于化学环境的不同，指定核的核磁共振化学位移必然有较大的变化。这使我们能从核磁共振实验中了解络合物的组成，并对结构进行某种推断。

1 实验部分

1.1 化学试剂

5-磺基水杨酸为分析纯，上海试剂一厂生产。La_2O_3 纯度大于 99.5%，上海跃龙化工厂生产。核磁共振测量中使用的5-磺基水杨酸水溶液由试剂直接配制，电位滴定测定浓度，并用分析纯的 NaOH 溶液调节 pH 值，浓度均为 0.5M。$La(ClO_4)_3$ 水溶液是由分析纯 $HClO_4$ 溶解 La_2O_3，用二甲酚橙作指示剂，EDTA 滴定来标定浓度。核磁共振测量中使用的络合物溶液含有 0.25M的镧和 0.5M 的5-磺基水杨酸，用 NaOH 调节 pH 值。

2 核磁共振测量

仪器为 FX—90Q 核磁共振仪。使用 10mm 样品管，氘代丙酮内插法锁场，TMS 为内标。

3 结果和讨论

图 1 给出了5-磺基水杨酸的核磁共振谱图、分子中碳原子的标号和每个谱峰的归属，谱峰的数目、位移均与文献[2]中标准谱图相一致。与氧直接相连的碳原子 C_7 和 C_3 化学位移最大，C_2 和 C_4 最小，C_1，C_5 和 C_6 居中。当溶液的 pH 从 1 逐渐增加时，碳原子的

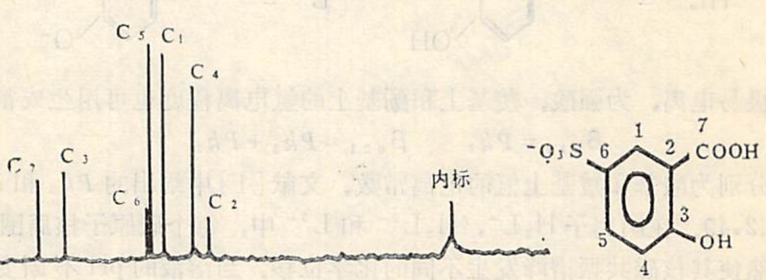


图 1 5-磺基水杨酸的核磁共振谱

化学位移就会向高场或低场移动，并在某个 pH 范围内发生突变，其拐点的 pH 值分别为 2.4 和 11.5（见图 2）。根据水溶液中核磁共振理论[3]，5-磺基水杨酸分子中某一指定碳原

子的总化学位移可示为

$$\Delta_{总} = \frac{[H_3L]}{C_L}\Delta_{H_3L} + \frac{[H_2L]}{C_L}\Delta_{H_2L} + \frac{[HL]}{C_L}\Delta_{HL} + \frac{[L]}{C_L}\Delta_L \tag{4}$$

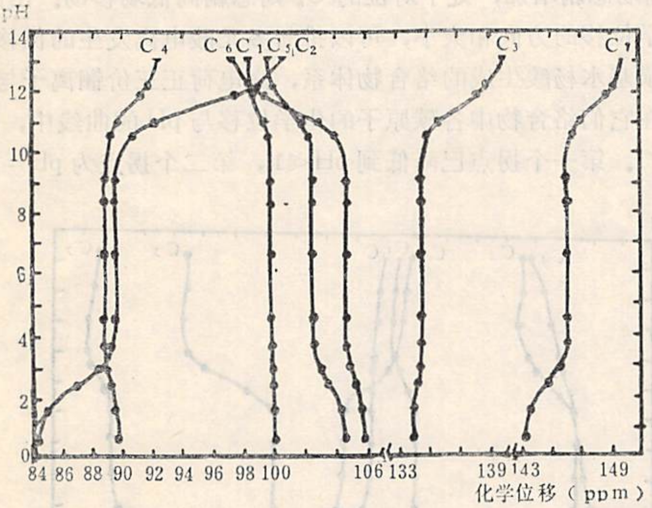


图 2　磺基水杨酸分子中各碳原子化学位随 pH 的变化曲线

式中

$\Delta_{总}$一测量出来的指定碳原子的总化学位移

C_L—磺基水杨酸总浓度，为各种形式分子或离子浓度总和，即

$$C_L = [H_3L] + [H_2L] + [HL] + [L].$$

Δ_{H_3L}，Δ_{H_2L}，Δ_{HL}，Δ_L—分别为 H_3L，H_2L，HL 和 L分子或离子中核碳原子的化学位移。

由于磺酸基上的氢极易离解（$PK_1<0$[4]），$[H_3L]\doteq 0$，这样 $\frac{[H_3L]}{C_L}\Delta_{H_3L}\doteq 0$ 可忽略。在高酸度（例如 $0<pH\ll 2.4$）磺基水杨酸几乎仅以 H_2L 形式存在，即

$$\frac{[H_2L]}{C_L}\gg\frac{[HL]}{C_L}\gg\frac{[L]}{C_L}，这时\frac{[H_2L]}{C_L}\doteq 1,$$

$\Delta_{总}\doteq\Delta_{H_2L}$。在高 pH 值下（例如$pH\gg 11.5$）磺基水杨酸主要以L的形式存在，总的化学位移近似地等于L离子的化学位移，即 $\Delta_{总}\doteq\Delta_L$。但是在中性附近，即 $11.5\gg pH\gg 2.4$ 时，这时5-磺基水杨酸主要以HL形式存在，即

$$\frac{[HL]}{C_L}\gg\frac{[H_2L]}{C_L}\quad\frac{[HL]}{C_L}\gg\frac{[L]}{C_L}$$

所以 $\Delta_{总}\doteq\Delta_{H}$。在图 3 各曲线中，中间部分的平坦垂线就是 Δ_{HL} 造成的。曲线中的两个突变分别代表了从 Δ_{H_2L} 向 Δ_{HL} 和从 Δ_{HL} 向 Δ_L 的变化，实质是电离引起的阴离子浓度的变化。曲线中的拐点就是 pk 值，由图 3 得到的 pk 值与文献［1］是吻合的。

从图 3 中我们还可看到，由于第一个突变是失去羧基上的氢离子，羧基形成的负电荷使 C_7 和 C_2 向低场移动最大，C_3 次之。处于苯环对面的 C_5，C_4，C_6 则向高场移动，对位的 C_5 移动最大。但是在 pH = 11.5 附近的电离（第二个化学位移突变）是失去酚基上的氢离子，负电荷使 C_3 向高场急剧增加，处于对位的 C_6 则急剧向低场移动。由此可看出，从 ^{13}C 的核磁共振谱峰的化学位移的方向和大小，可以推断多元酸电离发生的位移。

对于镧离子与5-磺基水杨酸生成的络合物体系，高电荷正三价镧离子与配体阴离子有较强的结合能力，所以在它们络合物中各碳原子的化学位移与 pH 的曲线中，突变拐点 pH 的值大大降低（见图 3）。第一个拐点已降低到 pH<1，第二个拐点为 pH = 6.1。

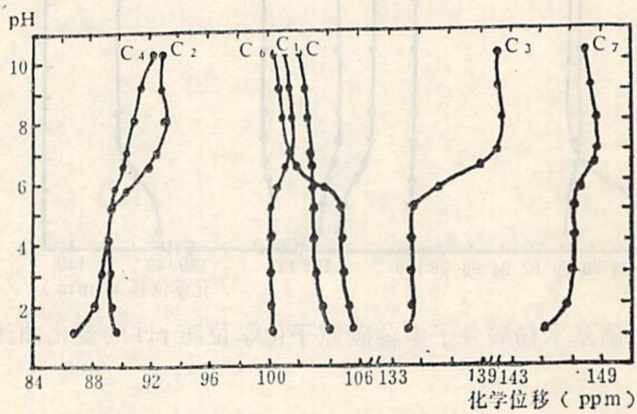


图 3 镧与5-磺基水杨酸络合物中各碳原子化学位移随 pH 变化曲线

由于络合物体系中还存在有 M(HL) 和ML络离子，所以碳原子的测定的化学位移为

$$\Delta_{总} = \frac{[M(HL)]}{C_L}\Delta_{M(HL)} + \frac{[ML]}{C_L}\Delta_{ML} + \frac{[H_3L]}{C_L}\Delta_{H_3L} + \frac{[H_2L]}{C_L}\Delta_{H_2L} + \frac{[HL]}{C_L}\Delta_{HL} + \frac{[L]}{C_L}\Delta_L \quad (5)$$

文献[1]指出M(HL) 和ML络合物的稳定常数约为 2×10^2 和 10^6，在这种情况下，溶液中主要存在M(HL) 和ML两种形式，即

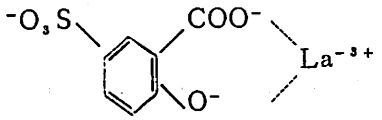
$$\Delta_{总} \doteq \frac{[M(HL)]}{C_L}\Delta_{M(HL)} + \frac{[ML]}{C_L}\Delta_{ML} \quad (6)$$

当由M(HL) 转变为ML时，氢离子的电离使各碳原子的化学位移有一个类似于5-磺基水杨酸的变化曲线（指第二个突变），但拐点的 pH 值已降到 6.1 附近。这就是下面反应的pk 值

$$M(HL) \rightleftarrows ML + H \quad (7)$$

与文献[5]的估计值 5.6～6.9 也是比较一致。在 pH≪6.1 时，主要的化学位移是由 $\Delta_{M(HL)}$ 构成的，pH≫6.1 时化学位移主要来源于ML。我们把图 3 和图 4 进行比较发现，在络合物从M(HL) 向ML变化时，C_3 的化学位移向低场移动最大，而 C_2 和 C_7 向低场位移的幅度则比从 HL 向L变化时大大降低，同时 C_3 对位的 C_6 则向低场移动最大，C_2 对位的

C_5 几乎未向低场移动。根据镧离子的抗磁性质，形成络合物时只引起络合物形成位移[4]，上述位移情况说明镧离子与5-磺基水杨酸阴离子L^{3-}进行配位为



镧离子与羧基和酚基共同形成螯合环，但是镧离子的位置更偏向于羧基。

参　考　文　献

[1] Choppin, G. R., Liu Qingliang and Niu Chunji, *Inorg. Chem.* 1986 (in press).

[2] Sadtler Research Lab., Sadtler Standard ^{13}C NMR Spectra, *Bio-Rad Lab., Inc.*, 4617c (1976), Philadephia.

[3] Inagaki., F. and Miyazawa, T., *Progress in NMR Spectra*, 14 (1981) 67.

[4] Martell, A. E., Smith, R. M., Critical Stability Constants, Vol.3, Plenum Press, New York,. 1977.

[5] Liu Qingliang, Progress Report in Choppin's Lab. of Florida State University, 1984.

[6] Reuben, J., Eigavish, G. A., Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, North-Holland Publishing Company (1979), Amsterdam., 485.

A NMR Spectroscopic Study of Lanthanum Complex with 5–Sulfosalicylic Acid

Liu Qingliang　　Zhang Qinghui

(*Department of Applied Chemistry*)

Abstract

The chemical shifts of ^{13}C NMR of 5-sulfosalicylic acid and its complex with lanthanum ion in different pH values have been determined. The second and third dissociation constants of 5-sulfosalicylic acid and the dissociation costant of M(HL) complex were obtained from the curves of pH values against the chemical shifts. The results are consistant with that obtained earlier. The structure, especially the position of lanthanum ion in the complex, has been also discussed on the basis of the direction and magnatude of ^{13}C NMR chemical shifts.

Keywords: lanthanum, 5-sulfosalicylic acid, nucleax magnetic resonance.

第17卷第2期
1987年6月

中国科学技术大学学报
JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Vol.17, No.2
Jun. 1987

载流等离子体中的修正双流不稳定性

陈银华

(近代物理系)

摘 要

本文研究载流等离子体中的修正双流不稳定性。我们从 Braginskii 流体方程组出发，考虑了密度梯度和电子成分与离子成分之间的碰撞相互作用，导出了一般色散关系，本征频率和增长率的公式。结果表明，粒子的热效应使得本征频率增加，并且在一定的参范围内，它对该模起解稳作用。最后，我们给出了不稳定性增长率对于传播方向，粒子漂移速度，密度梯度以及温度的依赖关系和数值结果。

关键词：载流等离子体，修正双流不稳定性，增长率。

1 引言

在电离层及 θ-pinch 后期压缩实验中，常常发现存在反常电阻。人们认为，这一反常现象与等离子体中所激发的各种不稳定性有密切关系[1]。在这些离子温度T_i大于电子温度T_e的等离子体中，对这一反常电阻有主要贡献的是低杂漂移不稳定性($\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{B}=0$)和修正双流不稳定性($\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{B}\neq 0$)。N. A. Krall[1] 和 N. T, Gladd[2]等从动力学理论出发，对这两种不稳定性作了较详细的研究。G. S. Lakhina[3]从双流体方程组出发，考虑了密度梯度及温度效应，研究了修正双流不稳定性的性质，但他没有考虑电子与离子之间的碰撞相互作用。J. E. Willett[4] 采用 Braginskii 流体方程组[5]，研究了该不稳定性的性质。在他的工作中，考虑了电子相对于离子沿磁场有一漂移速度，讨论了碰撞频率的扰动对于不稳定性影响，但没有考虑密度的非均匀性和粒子温度的影响。

本文从 Braginskii 流体方程组出发，考虑粒子间的碰撞效应，密度非均匀性以及粒子温度效应，同时还假定电子有沿磁场的漂移速度 $\boldsymbol{V}_0$ 和垂直于磁场的漂移速度 $\boldsymbol{V}_E$，讨论修正双流不稳定性的性质。我们导出了一般色散关系，本征频率和增长率的公式。结果发现，粒子的热效应使得本征频率发生漂移（增大），并且在一定参数范围内，它起着解稳作用。最后，我们给出了不稳定性增长率对于传播方向，粒子漂移速度，密度梯度和温度的依赖关

1986年6月6日收到。

系的数值计算结果.

2 模方程组及色散关系

我们采用平板模(如图1). 密度梯度沿x负方向, 几乎均匀的磁场$\boldsymbol{B}_0$沿z方向; 电子相对于离子沿z方向有一漂移速度$\boldsymbol{V}_0$, 且沿y方向有漂移速度$\boldsymbol{V}_E=\dfrac{CE_0}{B_0}\boldsymbol{e}_y$, 则总漂移速度为$\boldsymbol{V}_d=V_E\boldsymbol{e}_y+V_0\boldsymbol{e}_z$.

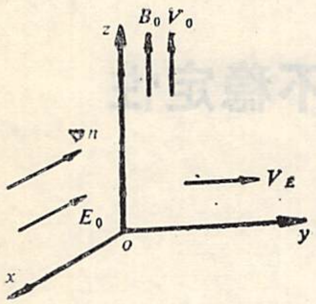


图 1

设电子和离子温度分别为T_e和T_i. 为简单起见, 我们只考虑低β等离子体, 于是可采用静电近似. 小振幅静电波满足$\omega_{ci}\ll\omega\ll\omega_{ce}$, 而$k\rho_i\gg1$, $k\rho_e\ll1$, 其中ρ_α, $\omega_{c\alpha}$ $(\alpha=e,i)$为α类粒子的廻旋半径和廻旋频率, 即电子是磁化的而离子是非磁化的. 另外, 我们设扰动在y-z平面内传播, 波矢可写成$\boldsymbol{K}=K_y\boldsymbol{e}_y+K_z\boldsymbol{e}_z=K(\cos\theta\boldsymbol{e}_y+\sin\theta\boldsymbol{e}_z)$, θ为$\boldsymbol{K}$与$\boldsymbol{B}_0$的交角. 这样, 描写低频静电波的流体方程组为

$$\frac{\partial n_i}{\partial t}+\nabla\cdot(n_i\boldsymbol{V}_i)=0 \tag{1.1}$$

$$Mn_i\left(\frac{\partial \boldsymbol{V}_i}{\partial t}+\boldsymbol{V}_i\cdot\nabla\boldsymbol{V}_i\right)=-en_i\nabla\varphi-\nabla(n_iT_i)+\boldsymbol{R}_{ie} \tag{1.2}$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial t}+\nabla\cdot(n_e\boldsymbol{V}_e)=0 \tag{1.3}$$

$$mn_e\left(\frac{\partial \boldsymbol{V}_e}{\partial t}+\boldsymbol{V}_e\cdot\nabla\boldsymbol{V}_e\right)=en_e\nabla\varphi-\nabla(n_eT_e)-\frac{1}{C}en_e\boldsymbol{V}_e\times\boldsymbol{B}_0+\boldsymbol{R}_{ei} \tag{1.4}$$

$$\nabla^2\varphi=4\pi e(ne-n_i) \tag{1.5}$$

其中, n_α, $\boldsymbol{V}_\alpha(\alpha=e,i)$为$\alpha$类粒子的密度和流动速度, m和e为电子的质量及电荷, M为离子质量, 为简单计, 这里我们设离子是单电离的; φ为扰动电势; $\boldsymbol{R}_{ei}$为离子对电子的摩擦力, 取$\boldsymbol{R}_{ei}$为Braginskii形式[5]

$$\boldsymbol{R}_{ei}=-mn_e\nu_{ei}[a_{//}(\boldsymbol{V}_{e,//}-\boldsymbol{V}_{i,//})+a_\perp(\boldsymbol{V}_{e,\perp}-\boldsymbol{V}_{e,\perp})] \tag{1.6}$$

$$\boldsymbol{R}_{ie}=-\boldsymbol{R}_{ei} \tag{1.7}$$

其中, ν_{ei}是电子与离子平均碰撞频率, $a_{//}$, $a_\perp$为常数, 其值为$a_{//}=0.51$, $a_\perp=1$.

将所有变量写成平衡值与小扰动之和,

$$n_e=n_{e0}+n_{e1} \tag{1.8}$$

$$n_i=n_{i0}+n_{i1} \tag{1.9}$$

$$\boldsymbol{V}_e=\boldsymbol{V}_d+\boldsymbol{V}_{e1} \tag{1.10}$$

$$\boldsymbol{V}_i=\boldsymbol{V}_{i1} \tag{1.11}$$

$$\varphi=\varphi_1, \tag{1.12}$$

将(1.8)—(1.12)式代入方程组(1.1)—(1.5)中, 将其线性化; 设所有扰动量取$\exp[i(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)]$形式, 则在$|\omega|$, $|KV_0\cos\theta|$, $|KV_E\sin\theta|$, $|\nu_{ei}|\ll\omega_{ce}$, $\cos^2\theta\ll1$的条件下, 经过冗长的代数运算, 最后得到色散关系

$$(\omega^2-\omega_{pi}^2-V_{thi}^2K^2)[\omega_{ce}^2\overline{\omega}_2(\omega-\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{V}_d)+V_{the}^2(\overline{\omega}_1\overline{\omega}_2K^2-\omega_{ce}^2K^2\cos^2\theta$$
$$-2\omega_{ce}\overline{\omega}_2K\varepsilon)]-\omega_{pe}^2(\omega^2-V_{thi}^2K^2)[\omega_{ce}\overline{\omega}_2K^{-1}\varepsilon+\omega_{ce}^2\cos^2\theta-\overline{\omega}_1\overline{\omega}_2]=0 \tag{1.13}$$

其中，

$$\overline{\omega}_1=\omega-\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{V}_d+ia_{\perp}\nu_{ei} \tag{1.14}$$

$$\overline{\omega}_2=\omega-\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{V}_d+ia_{//}\gamma_{ei} \tag{1.15}$$

$$\varepsilon=n_0^{-1}\frac{\partial n_0}{\partial x} \tag{1.16}$$

$V_{th\alpha}=(m_\alpha^{-1}T_\alpha)^{\frac{1}{2}}$，$\omega_{p\alpha}=(4\pi n_{\alpha 0}e^2m_\alpha^{-1})^{\frac{1}{2}}$ $(\alpha=e,i)$ 分别为α类粒子的热速度和振荡频率．在推导上面色散关系时，作了如下近似

$$\left(\frac{\boldsymbol{R}_{ie}}{Mn_i}\right)_1\simeq 0 \tag{1.17}$$

$$\left(\frac{\boldsymbol{R}_{ei}}{mn_e}\right)_1\simeq -a_{//}\nu_{ei}\boldsymbol{V}_{e1,||}-a_{\perp}\nu_{ei}\boldsymbol{V}_{e1,\perp} \tag{1.18}$$

在（1.18）式中除了忽略其他高阶项外，还忽略了由于密度扰动引起的碰撞频率的改变而带来的修正．

如果令 $T_e=T_i=0$，$V_0=0$，$|\cos\theta|\ll 1$，并忽略碰撞效应及非均匀性，则（1.13）式近似地成为

$$1-\frac{\omega_{pi}^2}{\omega^2}+\frac{\omega_{pe}^2}{\omega_{ce}^2}-\frac{K_z^2}{K_y^2}\cdot\frac{\omega_{pe}^2}{(\omega-K_yV_E)^2}=0 \tag{1.19}$$

（1.19）式与 N. A. Krall[3] 从动力学理论得出的结果一致．

3 本征频率和增长率

由色散关系（1.13）所确定的频率一般是复频率 $\omega=\omega_r+i\gamma$，其实部 ω_r 为本征振荡频率，而虚部 γ 为波的增长率或阻尼率．在一般情况下，需要对方程（1.13）数值求解才能得到 ω_r 和 γ．

假设 $|\gamma|\ll|\omega_r|$，将 $\omega=\omega_r+i\gamma$ 改代入（1.13）式，并把方程的实部和虚部分开，略去高阶小量项，于是得到如下两个方程

$$\omega_r^4-[\omega_{LH}^2(1+q^2Mm^{-1}\cos^2\theta)+V_{thi}^2K^2]\omega_r^2+\omega_{ce}^2V_{thi}^2K^2\cos^2\theta=0 \tag{2.1}$$

$$\begin{aligned}\gamma=-\gamma_{ei}\{&\omega_r^2[a_{//}q(\omega_{ce}^2+\omega_{pe}^2)+a_{\perp}q\omega_{pe}^2]-qa_{//}\omega_{pi}^2\omega_{ce}^2\\&-V_{thi}^2K^2[a_{//}q(\omega_{pe}^2+\omega_{ce}^2)+a_{\perp}q\omega_{pe}^2]+a_{//}\omega_r\omega_{ce}\omega_{pe}^2K^{-1}\varepsilon\}\\&\cdot\{2\omega_r^2q(q+1)(\omega_{pe}^2+\omega_{ce}^2)-2\omega_{ce}^2(\omega_{pi}^2q+\omega_{pe}^2\cos^2\theta)\\&-(2q+1)\omega_r\omega_{ce}\omega_{pe}^2K^{-1}\varepsilon\}^{-1}\end{aligned} \tag{2.2}$$

其中，

$$q=1-\frac{\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{V}_d}{\omega_r} \tag{2.3}$$

$$\omega_{LH}^2=\omega_{pi}^2(1+\omega_{pe}^3\omega_{ce}^{-2})^{-1} \tag{2.4}$$

ω_{LH} 称为低混杂频率，由（2.1）式，假定热效应为小量，可解得

$$\omega_r^2=\omega_{r0}^2[1+Mm^{-1}\omega_{LH}^2K^2q^{-2}V_{thi}^2\cos^2\theta\omega_{r0}^{-4}] \tag{2.5}$$

$$\omega_{r0}^2=\omega_{LH}^2(1+q^{-2}m^{-1}M\cos^2\theta)+V_{thi}^2K^2 \tag{2.6}$$

如果略去热运动的影响，由（2.5）和（2.6）式可得到 J. E. Willett[4]的结果（略去碰撞频率扰动时）．由上两式知，考虑了粒子的热运动，使得本征频率发生漂移．

我们引入 $b=\omega_{ce}^2\omega_{pe}^{-2}$，$d=K^{-1}\varepsilon=n^{-1}K^{-1}\dfrac{dn}{dx}$，于是（2.2）式可改写成：

$$\gamma=-\gamma_{ei}\{q(1+q^{-2}m^{-1}M\cos^2\theta)[a_{//}+a_{\perp}(1+b)^{-1}]-a_{//}q$$

$$-qm^{-1}MV_{thi}^2K^2\omega_{pe}^{-2}[a_{//}(1+b^{-1})+a_{\perp}]+(m^{-1}M)^{\frac{3}{2}}(1+b)^{-\frac{1}{2}}\cdot d$$

$$\cdot(1+q^{-2}m^{-1}M\cos^2\theta)\}\cdot\{2q^2(1+q^{-3}m^{-1}M\cos^2\theta)-2(q+1)(m^{-1}M)^{\frac{3}{2}}$$

$$\cdot d\cdot(1+b)^{-\frac{1}{2}}\}^{-1} \tag{2.7}$$

由方程（2.7）知，在一定参数范围内，热修正项是正的，所以它起着解稳作用．

由（2.7）式可求得产生不稳定性的阈值条件．如果忽略热效应及密度非均匀性，阈值漂移速度为

$$(V_0\cos\theta+V_E)_{min}=\frac{\omega_r}{K} \tag{2.8}$$

由上式知，即使没有横向电流 V_E，纵向电流 V_0 也能激发这支几乎垂直于磁场传播的不稳定波．如果考虑热效应及非均匀性修正，则得到

$$\frac{(V_0\cos\theta+V_E)_{min}}{\omega_r/K}=1+\frac{(m^{-1}M)^{\frac{3}{2}}(1+b)^{-\frac{1}{2}}d}{a_{\perp}(1+b)^{-1}-m^{-1}MV_{thi}^2K^2\omega_{pe}^{-2}[a_{//}(1+b)^{-1}+a_{\perp}]} \tag{2.9}$$

4 数值结果

据（2.7）式，我们作出不稳定性增长率对于等离子体各种参量的依赖关系的数值计

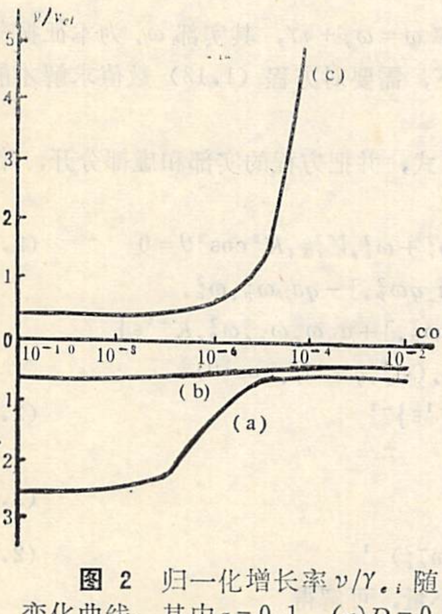


图 2 归一化增长率 ν/γ_{ei} 随 $\cos^2\theta$ 变化曲线，其中 $q=0.1$．(*a*) $D=0$，$R=0$；(*b*) $D=0$，$R=10^{-4}$；(*c*) $D=-10^{-4}$，$R=0$。

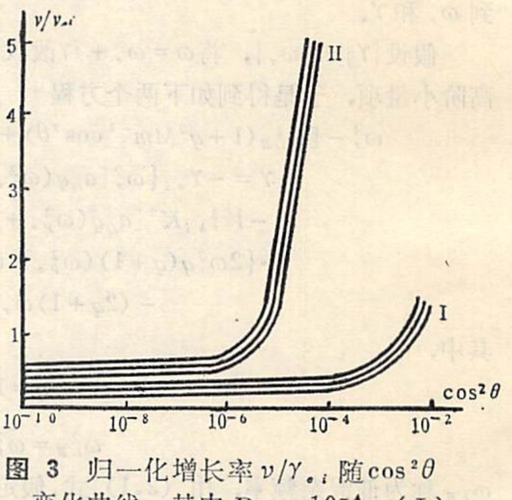


图 3 归一化增长率 ν/γ_{ei} 随 $\cos^2\theta$ 变化曲线，其中 $D=-10^{-4}$．（Ⅰ）$q=1$，$R=10^{-4}$，10^{-6}，10^{-8}；（Ⅱ）$q=0.1$，$R=10^{-4}$，10^{-6}，10^{-8}。

算. 我们考虑氢等离子体，取 $m^{-1}M=1836$; 另外，只讨论 $\omega_{ce}^{2}\omega_{pe}^{-2}\approx 1$ 的情况. 为叙述方便，记 $D=n^{-1}K^{-1}\frac{dn}{dx}$，$R=V_{thi}^{2}K^{2}\omega_{pe}^{-2}$.

图 2 一组曲线是在较小漂移速度($q=0.1$) 时得到的. 曲线 a 表示无非均匀性和无热效应时的情形，这时该模是稳定的. 曲线 b 是考虑热效应时得到的结果. 由图知，热运动的存在使得阻尼率减少，也即热运动对于较小漂移速度的情况起着解稳的作用. 等离子体非均匀性的存在使系统不稳定，在 $\cos^2\theta\ll 1$ 时，即$\boldsymbol{K}$几乎垂直于磁场时，增长率变化较慢，其值为 0.45 左右，当 $\cos^2\theta\sim 5\times 10^{-5}$ 时增长率迅速增大.

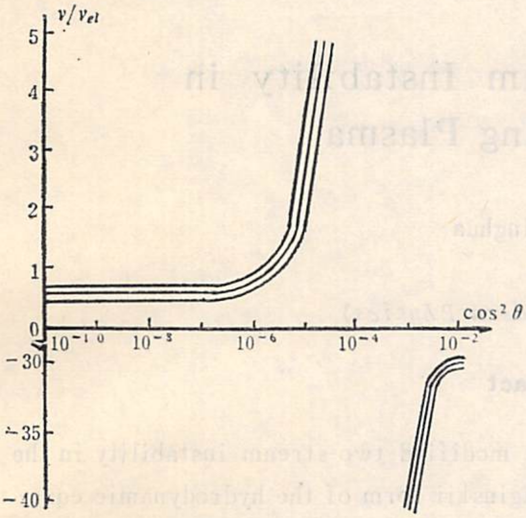


图 4 归一化增长率 ν/γ_{ei} 随$\cos^2\theta$变化曲线，其中 $q=0.1$，$D=-10^{-4}$，$R=10^{-8}$，10^{-6}，10^{-4}.

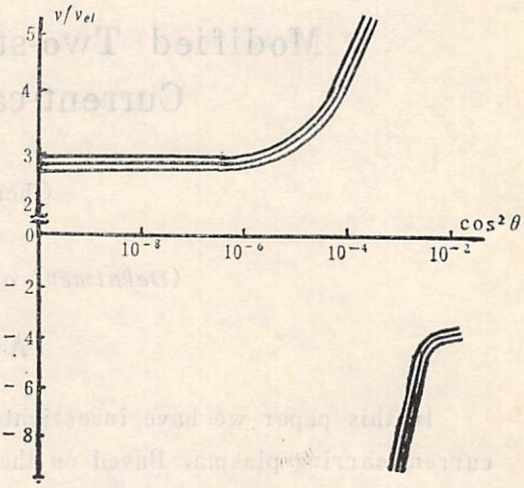


图 5 归一化增长率 ν/γ_{ei} 随$\cos^2\theta$变化曲线，其中$q=-1$，$D=-10^{-4}$，$R=10^{-8}$，10^{-6}，10^{-4}.

图 3 中两组曲线分别表示无电子流 ($q=1$) 及较小电子流 ($q=0.1$) 时增长率的变化关系. 由图知，这时该模都是不稳定的，存在电流时增长率较大. 另外，在 $\cos^2\theta$ 很小时增长率都几乎保持定值，分别为 0.22 和 0.45 左右. 但是，有电流存在时，在 $\cos^2\theta\sim 10^{-5}$ 处增长率急剧上升，而无电流时变化较缓慢. 特别应指出的是，在这两种情况下，热效应较大，增长率也较大. 图 4 和图 5 给出了较大电子流时($q=-0.1$, -1)，增长率随 $\cos^2\theta$ 的变化关系. 这两组曲线有类似之处. 它们都在 $\cos^2\theta\sim 10^{-4}$ 左右存在一个转换层，在该区域，增长率发生跳变，由正变成负，即波由增长变为阻尼，它们的差别在于，对于较小电子流情况，阻尼较深. 另外，这时热效应的存在使增长率减弱.

最后必须指出，我们的结果是在非均匀性及热效应为小量的情况下得到的，并且我们只考虑波矢与磁场几乎垂直的情况 ($\cos^2\theta\ll 1$). 如果非均匀性及热效应都较大，或者波矢与磁场交角不接近于90°，上述结果不成立. 对于这些情况，需要重新讨论.

参 考 文 献

[1] Krall. N. A., Liewer. P. C., *Phys. Rev.* A4(1971), 2094.
[2] Gladd, N. T., *Plasma Physics*, 18 (1976), 27.
[3] Lakhina, G. S., Sen, A., *Nuclear Fusion*, 13 (1973), 913.
[4] Willett, J.E, *J. Plasma Physis* 28 (1982), 527.
[5] Braginskii. S. I., Reviews of plasma physics Vol. 1, Consultants Bureau, New York, 1966, 205.

Modified Two-stream Instability in Current-carring Plasma

Chen Yinghua

(*Depatment of Modern Physics*)

Abstract

In this paper we have investigate the modified two-stream instability in the current-carring plasma. Based on the Braginskii form of the hydrodynamic equation system and also taking the density gradient and the collision interaction between electron and ion into consideration, we have derived the generalized dispersion relation and formulae for real frequency ω, and growth γ. It is found that the thermal effect increases the real frequency and destabilizes the mode in some region of the parameters. Finally, we give the numerical results of dependence of the growth rate of the instability on the propagation direction, the drift velocity, the density gradient and temperature.

Key words: current-carring plasma, modified two-stream instability, growth rate.

第17卷 第2期
1987年6月

中 国 科 学 技 术 大 学 学 报
JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Vol. 17 No.,2
Jun. 1987

一个非保守的柱稳定问题

陈 笃

近 代 力 学 系

摘 要

讨论煤矿竖井施工中井筒在自重作用下的稳定性问题。考虑井筒外侧存在的泥浆的“浮力”作用，得出一个非保守的力学模型。给出了分析结果且揭示出此问题的一些特殊性质。

关键词： 非保守系统，柱稳定，液体静力。

1 引言

钻井法是当前我国煤矿竖井建设中的一种主要施工方法．其做法大致是先用特大钻机钻成井孔，再以预制好的“管节”(钢筋混凝土井壁或钢板—混凝土复合井壁)逐段拼接，下沉到贮满泥浆的井孔中去以构成井筒，最后在井筒外侧的环形空间中充填水泥，完成井壁的支

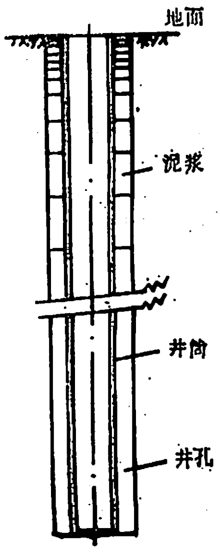


图 1

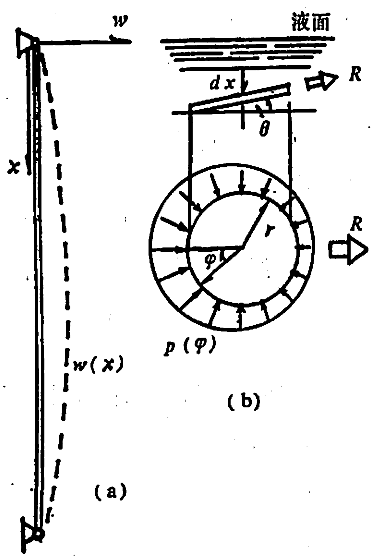


图 2

1986年9月23日收到，

护(图 1).随着竖井设计深度的不断增加,此种施工中拼接下沉后的井筒往往需直立数百米,在完成支护前整个结构的总体稳定性(自重作用下)就成为一个必须考虑的问题.现有的稳定校核是将下沉后的井筒按两端铰支的直柱处理,应用公式[1]

$$(ql)_{临界}=1.9\left(\frac{\pi^2 EI}{l^2}\right) \tag{1}$$

(其中 l, q, EI 分别是柱长,柱单位长重量,抗弯刚度)估算井筒的临界重量,从而决定竖井施工的可行深度.公式(1)系对"孤立"直柱用欧拉(Euler)法推导而得,式中并未计入周围介质的影响(井筒在完成支护前是浸没在泥浆之中),对此人们不免常有疑问:采用临界值(1)是否过于粗糙?1965年德国工程师H.林克曾提出过考虑泥浆浮力的意见[2],认为泥浆的浮力能起到减轻井筒自重的作用.H.林克给出的修正公式很简单:

$$(q^*l)_{临界}=1.9\left(\frac{\pi^2 EI}{l^2}\right) \tag{2}$$

其中修正后的井筒自重

$$q^*=q-\gamma F \tag{3}$$

这里 γ 为泥浆比重,F 是井筒断面积,γF 相当于按单位柱长计算的泥浆浮力.不过公式(2)有一个明显的可疑之点,即当 $q<\gamma F$ 时(实践中常是这种情况)从中将得出井筒永不失稳的结论(无论怎样增大柱长 l).推究原因则不难发现H.林克的浮力减轻自重说是值得商榷的:泥浆作用在井筒侧壁上的力只能是一种正压力,不可能是一种向上的切向力,那种想象中的能抵销自重作用的液体浮力实际并不存在.

本文目的是如实考虑液体的静力作用,分析泥浆对井筒临界平衡的可能的影响,给出此种稳定问题的更合理的表述,最终得出对公式(1)的改进意见.文中又将揭示出这个问题作为一个非保守体系的平衡稳定性问题的若干特点.

2 平衡方程

取坐标系统如图 2(a),以 $w(x)$ 表井筒轴线的挠曲.井筒(视作浸没在泥浆中的两端铰支的直柱)在自重作用下有理论上的直立平衡形态 $w(x)=0$,此时柱中内力为简单的轴向压力.为得出柱的稳定条件,欧拉法的思想是探讨柱在轴力影响下取得"邻近平衡"的可能性.在当前情况下,考虑到泥浆存在,可以写出柱的邻近平衡方程为[3]

$$EI\left(\frac{d^4w}{dx^4}\right)+\frac{d}{dx}\left(qx\frac{dw}{dx}\right)=\delta(x) \tag{4}$$

这里以 $\delta(x)$ 代表着柱在邻近的弯曲位形上所受到的静液作用力(侧向).关于此种静液作用力的出现及性质,可参看图 2(b).

图 2(b)所示柱微段因柱之微小挠曲而得到微小倾角 $\theta=\dfrac{dw}{dx}$,致使微段周线上各点到液面之距离发生变化.计及这一变化,沿微段周线的液体压力分布将成为

$$P(\varphi)=\gamma[x+(\gamma\cos\varphi)\theta] \quad (记号如图所示)$$

其合力大小

$$R=\left[\int_0^{2\pi}P(\varphi)\cos\varphi\cdot rd\varphi\right]dx$$
$$=\pi r^2\cdot\gamma\theta dx=\gamma F\cdot\theta\cdot dx$$

此合力为侧向，按单位柱长计，即有

$$\delta(x)=\gamma F\theta=\gamma F\frac{dw}{dx} \tag{5}$$

这一认识正是对H·林克的浮力说的具体修正，也是以下整个分析的基础。

以式（5）代入平衡方程（4），再联系到柱两端的铰支条件，柱的"邻近平衡"能否实现就归结到如下的特征值问题

$$\begin{cases} EI\dfrac{d^4w}{dx^4}+\dfrac{d}{dx}\left(qx\dfrac{dw}{dx}\right)-\gamma F\dfrac{dw}{dx}=0 \\ x=0：\ w=0,\ \dfrac{d^2w}{dx^2}=0 \\ x=l：\ w=0,\ \dfrac{d^2w}{dx^2}=0 \end{cases} \tag{6}$$

其中 q 为特征值，使问题（6）有非平凡解的最小 q 值将决定柱的临界重量。

取 $\xi=\dfrac{\pi x}{l}$ 使方程无量纲化并记 $\dfrac{dw}{d\xi}=w'$，$\dfrac{d^2w}{d\xi^2}=w''$…等等，此特征值问题最终成为

$$\begin{cases} w''''+\dfrac{\alpha}{\pi}(\xi w')'-\dfrac{\beta}{\pi}w'=0 \\ \xi=0：\ w=0,\ w''=0 \\ \xi=\pi：\ w=0,\ w''=0 \end{cases} \tag{6'}$$

其中

$$\alpha=ql\Big/\left(\frac{\pi^2EI}{l^2}\right)$$

$$\beta=\gamma Fl\Big/\left(\frac{\pi^2EI}{l^2}\right)$$

是两个无量纲参数，前者为自重参数，后者为"浮力"参数。

3 求解

值得注意的是，上述平衡方程中代表静液作用力的添加项$\left(-\gamma F\dfrac{dw}{dx}\right)$具有非保守的性质（即不存在与之相应的势能函数——力之功和路径有关），所以这是一个非保守的柱稳定问题。关于非保守的柱稳定问题，文献中讨论得较多的是所谓"跟踪力"作用下的柱稳定（参看，例如，［3］、［4］），象这样有实际意义的例子并不多见。

考虑到铰支条件，近似地取

$$w(\xi)=\sum_{i=1}^{n}a_i\sin i_\xi\quad(0\leqslant\xi\leqslant\pi) \tag{7}$$

以伽辽金（Галеркин）方法来处理问题（6′），有关于系数 a_1，a_2，…a_n 的齐次方程组

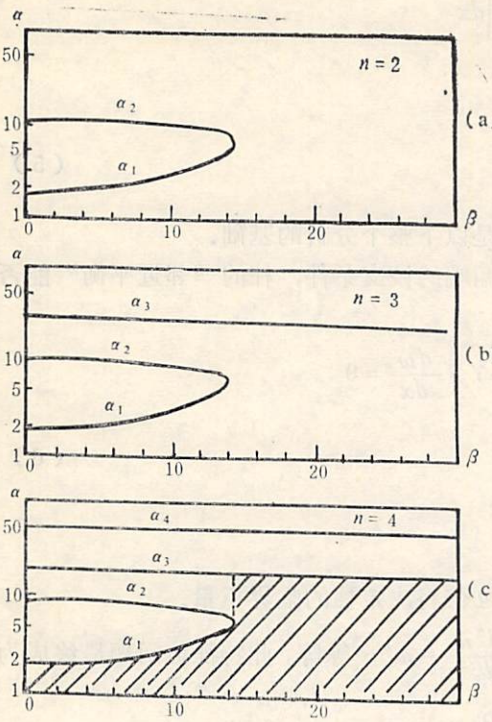


图 3

$$[C_{ij}]\begin{Bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{Bmatrix} = 0 \qquad (8)$$

此处$[C_{ij}]$为n阶方阵，非对称，其中元素

$$C_{ij}=\begin{cases} \dfrac{\pi}{2}\left(i^4-\dfrac{i^2}{2}\cdot\alpha\right) & (i=j) \\ 0 & (i\neq j\text{且}i+j\text{为偶}) \\ \dfrac{\alpha}{\pi}\cdot\dfrac{2ij(i^2+j^2)}{(i^2-j^2)^2}-\dfrac{\beta}{\pi}\cdot\dfrac{2ij}{i^2-j^2} & (i\neq j\text{且}i+j\text{为奇}) \end{cases}$$

对于给定的β值（代表“浮力”的影响），能使方程组（8）有非平凡解的最小α值（临界自重）由条件

$$\det[C_{ij}]=0 \qquad (9)$$

决定.

式(7)中之项数n分别取作2、3和4时方程(9)的解答情况（实根α_1，$\alpha_2\cdots$）见图3(a)，(b)，(c)。比较图中曲线可知，若β之值不太大（约不超过14.5），最小正根取$n=2$时的解答已足够准确，β值超过14.5后，取项数$n=2$计算将得不出结果（方程无实根），至小要取三项（$n=3$）计算才能说明问题，取四项($n=4$)时则对取三项的结果有数值上的改进但不带来性态上的变化. 于是，按“邻近平衡”观念，应判定图4(c)中的影线区为柱的稳定区. 问题是怎样解释在$\beta=14.5$前后临界值有一个大的跳跃.

鉴于邻近平衡观念作为稳定判据对非保守体系来说往往有失效的可能，进一步的探究是必要的.

4 动力学分析

平衡状态的稳定性归根到底是由体系受微扰后在平衡位置近旁的运动性质（运动发散与否）来决定. 引进惯性力的作用，写出当前体系自由振动的控制方程，有

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^4 w}{\partial\xi^4}+\dfrac{\alpha}{\pi}\dfrac{\partial}{\partial\zeta}\left(\xi\dfrac{\partial w}{\partial\xi}\right)-\dfrac{\beta}{\pi}\dfrac{\partial w}{\partial\xi}=-\dfrac{2}{\pi}\dfrac{\partial^2 w}{\partial\tau^2} \\ \xi=0:\ w=0,\ \dfrac{\partial^2 w}{\partial\xi^2}=0 \\ \xi=\pi:\ w=0,\ \dfrac{\partial^2 w}{\partial\xi^2}=0 \end{cases} \qquad (10)$$

其中$\tau=t\Big/\sqrt{\dfrac{ql^4}{2\pi^3 gFI}}$为无量纲时间.

若同样取展开式

$$w(\xi,\tau)=\sum_{i=1}^{n}a_i(\tau)\sin i\xi \qquad (0\leqslant\xi\leqslant\pi) \tag{11}$$

以伽辽金法将（10）转化为有限自由度形式，可得

$$[C_{ij}]\begin{Bmatrix}a_1\\a_2\\\vdots\\a_n\end{Bmatrix}+\begin{Bmatrix}\frac{\partial^2 a_1}{\partial\tau^2}\\\vdots\\\frac{\partial^2 a_n}{\partial\tau^2}\end{Bmatrix}=0 \tag{12}$$

此处矩阵$[C_{ij}]$之定义同前．对应于（12）的特征方程为

$$\det([C_{ij}]+\lambda^2[I])=0 \tag{13}$$

式中$[I]$为单位阵．按运动稳定性理论，体系之自由振动不发散应要求由方程（13）决定的所有特征根据均不出现正的实部．

与前述静力学方法的分析精度相当，可仍取$n=3$(展式(11)中保留前三项）来考虑这个问题：

方程（13）展开后为

$$\lambda^6+b_1\lambda^4+b_2\lambda^2+b_3=0 \tag{14}$$

或者，令$\mu=\lambda^2$，

$$\mu^3+b_1\mu^2+b_2\mu+b_3=0 \tag{14'}$$

其中

$$b_1=98-7\alpha$$

$$b_2=10.45\alpha^2-289\alpha+(1393+0.310\beta^2)$$

$$b_3=-2.79\alpha^3+108\alpha^2-(882+0.446\beta^2)\alpha+(1296+6.14\beta^2)$$

方程（14）的所有六个根(λ)均不出现正的实部即意味着方程（14′）的所有三个据（μ）同为负实数．应用代数学中的施多姆（sturm）定理来加以研究（参看，例如，[5]），可知这只有在以下诸条件同时满足时才能实现：

1） $b_1^2-3b_2>0$

2） $\dfrac{b_1(b_1b_2-9b_3)}{(b_1^2-3b_2)}-\dfrac{3}{4}\dfrac{(b_1b_2-9b_3)^2}{(b_1^2-3b_2)^2}-b_2>0$

3） $b_3>0$ （15）

4） $b_2>0$

5） $(b_1b_2-9b_3)>0$

（15）中每个条件都在$\alpha-\beta$平面上划分出一定的区域，所有这些区域的公共部分（限定在$\alpha>0,\beta>0$的范围内）则是按动力学准则得出的稳定区．数值计算表明，在当前情况下(15)中之条件2）和3）满足后其它条件均自动满足，所以这一稳定区实际上仅由条件2）和3）来决定，如图4．这里需要注意的是条件3），它是对特征方程（14）的自由项的要求．从(14)的等价形式（13）容易看出，此条件即是

$$\det[C_{ij}]>0$$

这说明图4中由它所决定的部分稳定边界和静力学分析中由条件（9）所决定的稳定边界的

左半部分正相重合，而动力学分析正是以补充条件（15）之2）修正了静力学分析的结果——这一修正在参数β超过14.5后开始起作用，它大大缩小了原先设想的稳定区，同时也消除了临界值跳跃的假象。

5 讨论

以上动力学分析中并未计入流体动力因素（这是一个较难处理的因素），故仅能在一定程度上预测井筒的稳定行为，其中给出的修正稳定边界与其说是定量的不如说是定性的。但这一分析确实揭示了静力学方法的局限性，如同"跟踪力"问题的探讨一样，又一次说明了处理非保守体系的稳定问题时动力学校核的必要。当前较肯定的一段稳定边界应该是动、静两种分析结论相重合的部分，即$0\leqslant\beta\leqslant14.5$一段。就工程设计的需要而言，此段边界已足够应用。事实上，如果注意到参数比$\dfrac{\alpha}{\beta}=\dfrac{q}{\gamma F}$，在图4中自坐标原点出发沿射线$OA$前行即相当于保持比值$q/\gamma F$不变而使柱长增大，

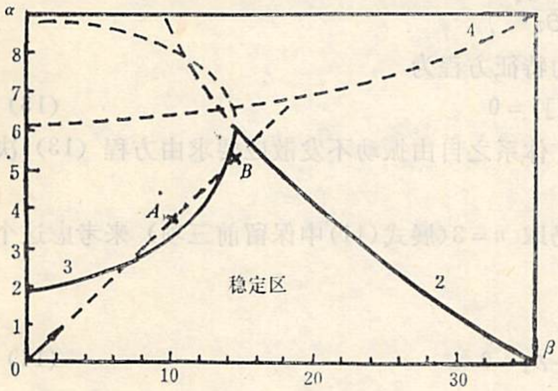


图 4

因一般情况下都有$q/\gamma F>0.3$，射线OA必将与此段边界相交。考虑到静力学分析中展式（7）取头两项的计算结果已充分接近此段边界，在应用上不妨将这一结果的解析式（从方程(9)得出）

$$\alpha=6.27-4.39\sqrt{1-4.75\times10^{-3}\cdot\beta^2}\quad(0\leqslant\beta\leqslant14.5)\tag{16}$$

取作对原始公式（1）的修正。容易看出，这一修正将总是给出较（1）为高的临界值。

从图4还可以看到一个有趣现象是，在一定条件下（比如$0.3<q/\gamma E<0.4$时）路径OA有两次通过稳定区的可能，这意味着随着柱长的增加体系的状态演变将是稳定→不稳定→稳定→不稳定。按动力学准则以更高一级的精度（取展式（11）中项数$n=4$）来考察图中点A（$\beta=10$，$\alpha=3.5$）和点B（$\beta=15$，$\alpha=5.25$）的性质，得出的结论同样是如此（即A点不稳定，B点稳定）。

本文中的分析方法也适用于内部贮有液体的管柱的稳定问题，这时需要改变的主要是方程（6）或（10）中非保守项前的符号。由于此种符号改变的后果是使矩阵$[C_{ij}]$产生一个转置，而矩阵的转置并不会影响到特征方程（9）或（13）的根，分析结论将大致相同。

参考文献

[1] 安徽省煤矿设计院，煤矿建井工程设计咨询课题，1985.5. 工程中数值方法学术会议（黄山）交流文件。

[2] H·林克，松散透水岩层中竖井井壁计算的发展过程和现状，1956年柏林国际建井会议论文（据1974年山东煤炭设计院译文）。

[3] Timoshenko, s., 弹性稳定理论(第二版),科学出版社 1965, p.3, pp.163—167.

[4] Болотин, В.В., Неконсервативные задачи тиории упругой устойчивости, ФИЗМАГИЗ Москва (1961) 15—20.
[5] Zurmühl, R., Numerical Analysis for Engineers and physicists, Springer-Verlag, Berlin 1976.

A Nonconservative Problem of Column Stability

Chen Du

(*Department of Modern Mechanics*)

Abstract

Seen as a stability problem of a long column under the action of dead weight, the stability of coal mine veritcal shaft during its construction is discussed. By taking into account the effect of drilling mud around the shaft, a non-conservative physical model is established. Numerical analysis is made to show the influence that the drilling mud may have on the shaft stability. Some unusual features of the problem are explored.

Key words: nonconservative system, column stability, hydrostatic force.

第17卷 第2期 中国科学技术大学学报 Vol.17, No.
1987年6月 JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY Jun. 1987

后掠型平板机翼模型的实验模态分析

张培强 冯文琴

(中国科技大学) (武汉水运工程学院)

摘 要

本文论述了四种不同的实验模态分析方法，即频域法（FDM）、Ibrahim法(ITD)、空间时间回归法(STRM)以及多输入空间时间回归方法(MSSTRM)，对平板机翼进行了模态分析．目的是比较和评价不同的模态识别技术．讨论各自的优缺点．显然，我们所提出的MSSTRM方法较其他方法更加有效．

关键词：振动，模态分析，系统识别，时间域，频率域．

引言

结构动态特性的研究在结构动态分析和设计中的重要性越来越被人们所重视．存在着几种方式刻划结构动态特性，其中之一是以结构的模态参数也就是阻尼自然频率、模态阻尼比和模态形状来描述．以实验的方法设法从所测得的结构输入和输出响应或者仅仅从结构的输出响应中识别结构系统的动态参数，即所谓实验模态分析或称系统参数识别．当代实验模态分析方法主要分两大类即频域法和时域法，而每类又包括若干方法，为了得到准确且可靠的模态参数，在同一结构上往往使用两种或更多的参数识别方法，以便互相比较和检验，评价它们的优缺点确定它们可使用的范围．

本文使用了四种不同的模态分析方法对铝制后掠型机翼模型进行了实验模态分析．第一种方法是频域法(FDM)，作者使用Nicolet 660A 双通道 FFT 分析仪及相应的 Nicolet 模态分析系统．第二种方法是当代广泛使用的时域分析中的 Ibrahim 法[1]．第三、四方法是空间时间回归方法[2]和多激励（由多次单激励构成）空间时间回归方法．我们把它们称之为 STRM 及 MSSTRM 方法．后三种方法均属于时间域分析方法，这些方法的软件是作者编写并通过数百次计算机模拟计算和在一系列典型构件上，如：梁、板、门架、圆管、圆柱壳等试验，证明是正确可靠的．

各种方法识别的结果见表1．相关的模态节线和模态形状见图4，图5．

1986年10月4日收到．

1 理论基础

1.1 频试法(FDM)

简而言之,FDM 就是从测得的结构系统频响函数(frequency response function)或者简称为传递函数(transfer function)出发,使用多自由度曲线拟合技术,提取所需的模态参数。

具体的方法是,人们可以证明模态参数与频率响应函数之间存在以下关系

$$H_{pq}(\omega)=L_{pq}+\sum_{r=r_a}^{r_b}\{[\psi_{pr}\cdot\psi_{qr}/\rho_r(j\omega-\lambda_r)]+[\psi^*_{pr}\psi^*_{qr}/\rho^*_r(j\omega-\lambda^*_r)\}+Z_{pq} \quad (1)$$

其中
$$\lambda_r=-\xi_r\omega_r+j\omega_r\sqrt{1-\xi_r^2}$$
$$\lambda_r^*=-\xi_r\omega_r-j\omega_r\sqrt{1-\xi_r^2}$$

ω_r 系统第 r 阶自然频率

ξ_r 系统第 r 阶模态阻尼比

ψ_{pr} 系统第 r 阶复模态向量第 p 个元素

ψ_{qr} 系统第 r 阶复模态向量第 q 个元素

ρ_r、ρ_r^* 是与初始条件和第 r 阶模态有关的复常数

r_a、r_b 在所感兴趣的频带内最低和最高模态阶数,$r_b-r_a=n$

L_{pq} 剩余柔度(*residual flexibility*)

Z_{pq} 惯性约束(*inertia restrain*)

$H_{pq}(\omega)$ 频率 ω、q 点激励、p 点响应的传递函数

以上公式(1)中 L_{pq} 和 Z_{pq} 分别表示失去的低阶和高阶模态的的影响。已知在感兴趣频带内测得的 $H_{pq}(\omega)$值,使用最小二乘法解非线性方程(1),提取各阶的模态参数 ψ_r、ω_r、ξ_r。

由 $H_{pq}(\omega)$构成的矩阵 $H(\omega)$称之为频响函数矩阵。频响函数矩阵中的任一列元素包含有所需要的确定模态参数的全部信息,由于其对称性,它的任一行元素也具有同样的性质,所以实际上只要测得频响函数矩阵任一列或任一行元素就可以利用这些元素来确定系统的模态参数。结构的激励信号可以是窄带随机、宽带随机或者确定性信号任何一种。

1.2 Ibrahim 法(ITD)

ITD 法是一种时间域模态识别技术。时域法基本思想是基于一个n个自由度、集中参数线性系统的动力学方程式

$$\boldsymbol{M}\ddot{X}+\boldsymbol{C}\dot{\mathbf{X}}+\boldsymbol{K}\boldsymbol{X}=\boldsymbol{F}(t)$$

其中 $\boldsymbol{M}$、$\boldsymbol{C}$、$\boldsymbol{K}$ 结构系统的质量矩阵、阻尼矩阵和刚度矩阵,均为 $n\times n$ 阶. $\ddot{X}$、$\dot{X}$、$\boldsymbol{X}$ 结构响应(加速度、速度和位移)向量,$n\times 1$ 阶.$\boldsymbol{F}(t)$外力向量,$n\times 1$. 阶然后将结构的时间域自由响应,通过适当的运算求得模态参数。

结构自由响应可以是位移、速度、加速度或应变等响应数据任何一种,可表示为

$$X(t)=\sum_{r=1}^{2n}\psi_r e^{\lambda_r t}+N(t) \tag{2}$$

ψ_r 结构第 r 阶复模态向量.

λ_r 结构第 r 阶复特征根，它与结构自然频率和阻尼之间关系见上面的公式.

$N(t)$ 与测量有关的噪音污染.

方程（2）是非线的，n 未知，问题是从已测得的一组 $X(t)$ 求解 ψ_r 和 λ_r.

Ibrahim 法将方程（2）的求解转换成一个特征值问题，其相应的特征值和特征向量与结构系统的模态参数有关．其次，引入超定的数学模型(oversized identification model)[1]，它的秩大于实际系统的秩（即在响应中被激出模态的个数），为了将结构真实的模态从噪音中分离出来，使用了模态置信 MCF[1] 或者说它正是由于使用超定数学模型产生的计算模态（computational modes）而分离出来的．因子（modal confidence factor）.

具体推导如下：

结构系统的响应矩阵 X 和 $\hat{X}$ 由以下元素构成

$$x_{ij}=x_i(t_j)$$

$$\hat{x}_{ij}=x_i(t_j+\triangle t_1)$$

$$i=1,2,\cdots\cdots n$$

$$j=1,3,\cdots\cdots s$$

$$s>n$$

其中 $x_i(t_j)$ 是第 i 个测量点在 j 时刻系统的自由响应，$x_i(t_j+\triangle t_1)$ 是测点 i 延迟 $\triangle t_1$ 系统的自由响应.

可设立以下的方程

$$\hat{X}=AX \tag{3}$$

从而解出系统矩阵 A，两种可能解的形式表示如下：

$$A_1=[\hat{X}X^T][XX^T]^{-1}$$

$$A_2=[\hat{X}\hat{X}^T][X\hat{X}^T]^{-1}$$

利用这两种形式的平均，有可能得到较好的模态阻尼比的结果，即

$$A=(A_1+A_2)/2$$

本文使用了奇异值分解技术，计算伪逆来求解系统矩阵 A，方法不但有效而且数值稳定.

得到 A 后，计算以下特征值问题

$$A\Psi_r=\mu_r\Psi_r \tag{4}$$

其中 Ψ_r 是第 r 阶复模态向量，μ_r 是与系统第 r 阶特征值 λ_r 有关的复数，即 $\mu_r=e^{\lambda_r \Delta t_1}$，由 μ_r 值可计算出系统相应的自然频率和阻尼比.

1.3 单激励的空间时间回归法(STRM)和多激励空间时间回归法(MSSTRM).

结构系统响应间的关系有可能表示为：

1.3.1 空间回归(space regression)

$$x_i(k+p)=\sum_{j=1}^{n}a_{ij}x_j(k) \tag{5}$$

$$i=1,2\cdots\cdots n$$

$$k=1,2\cdots\cdots m$$

其中　　n 测量点数

m 采样点数

p 响应间采样延迟数目，若延迟时间为$\triangle t_1$，采样间隔$\triangle$，则$\triangle t_1=p\triangle$

方程表示任意测量点 i，在 $k+p$ 时刻的响应值取决于 n 个测量点在时刻 k 的响应 值，a_{ij} 为空间回归系数。

1.3.2 时间回归(time regression)

$$x_i(k)=\sum_{q=1}^{l}b_{iq}x_i(k-q) \tag{6}$$

$$i=1,2\cdots\cdots n$$

$$k=l+1,\ \cdots\cdots l+m$$

方程表示任意测量点 i，在 k 时刻的响应取决于在相同点前 l 个时刻的响 应. b_{iq} 为时间回归系数.

1.3.3 空间——时间回归(STRM)

$$x_i(k)=\sum_{q=1}^{l}\sum_{j=1}^{n}a_{ij}^{q}x_j(k-q) \tag{7}$$

$$i=1,2,\cdots\cdots n$$

$$k=l+1,\cdots\cdots l+m$$

方程表示任意测量点 i，在 k 时刻的响应取决于 n 个测量点在 k 时 刻 前 l 个采 样值，a_{ij}^{q} 为空间——时间回归系数. 当 $l=1$，STRM 简化为空间回归，$n=1$，STRM 简化为时间回归.

以上和式写成矩阵形式

$$\begin{Bmatrix} x_1(k)\\ x_2(k)\\ \vdots\\ x_n(k)\end{Bmatrix}_{n\times 1}=-\begin{bmatrix} a_{11}^1 & a_{12}^1\cdots a_{1n}^1 & \cdots\cdots a_{11}^l & a_{12}^l\cdots a_{1n}^l\\ a_{21}^1 & a_{22}^1\quad a_{2n}^1 & \cdots\cdots a_{21}^l & a_{22}^l\cdots a_{2n}^l\\ \vdots & \vdots\qquad\vdots & \vdots & \vdots\qquad\vdots\\ a_{n1}^1 & a_{n2}^1\quad a_{nn}^1 & \cdots\cdots a_{n1}^l & a_{n2}^l\cdots a_{nn}^l\end{bmatrix}_{n\times(n\times l)}\begin{Bmatrix} x_1(k-1)\\ x_2(k-1)\\ \vdots\\ x_n(k-1)\\ x_1(k-2)\\ x_2(k-2)\\ \vdots\\ x_n(k-2)\\ \vdots\\ x_1(k-l)\\ x_2(k-l)\\ \vdots\\ x_n(k-l)\end{Bmatrix}_{(n\times l)\times 1}$$

或者

$$\boldsymbol{X}(k) = -\sum_{q=1}^{l} \boldsymbol{A}^q \boldsymbol{X}(k-q) \tag{8}$$

其中

$$\boldsymbol{X}(k) = \begin{bmatrix} x_1(k) \\ x_2(k) \\ \vdots \\ x_n(k) \end{bmatrix}_{n\times 1} \qquad \boldsymbol{A}^q = \begin{bmatrix} a_{11}^q & a_{11}^q \cdots a_{1n}^q \\ a_{21}^q & a_{22}^q \cdots a_{2n}^q \\ \vdots & \\ a_{n1}^q & a_{n2}^q \cdots a_{nn}^q \end{bmatrix}_{n\times n}$$

$$q = 1, 2 \cdots\cdots l$$

以上方程给出了任一选定的激励位置单一激励所产生的 n 几个测量点的自由响应.

1.3.4 多激励空间——时间回归（MSSTRM）

设 p 是激励位置的总数目，多次单激励的空间—时间回归

$$[\boldsymbol{X}^1(k), \boldsymbol{X}^2(k) \cdots\cdots \boldsymbol{X}^p(k)] = -\sum_{q=1}^{p} \boldsymbol{A}^q [\boldsymbol{X}^1(k-q), \boldsymbol{X}^2(k-q) \cdots\cdots \boldsymbol{X}^p(k-q)] \tag{9}$$

$$\because \quad \begin{Bmatrix} x_1(k) \\ x_2(k) \\ \vdots \\ x_n(k) \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \psi_{11} & \psi_{12} \cdots \psi_{1,n} \\ \psi_{21} & \psi_{22} \cdots \psi_{2,n} \\ \vdots & \\ \psi_{n1} & \psi_{n2} \cdots \psi_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{\lambda_1 k\Delta} \\ e^{\lambda_2 k\Delta} \\ \vdots \\ e^{\lambda_n k\Delta} \end{bmatrix}$$

代入（9）式得

$$\sum_{q=0}^{l} \boldsymbol{A}^q \boldsymbol{\Psi} \begin{Bmatrix} e^{\lambda_1 (k-q)\Delta} \\ e^{\lambda_2 (k-q)\Delta} \\ \vdots \\ e^{\lambda_n (k-q)\Delta} \end{Bmatrix}_{POE} = 0 \qquad POE = 1, 2 \cdots\cdots p \tag{10}$$

其中　　$\boldsymbol{A}^0$　为单位阵

$\boldsymbol{A}^q$　$q = 1, 2 \cdots\cdots l$ 为空间—时间回归系数矩阵

POE　为激励位置

从方程（9）中可解出 $\boldsymbol{A}^q$，从而得到系统矩阵 $\boldsymbol{A} = \{\boldsymbol{A}^0, \boldsymbol{A}^1 \cdots \boldsymbol{A}^l\}$. 系统的的 模态参数最后由解特征值问题决定[3].

2 实验模态分析

频域法(FDM)和时域法(ITD、STRM、MSSTRM) 的实验装置方框图分别见图 1 和图 2. 实验中使用的结构是 3/16 英寸厚铝制后掠翼模型，翼根部固支，其模型的 形 状大小见图 3，在模型表面共安排了54个测量点.

实验数据是由錘击鎚敲击模型表面产生的，在 FDM 中使用了瞬态力信号和由它产生的结构自由相应. 在 TDM 中使用的都是数学化后结构的自由响应信号. 为了增加 FDM 的频率分辨率及节省 TDM 的计算机 CPU 时间把所感兴趣的频带分成两段即 0—500Hz 和500—2000Hz. 对应这两段频率 FDM的采样间隔是0.0007800 秒和 0.0001953 秒，而对 TDM 是 0.0005秒和0.0001秒；为了减小测量中噪音污染的影响，在 FDM 中的频响函数使用互谱公

式计算且总体平均16次，而TDM中系统矩阵平均5次，在TDM中使用了30和36个自由度的超定数学模型来确定系统矩阵。

实验结果表明四种方法识别的结果是令人满意的。为了检查实验的可靠性和精确的程度，使用不同激励位置，不同参考点和不同滤波范围，结果都表示良好的一致性。例如，对于FDM，54点个测量点所得到的阻尼自然频率误差小于1%。在TDM中为了确定模态形状和节线位置实验分两步进行，第一步使用图3中标有×记号作为测点，第二步为了确定模态的细节，附加标有∘记号作为测点，这两步中相重合的位置作为识别模态的检验点，识别结果表明其结果是非常接近的。

3 比较和讨论

为了定量的表示各种方法识别结果的一致性，用各种方法识别的阻尼自然频率的相对误差FRD（以MSSTRM为基准）及FDM和MSSTRM、ITD和MSSTRM、STRM和MSSTRM模态向量之间模态形状相关系数MSCC来表示一致性的水平。

MSCC可分成两部分，一是两个模态向量之间的夹角θ，二是模态向量间幅值差相对百分比。RAD计算公式如下：

$$\cos^2\theta = \frac{|\psi_i^T\psi_j^*|^2}{\psi_i^T\psi_i^*\cdot\psi_j^T\psi_j^*}$$

$$\mathrm{RAD} = \mathrm{abs}\frac{|\psi_i^T\psi_i^* - \psi_j^T\psi_j^*|}{\psi_i^T\psi_i^*}$$

其中ψ_i和ψ_j表示用MSSTRM方法识别的和用FDM、ITD、STRM任一方法识别的模态向量。T表示向量转置、*为复共轭、abs表示取绝对值。阻尼自然频率的识别结果见表1，前5阶模态形状和节线图以及后6阶（即第6、7、10、12、13、14阶）节线图见图4。

显然，四种方法在识别结果上表示良好的一致性，以MSSTRM方法为基准，对于阻尼自然频率一般误差小于2%，最大误差是FDM第3阶为5.4%；对于模态向量RAD的一般误差小于3%，最大误差5.76%；对于θ角最小误差8.1°，最大11.5°。STRM方法的识别结果比其他方法更接近于MSSTRM，STRM可作为POE=1，MSSTRM的特殊情况。

MSSTRM方法使用多点激励，结构能量分布均匀，有利提高信噪比减小非线性，理论上讲它可识别高密度模态、重根及高阻尼的情况[4]。对于机翼模型在1600Hz以下的频带内，MSSTRM识别出14个模态，而STRM识别13个，FDM和ITD只有11个；它不必使用单位脉冲响应函数构成数据矩阵，仅用自由响应，这样就避免了从时间域到频率域，然后再从频率域到时间域两次变换，避免了由于变换而产生的泄漏（leakage），从而提高了识别精度；它不用FFT，并用多次的单激励来构成多激励的数据矩阵，这样可不使用复杂昂贵的多点激励设备；几种方法所使用的采样长度，以MSSTRM最短，STRM和ITD次之，FDM最长。

识别的频率上限STRM、MSSTRM比ITD高，因为为了防止“混淆现象”对于STRM和MSSTRM采样频率f_s大于$2f_{max}$（f_{max}指所感兴趣频带上限），对于采样间隔为0.0001秒，f_{max}可达5000Hz，对于ITD，f_s大于$2N_1f_{max}$，实验中$N_1=3$（N_1为两个自由

表 1 阻尼自然频率比较表

（使用四种识别方法）

模态阶数		识别方法						
		FDM	TDM	STRM 激励位置(POE)				MSSTRM
				7	10	27	平均	7,10,27
1	F	26.26	26.32	26.34	—	—	26.34	26.36
	FRD	0.38	0.15	0.08			0.08	
2	F	122.80	123.57	121.80	124.06	120.59	122.15	121.31
	FRD	1.23	1.86				0.69	
3	F	230.09	240.00	241.30	239.16	234.73	234.40	243.28
	FRD	5.40	1.35				2.01	
4	F	313.62	315.21	313.50	314.00	313.53	313.68	314.91
	FRD	0.41	0.10				0.39	
5	F	515.46	518.53	512.03	511.38	511.52	511.64	511.14
	FRD	0.85	1.45				0.10	
6	F	612.11	614.05	611.21	611.21	612.37	611.60	610.23
	FRD	0.31	0.63				0.22	
7	F	844.70	844.21	838.95	837.95	838.89	838.60	838.10
	FRD	0.79	0.73				0.06	
8	F	*	*	*	*	*	*	848.59
	FRD							
9	F	*	*	947.43	963.63	*	955.53	927.94
	FRD						2.97	
10	F	1014.63	1019.17	1008.27	1015.43	1008.28	1014.91	1006.47
	FRD	0.81	1.26				0.42	
11	F	*	*	*	*	*	*	1139.72
	FRD							
12	F	1203.40	1210.04	1203.15	1201.74	1200.45	1201.78	1202.88
	FRD	0.04					0.09	
13	F	1448.35	1454.23	1447.81	1444.72	1453.99	1448.84	1446.15
	FRD	0.15	0.56				0.19	
14	F	1534.80	1544.83	1519.88	1519.91	1519.66	1519.82	1517.73
	FRD	1.12	1.79				0.14	

注：F 阻尼自然频率（单位 Hz），

FRD 阻尼自然频率相对误差（%），

* 未识别出的模态，— 缺数据．

响应矩阵的时间延迟），所以，同样采样间隔0.0001秒，ITD方法识别上限仅有1667Hz.

从识别的机翼模型模态图中可见，模态阶数越高、节线越多；具有相同节线的不同模态比较，弯曲模态对应的阶数比扭转模态的阶数低，这是由于沿翼展方向弯曲刚度比扭转刚度弱的缘故；多数模态均为弯扭耦合型.

本实验是在美国威斯康星大学工程力学系振动实验室中进行的，得到了黄子春教授的热情帮助和指导，特此感谢.

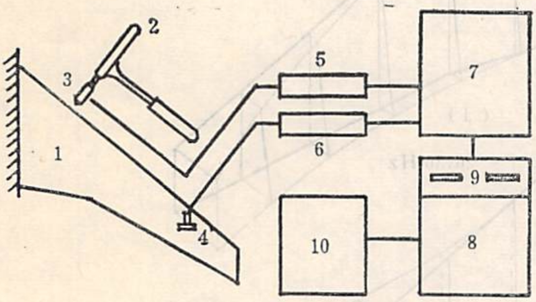


图 1 FDM实验方框图
1. 平板机翼模型，2. 敲击锤，3. 力传感器，4. 加速度传感器，5. 电源供给，6. 电荷放大器，7. 双通道FFT分析仪，8. 模态分析系统，9. 磁盘驱动器，10.图象显示终端.

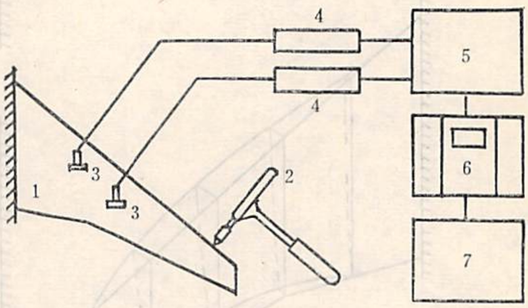


图 2 TDM实验方框图
1. 平板机翼模型，2. 敲击锤，3. 加速度传感器，4. 电荷放大器，5. 双通道滤波器，6. 数字示波器，7. 计算机.

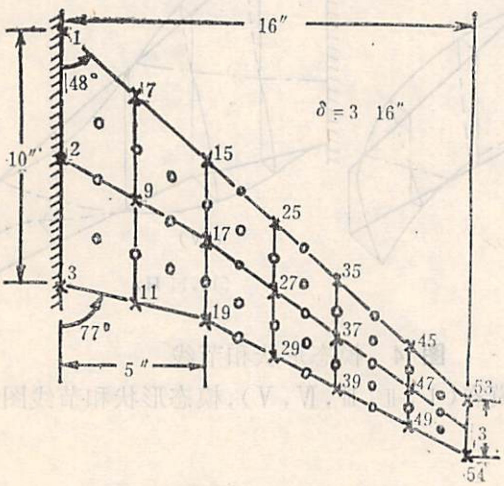


图 3 平板机翼模型

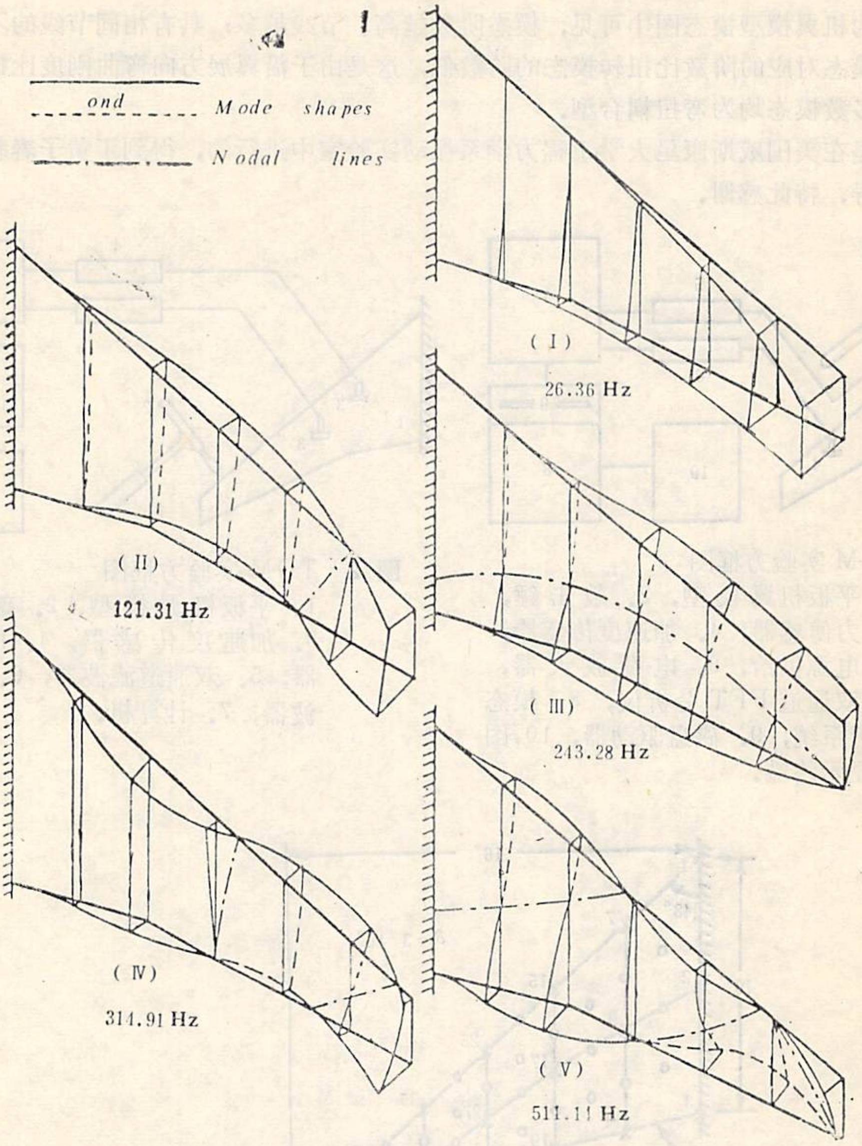


图 4 模态形状和节线

a。前五阶模态(Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ,Ⅳ,Ⅴ),模态形状和节线图.

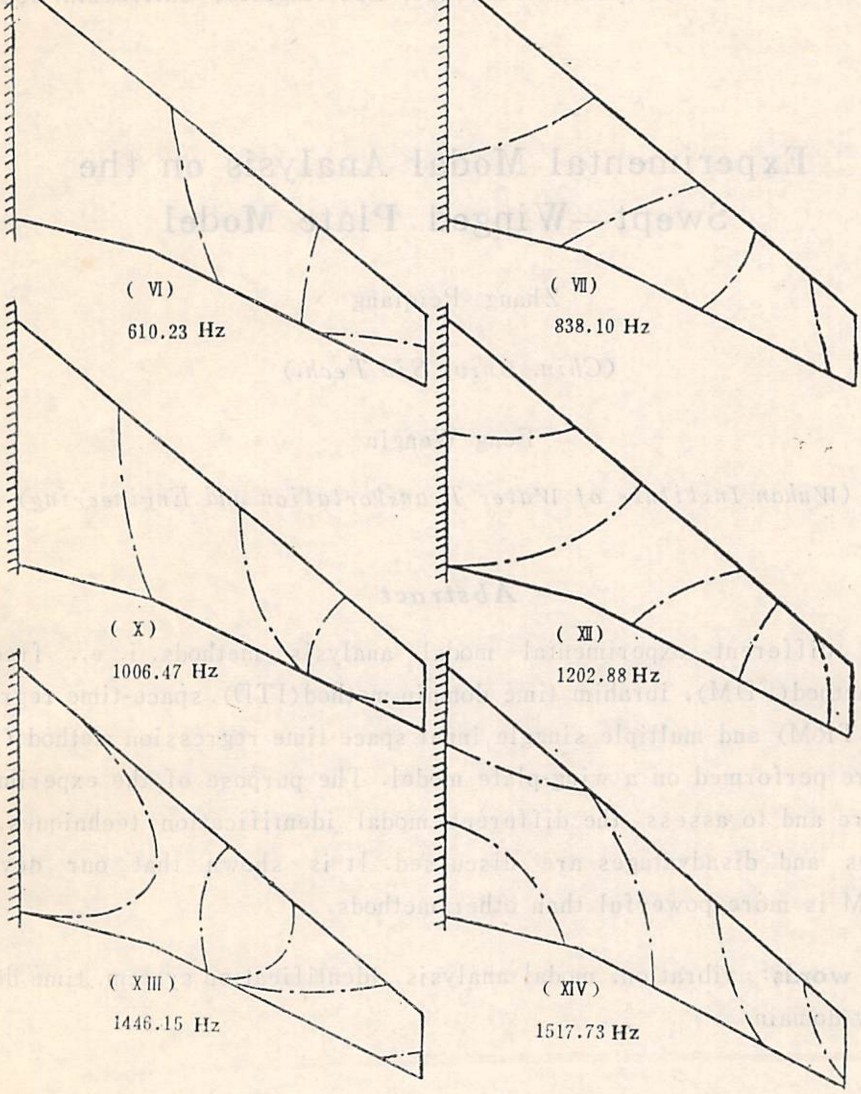


图 5

b. 第Ⅵ, Ⅶ, Ⅹ, Ⅻ, Ⅷ, XIv, 阶模态节线图

参 考 文 献

[1] Pappa, R. S., Ibrahim, S. R., "A Parametric study of the Ibrahim Time Domain Modal Identification Algorithm," Shock and Vibration Bulletin, NO. 51, Part 3, 1981, 43-72.

[2] Huang, T. C., Feng, W. Q., Zhang, P. Q., Proceedings of the international Conference on Vibration Problems in Engineering, Xian, China, 1986.

[3] Vold. H., Rocklin, G. T., International Modal Analysis Conference, Union College, 1982.

[4] Zhang, P. Q., Feng, W. Q., Huang, T. C., Proceedings of the 4 th International Modal Analysis Conference, Los Angeles, California, 1986.

Experimental Modal Analysis on the Swept—Winged Plate Model

Zhang Peiqiang

(*Chin, Univ. Sic Tech.*)

Feng Wengin

(*Wuhan Institute of Water Transportation and Engineering*)

Abstract

Four different experimental modal analysis methods, i. e., frequency domain method(FDM), ibrahim time domain method(ITD). space-time regression method(STRM) and multiple singgle input space-time regression method (MSSTRM) are performed on a wing-plate model. The purpose of the experiment is to compare and to assess the different modal identification techniques, their advantages and disadvatages are discussed. It is shown that our developed MSSTRM is more powerful than other methods.

Key words: vibration, modal analysis, identification system, time domain, frequency domain.

第17卷 第2期
1987年6月

中国科学技术大学学报
JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Vol.17, No.2
Jun. 1987

利用扩频通信的无线局部数据网

朱 近 康

（无线电电子学系）

摘 要

为了无线数据通信网的安全、可靠、高效率和多用户，本文提出用同步码分多址的扩频通信方式建网．用一个频道转发器，采用环状结构，利用正交编码进行扩频通信，构成无冲突的、各站收发可同时进行的分布式数据网．本文给出了扩频码长、网中站数和数据传输率的关系．网中数据站不多、环状宽度≤1km时，达到较好传输特性．采用环状分层和扩频码相位廷迟补偿技术，数据站数和环状宽度可不受限制，平均最大误码率也低．

关键词： 扩频通信，无线局部数据网，同步多址扩频通信．

1 引言

用无线通信构成局部数据网是随着计算机网的发展而发展起来的．这种方式建网有投资少、使用灵活、建网方便、用户可随时随地加入局部网等特点，是符合我国实际的一种局部数据网方式．

有名的ALOHA无线数据网是众所周知的，但基本ALOHA网是集中式的，效率低，完全是在有线通信原理上建立起来的[1]．不能满足数据网高效率、彼此自由交换数据、安全、可靠的要求．

目前，多址通信有频分多址、时分多址、码分多址等方式．码分多址通信方式，即扩展频谱通信方式，有抗干扰能力强、保密性好、多径衰落小、发射功率密度低等突出优点[2]．

本文提出利用同步扩频通信建立无线局部数据网，网结构如图1所示．网中各站完全平等，通过电波频道转发器使网中各数据站在彼此同步情况下互相自由交换数据．C_1、C_2、$\cdots C_m$为网中各数据站（或计算站），共m个，用第一频道向转发器发信号，在第二频道接收转发器转发来的信号．转发器正好相

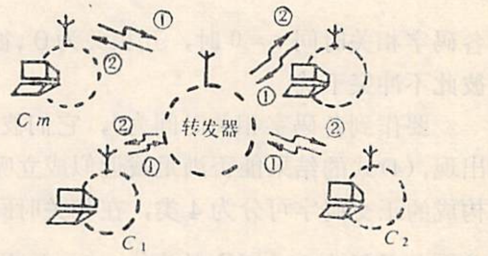


图 1 无线局部数据网结构示意图

反，第一频道接收，经转换频率后由第二频道发送。转发器还向各站提供同步基准。各站收发采用不同的正交码字，得以清楚区分，而彼此不冲突，构成完全分布局部式数据网[3]。

采用正文编码的同步扩频通信方式（数据网中各站数据交换可以是不同步的），选用m序列构成的同步时互相关为0的正交码，构成环状数据网。本文给出了扩频码长、网中站数、数据传输率、环状宽度和平均误码率的关系。在环状宽度≤1km时，有较好的传输特性。网中站数多、环状宽度大时，采用环状分层和扩频码相位延迟补偿技术，环状宽度可不受限制，传输特性也可改善。另外，扩展转发器的通信功能，还可同其它网连结，构成复盖面更大的网际系统。

2 使用正交编码的扩频通信

扩频通信是用要传送的数据对扩频码调制在更宽的频谱上传输，经接收解扩频码后，压缩频带获得数据。

正交编码的扩频通信是用正交码作扩频码的通信方式。正交编码有用哈达玛（Hadamard）矩阵生成的、相应波形与沃尔什（Walsh）函数一样的正交码，有由最大线性长度序列，即m序列构成的正交码，有由平方同余法生成的正交码等几种。其中码字生成简单方便，随机性好，有均匀的扩频特性，相关处理容易的要数用m序列构成的正交码。

在m序列的各相移序列后，附加+1的码元就可得到$N-1$个正交码字，其

$$N=2^n \tag{1}$$

n为m序列发生器级数。m序列附加+1码元后构成正交码示例如下：

（−1 +1 +1 +1 −1 −1 −1 −1 +1 −1 +1 −1 −1 +1 +1） m序列

（−1 +1 +1 +1 −1 −1 −1 −1 +1 −1 +1 −1 −1 +1 +1 +1） 正交码

每个码元宽T_c，正交码周期为$T=NT_c$。$N-1$个正交码字$Q(t)$的有关特性为

$$\frac{1}{T}\int_0^T Q_k(t+\delta)dt=0 \quad \delta\text{：任意常数} \tag{2}$$

$$\frac{1}{T}\int_0^T Q_k(t)Q_k(t)dt=1 \tag{3}$$

$$\frac{1}{T}\int_0^T Q_k(t)Q_i(t)dt=0 \tag{4}$$

各码字相关时间$\tau=0$时，互相关为0，彼此正交。也就是说数据网各站使用不同的正交码，彼此不冲突干扰。

要作到各码字相关时间为0，它们彼此得完全同步。实际上，由于种种原因同步偏差总会出现，(4)式的结果能否满足或近似成立呢？作者已进行过的研究结果表明[4 5]，由m序列构成的正交码字可分为4类，在相关时间$|\tau|\leq T_c$时，第1、2类或第1、3类之间的码字，彼此互相关仍为0，码字数为$\frac{N}{2}-1$，如表1所示。我们称第1、2类码字或第1、3类码字叫优选正交码字，可选出$\frac{N}{2}-1$个。文献[5]还给出，当$|\tau|>T_c$时，这些码字间的最大相关值≤$4|\tau-T_c|/T$。因此，用优选正交码字，可以获得互相关值极小，以至为0的扩频码。

表 1　正交码间的码元相关时间内的相关值

编码类	$\frac{1}{T}\int_0^T Q_k(t_k)Q_i(t_k+\tau)\,dt \quad \lvert\tau\rvert \leqslant T_c$				码字数
	第 1 类	第 2 类	第 3 类	第 4 类	
第 1 类	$-T_c$　0　T_c	$-T_c$　0　T_c	$-T_c$　0　T_c	$-T_c$　0　T_c	$\frac{N}{4}-1$
第 2 类	$-T_c$　0　T_c	$-T_c$　0　T_c	$-T_c$　0　T_c	$-T_c$　0　T_c	$N/4$
第 3 类	$-T_c$　0　T_c	$-T_c$　0　T_c	$-T_c$　0　T_c	$-T_c$　0　T_c	$N/4$
第 4 类	$-T_c$　0　T_c	$-T_c$　0　T_c	$-T_c$　0　T_c	$-T_c$　0　T_c	$N/4$
码字数	$\frac{N}{4}-1$	$\frac{N}{4}$	$\frac{N}{4}$	$\frac{N}{4}$	$N-1$

用正交码构成的扩频通信无线数据网的通信模型如图 2 所示. 图中仅给出 C_1 站向各站送出各种数据、各站接收的示意图，其中 $\cos\omega t$ 为载波，视理想情况收发载波均初相为0，$Q_{ij}(t)$ ($j=1,2,\cdots m$, $j\neq i$) i 站发往 j 站的为正交扩频码. 反之亦然.

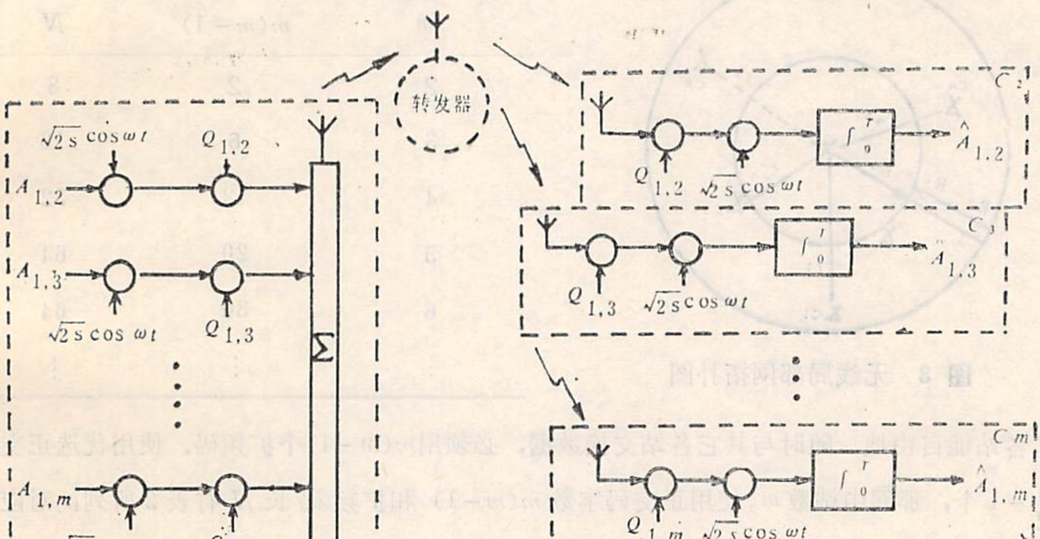


图 2　正交码扩频通信无线数据网的通信模型

3　无线局部数据网

无线局部数据网采用图 3 所示的拓扑结构. C_1、C_2、…C_m 为网中各计算站，分布在内

径R_1外径R_2的环状内，环状宽度为R_2-R_1。$R_1=0$呈园形．各站与园心0的距离分别为r_1，r_2，$\cdots r_m$，0设转发器。

在局部网中，不同正交码字代表不同数据站发出的数据．例如，C_1站发往$C_2, C_3, \cdots C_m$各站的数据采用

$$Q_{1,2}(t),\ Q_{1,3}(t),\cdots\cdots Q_{1,m}(t) \tag{5}$$

扩频码，而各站发给C_1站的数据，使用

$$Q_{2,1}(t), Q_{3,1}(t),\cdots Q_{m,1}(t) \tag{6}$$

扩频码．这样，收发各码字不同，互不干扰．接收者也明确知道是从哪一个站发来的数据．因此，整个局部数据网中各站要使用的正交码，用矩阵表示为

$$Q=\begin{bmatrix} 0 & Q_{1,2} & Q_{1,3} & \cdots & Q_{1,m} \\ Q_{2,1} & 0 & Q_{2,3} & \cdots & Q_{2,m} \\ & \vdots & & \vdots & \\ Q_{m,1} & Q_{m,2} & Q_{m,3} & \cdots & 0 \end{bmatrix} \tag{7}$$

这是对角线元素为0的矩阵，非0元素有$(m-1)m$个．也就是说，整个局部数据网要使用$m(m-1)$个扩频码字．同样，各站彼此交换的数据写成矩阵形式为

$$A=\begin{bmatrix} 0 & A_{1,2} & A_{1,3} & \cdots & A_{1,m} \\ A_{2,1} & 0 & A_{2,3} & \cdots & A_{2,m} \\ A_{m,1} & A_{m,2} & A_{m,3} & \cdots & 0 \end{bmatrix} \tag{8}$$

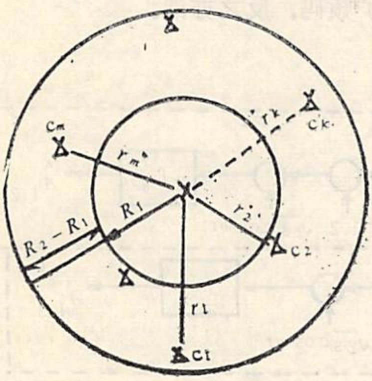


图 3 无线局部网拓扑图

表 2 $m, m(m-1)$, N的对应关系

m	$m(m-1)$	N
2	2	8
3	6	16
4	12	32
5	20	64
6	30	64
⋮	⋮	⋮

为了各站能自由地、随时与其它各站交换数据，必须用$m(m-1)$个扩频码．使用优选正交码字$\frac{N}{2}-1$个，那网中站数m，使用正交码字数$m(m-1)$和扩频码长N有表2所列的对应关系。

从上看出，只要有足够的扩频码字，用转发器，整个局部网仅用两个频道就可以构成完全分布式数据网。

4 网特性

根据以上分析，从转发站送出到各站的无线信号，加上噪声为

$$R(t)=\sum_{\substack{j=1\\ \neq i}}^{m}\sum_{i=1}^{m}A_{ij}Q_{ij}(t_{ij})\sqrt{2S}\cos(\omega_2 t+\theta_{ij})+n(t) \tag{9}$$

这里，A_{ij}：由 i 站发往 j 站的数据；$Q_{ij}(t_{ij})$：A_{ij} 数据使用的扩频正交码；S：载波功率，设各站相同，且设 $\theta_{ij}=0(j=1,2,\cdots m,j\neq i)$；$n(t)$：均值为 0 功率谱密度为 $N_0/2$ 的高斯白噪声。

假定C_1站接收C_2站来的数据，那么用 $Q_{21}(t)$ 码去解扩，得到

$$\hat{A}_{2,1}=\int_0^T R(t)Q_{2,1}(t_{2,1})\sqrt{2S}\cos\omega_2 t\,dt \tag{10}$$

经适当数学变换，在 C_1 站与 C_2 站跟踪锁定情况下，(11) 式的第一项是需要的数据，第二项是各站扩频码间干扰，第三项为信道噪声。

$$\hat{A}_{2,1}=A_{2,1}\cdot ST+\sum_{k=2}^{m(m-1)}A_k\cdot S\int_0^T Q_k(t_k)Q_{2,1}(t_{2,1})dt$$

$$+\int_0^T n(t)Q_{2,1}(t_{2,1})\sqrt{2S}\cos\omega_2 t\,dt \tag{11}$$

局部数据网中，转发器提供扩频码相位同步基准。由于电波传播时间因距离而异，各站收到同步基准有差异，因此各站发往转发器的扩频信号在相位上就会有偏差，不完全同步。例如，C_2 站、C_k 站把各自的数据送到 C_1 站时，两站扩频信号的同步偏差为

$$|t_k-t_2|=2|r_k-r_2|/C \qquad C\text{：光速} \tag{12}$$

C_1 站为获取 C_2 站数据，本地扩频码与 C_2 站扩频码跟踪锁定，那(12)式的偏差就是 C_1 站与C_k 站的扩频码同步偏差。设扩频码长为N，码元宽度为 T_c，使用优选正交码字，可以得到

$$\int_0^T Q_k(t_k)Q_{2,1}(t_{2,1})dt=0 \qquad (|t_k-t_{2,1}|\leqslant T_c\text{ 时}) \tag{13}$$

这样，(11) 式的第二项，各站扩频码间干扰为0。那么，

$$|r_k-r_2|\leqslant CT_c/2 \tag{14}$$

是满足(13)式的各站环状宽度分布限制。在这种情况下，各站交换数据的平均误码率为

$$P_e=\mathrm{erfc}\sqrt{2ST/N_0} \tag{15}$$

图4给出了相应数量关系。这与PSK通信方式的传输特性一样。若 $N=32$，$m=4$，$R=9.6$kbit/s 时 $R_2-R_1\leqslant488.3$m，$R=4.8$kbit/s 时 $R_2-R_1\leqslant976.6$m，$R=2.4$kbit/s 时 $R_2-R_1\leqslant2232.2$m。

如果 $$|t_k-t_{2,1}|>T_c \tag{16}$$

各正交扩频码间相关值

$$\int_0^T Q_k(t_k)Q_{2,1}(t_{2,1})dt\leqslant\frac{4(|t_k-t_{2,1}|-T_c)}{NT_c}\cdot\frac{T}{2} \tag{17}$$

假定

$$\xi_t=|t_k-t_{2,1}|=\frac{2|r_k-r_2|}{C} \tag{18}$$

r_k 为变量、r_2 为参变量，ξ_t 在环状宽度内属均匀分布，那对各种可能情况作统计平均，有

$$E(\xi_t) \leqslant \frac{1}{C}(R_2 - R_1) \tag{19}$$

$$V(\xi_t) \leqslant \frac{1}{3C^2}(R_2 - R_1)^2 \tag{20}$$

$$\sigma_\xi \leqslant \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{R_2 - R_1}{C} \tag{21}$$

各站扩频码间干扰，即(11)式的第二项为

$$W = \sum_{k=2}^{m(m-1)} A_k \cdot S\int_0^T Q_k(t_k) Q_{2,1}(t_{2,1}) dt$$

$$\leqslant \sum_{k=2}^{m(m-1)} 4S \cdot A_k(|t_k - t_{2,1}| - T_c) \tag{22}$$

A_k 为各站数据，+1、-1 随机出现，其均值为0。

$$E(W) = \sum_{k=2}^{m(m-1)} \overline{4S \cdot A_k(|t_k - t_{2,1}| - T_c)} = 0 \tag{23}$$

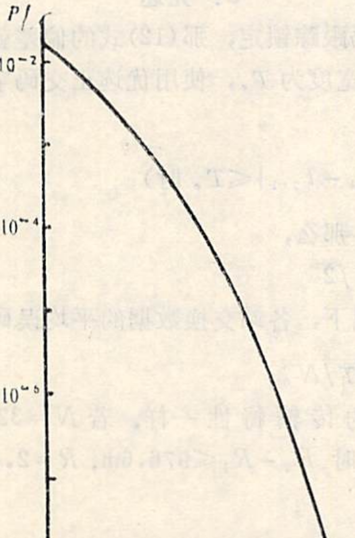


图 4 $|r_k - r_2| \leqslant \dfrac{CT_c}{2}$ 的特性

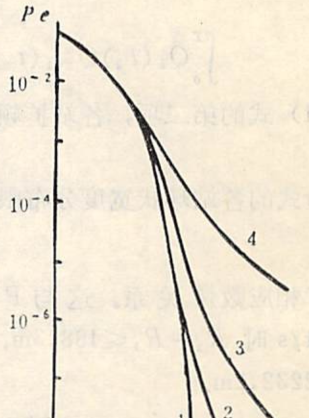


图 5 不同环状宽度的最大误码率

$$V(W) = \overline{\left[\sum_{k=2}^{m(m-1)} 4S \cdot A_k(|t_k - t_{2,1}| - T_c)\right]^2}$$

$$\leqslant S^2T^2\cdot\frac{16}{N^2}\cdot\frac{\sigma_\xi^2}{T_c^2}\cdot m(m-1) \tag{24}$$

$$\sigma_W\leqslant ST\frac{4\sqrt{m(m-1)}}{N}\cdot\frac{R_2-R_1}{\sqrt{3}\,CT_c} \tag{25}$$

整个局部网各站交换数据，收发都进行时，在满足（16）式的情况下，最大平均误码率为

$$P_e\leqslant\mathrm{erfc}\left(\frac{N_0}{2ST}+V(W)\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{26}$$

综合上述分析，可以得到在给定N、m、T_c、R_2-R_1情况下的最大平均误码率。图5给出了相应关系。图中曲线1、2、3、4与N、m、T_c、R_2-R_1的对应关系如表3所示。结果表明，网中站数不多，使用较短码长，$R_2-R_1\leqslant 1\text{km}$可获得较好的数据传输特性。信噪比为10db时，最大平均误码率低于10^{-4}。

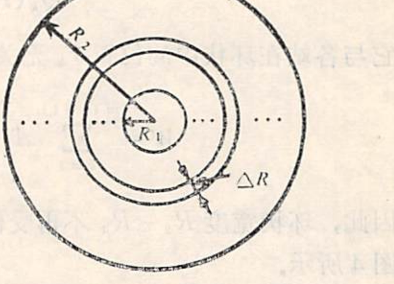


图 6 环状分层示意图

表 3 N、m、T_c和R_2-R_1关系对照表

参量		$m=2$ $N=8$ $T_c=14.88\mu s$ $R=9.6\text{kbit/s}$	$m=3$ $N=16$ $T_c=6.5/\mu s$ $R=9.6\text{kbit/s}$	$m=4$ $N=32$ $T_c=3.26\mu s$ $R=9.6\text{kbit/s}$	$m=5.6$ $N=64$ $T_c=1.63\mu s$ $R=9.6\text{kbit/s}$
R_2-R_1	1	1953.2m	976.6m	488.3m	244.1m
	2	2634.9m	1370.1m	766.6m	459.7m
	3	3316.6m	1763.8m	1044.9m	675.3m
	4	4273.0m	2149.4m	1317.6m	886.5m

注：1,2,3,4 为图曲线值

5 扩频码相位延迟补偿的网特性

上述分析表明，网中数据站不太多时，环状宽度1km左右，可以达到较好性能。如果数据站增加，如果环状宽度增大，较好的传输性能就不能保证。为了突破对环状宽度的限制，突破对网中数据站的限制，采用环状分层和扩频码相位延迟技术，可得到希望的特性。

局部数据网中转发器除作电波频道转发外，还为各站提供扩频码同步基准。以它为基准，C_1、C_2、$\cdots C_m$各站发射信号到达转发器后的时间分别为t_{r_1}，t_{r_2}，$\cdots t_{r_k}$，$\cdots t_{r_m}$。由于r_1，r_2，$\cdots r_k\cdots r_m$各不相同，t_{r_1}、$t_{r_2}\cdots t_{r_m}$也就不完全同步。如果各站都对自身时间$t_{r_k}(k=1,2,\cdots m)$作适当延迟$t_{D_k}(k=1,2,\cdots m)$，使

$$t_{r_k}+t_{D_k}=t_{R_2} \tag{27}$$

也就是C_1、C_2、$\cdots Cm$各站对自身时间$t_{r_k}(k=1,2\cdots m)$作t_{D_k}时间延迟，使各站时刻都以距转发器最远的R_2处的数据站时间一致，完成网中各站正交扩频码的相位同步。但是，

各站生成的正交码携带数据到达转发器的相位要完全一致，作到相互正交、码间干扰为0，t_{D_k} 必须满足

$$t_{D_k}=\frac{2(R_2-r_k)}{C} \tag{28}$$

这样，

$$Q_k(t)=Q_k(t_{r_k}+t_{D_k})=Q_k(t_{R_2}) \tag{29}$$

它与各站在环状中的位置 r_k 无关。因此，(11)式中的扩频码间干扰项为0，即

$$W=\sum_{k=2}^{m(n-1)} A_k\cdot S\int_0^T Q_k(t_{R_2})Q_{2,1}(t_{R_2})dt=0 \tag{30}$$

因此，环状宽度 R_2-R_1 不再受任何限制，各站交换数据的最大平均误码率如前述(15)式和图4所示。

实际上，按(28)式给出准确的扩频码相位延迟补偿是困难的。若采用如图6所示的环状分层作相位延迟补偿，就简便容易了。设环状宽度 R_2-R_1 按 $\triangle R$ 的宽分成 L 层，即

$$R_2-R_1=L\cdot\triangle R \tag{31}$$

层宽 $\triangle R$ 的大小，可按图5和表3所给的结果选取，那在同一分层中的各数据站的时间延迟 t_{D_k} 可以一样，或在这个值附近变动，如图5所示，仍能得到较好的数据传输特性。也就是说，当

$$l\triangle R\leqslant r_k-R_1<(l+1)\triangle R \tag{32}$$

时，

$$t_{D_k}=\frac{2(R_1+l\triangle R)}{C}\qquad (l=0,2,\cdots L-1) \tag{33}$$

这个 t_{D_k} 的离散选取，显然减轻了对扩频相位延迟补偿的要求，还减小了整个局部网的复杂性，并对其它时间、相位不完全同步的影响也会减轻。

6 结束语

利用正交码的同步扩频通信方式建立无线局部数据网，能实现无冲突完全分布式网结构。局部数据网采用环状结构，在网中数据站不多时，可以在1km左右环状宽度内，得到较低的平均误码率传输特性。如果环状宽度大，或数据站多，可采用扩频码相位延迟补偿技术，作到整个局部网各站扩频码完全同步，实现在任何环状宽度下，有任意多站的无线数据网通信。为减轻对相位延迟补偿的要求，减少无线数据网的技术复杂性，采用环状分层和延迟补偿离散选取法是有效的。分析结果表示，采用该方法 $\triangle R$1km 左右、信噪比 10db时，能达到低于 10^{-4} 的平均误码率。

关于利用转发器提供同步基准的具体方法、各站间自由交换数据的通信协议和相应的扩频通信设备要求等，将另外发表。

本项研究，同陈国良同志、王百鳴同志作过有益的讨论，也得到了杨衍明教授的支持，在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

[1] Abramson. N., The ALOHA system another alternative for computer communica tion, Proc. Fjcc, 1970, 281—285.

[2] Dixon. R. C., Spread spectrum system, John Wiley & Sons Inc., New York. 1976.

[3] 王百鳴，熊焰，朱近康，陈国良，大学环境中的实验性计算机局部网络的设计，全国第4次局部区域网络学术会议文集，1986，9.

[4] Zhu, Jinkang Performance of Spread Spectrum Synchronous Access Communi Cation System by Orthogonal Sequences, The Trans. of IECE of Japan, J68-B, No.3, 1985.

[5] Zhu, Jinkang Properities of Orthogonal Sequence in SSSA Communication System, The VII-th Symposium on IT. and Its Applications, Japan, 1984, 11.

Radio Data Local Area Network by Spread Spectrum Communication

Zhu Jinkang

(Department of Radio and Electronics)

Abstract

For safety, reliability, high efficincy and multiple, this paper proposes a radio data local area network being constructed by synchronous code divesion multiple access spread spectrum communication. Using a Radio chennel transfer unit and the orthogonal code spread spectrum communication, a fully distributed collision free data network can be formed by ring zone construction.

In this paper, it is presented that the relationship among the code length, the number of data stations and transfer rate. Under the condition of a few stations and ring width≦1km, good maximal bit error rate is obtained. This rate will be lower since the time delay compensation techniqne is applied.

Key words: spread spectrum communication, radio data local area network, synchronous spread spectrum access communication.

第17卷 第2期
1987年6月
中国科学技术大学学报
JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
Vol.17, No.2
Jun. 1987

恢复图象真实色彩的理论及方法

谢虎臣 张尧

(图象处理实验室)

摘 要

恢复图象真实色彩的问题来源于实际需要．我们利用色度学的原理，给出了摄象系统的数学模型，由此得出了进行颜色校正的一般方法，并用软件实现了线性校正．摄象系统被自然地分为摄取及显示两部份，我们分别讨论了二者对于颜色的不同的影响．

关键词：计算机视觉，彩色图象处理，色度学．

1 引言

计算机图象处理学的研究中大都把注意力放在图象轮廓、形状特征的抽取上[1]，而较少注意图象中物体的色彩，尤其是真实色彩．通常只用到伪彩色，这与图象处理的早期应用领域遥感有关．今天，大家更关心高维图象数据的识别，即判据来源于多幅图象，如果在不同位置上摄取的，这就是立体图象识别；或者在同一位置摄取但波段不同，这就是多波段图象识别。本文将讨论后者，即如何由摄得的图象数据恢复真实色彩．自然假定各波段限于可见光范围内．

真实色彩恢复问题的提出还有其应用背景．视觉系统的颜色功能是其重要的一部分，通常人眼对色彩更为敏感．在实现诸如中医舌诊的模拟这类课题中，恢复真实的颜色有着特殊的地位．因此我们认为计算机视觉系统后期的图象理解，应建立在可靠的前期处理的基础之上[2]．前期处理中应包括某种程度上的颜色校正．

本文讨论了色彩还原的理论基础，给出了用软件实现的一种方法．我们认为颜色的矢量表示，类似于一种展开过程，并由此得到摄象系统的数学描述．还指出仅摄取过程中颜色失真是不可逆的非线性失真，而显示部分则是线性的．在实现部分，给出了线性校正的结果．严格地说，校正过程与光源，摄象机都有关系，软件校正只能作为一种补充，不过对某些应用，它可能是足够的．

1986年7月17日收到．

2 模型

2.1 色度学结果

下面，我们将简略地叙述色度学的一些结果[3]：

物体的光谱功率分布为 $\varphi(\lambda)$，λ 为波长，RGB 系统标准色度观察者光谱三刺激值（颜色匹配函数）分别为 $\bar{r}(\lambda)$，$\bar{g}(\lambda)$，$\bar{b}(\lambda)$，则光谱 $\varphi(\lambda)$ 的三刺激值

$$R=\int_{\lambda} k\varphi(\lambda)\bar{r}(\lambda)d\lambda \tag{1.a}$$

$$G=\int_{\lambda} k\varphi(\lambda)\bar{g}(\lambda)d\lambda \tag{1.b}$$

$$B=\int_{\lambda} k\varphi(\lambda)\bar{b}(\lambda)d\lambda \tag{1.c}$$

其中 k 为调整因子.

人眼看见的物体的颜色即由（R，G，B）决定，色度坐标$\left(\dfrac{R}{R+G+B}，\dfrac{G}{R+G+B}，\dfrac{B}{R+G+B}\right)$为归一化的三刺激值. 显然，存在不同的光谱 $\varphi(\lambda)$ 使三刺激值相同，这就是所谓的同色异谱现象. 亮度计算可简单地叙述为物体的亮度与其三刺激值的亮度之和相等.

注意以上等价关系皆为视觉意义上的.

2.2 数学评注

某些函数可以在函数系（$f_1(x)$，$f_2(x)$，…，$f_3(x)$）上展开，例如

$$S(x)=\sum_{i=1}^{n} a_i f_i(x) \tag{2}$$

若（$f_1(x)$，$f_2(x)$，…，$f_n(x)$）为正交的，则系数

$$a_i=\int_{x} S(x)f_i(x)dx \tag{3}$$

从前面色度学的叙述中，我们发现刺激值与这里的展开系数有相似的形式. 可以认为人眼正是对光谱 $\varphi(\lambda)$ 作了某种展开.

自然，（$\bar{r}(\lambda)$，$\bar{g}(\lambda)$，$\bar{b}(\lambda)$）是不完备的，于是就有同色异谱现象. 它甚至不是正交的，这可由计算内积看出. 为什么人眼选择了这样一组非正交（但大致正交）的函数呢？是否这样于其完备性有所补偿？这些姑且作为问题在此提出.

至此，我们说明了函数展开及函数系正交、完备性与色度学的一些联系，后面我们将尽量按数学的方式叙述，这样更为明晰而一致. 下面讨论两个例子.

2.3 观察者与摄取——显示系统

摄象系统由两部分组成：摄取及显示，它们正好对应着展开与合成两过程. 设光谱敏感函数族分别为（$f_1(\lambda)$，$f_2(\lambda)$，$f_3(\lambda)$）及（$h_1(\lambda)$，$h_2(\lambda)$，$h_3(\lambda)$），在展开过程中，获得一组系数（a_1，a_2，a_3）

$$a_1=\int_{\lambda} S(\lambda)f_1(\lambda)d\lambda \tag{4.a}$$

$$a_2=\int_\lambda S(\lambda)f_2(\lambda)d\lambda \qquad (4.b)$$

$$a_2=\int_\lambda S(\lambda)f_3(\lambda)d\lambda \qquad (4.c)$$

然后用这组系数去激励 $h_1(\lambda)$，$h_2(\lambda)$，$h_3(\lambda)$，得到合成光谱（显示函数）

$$S'(\lambda)=a_1h_1(\lambda)+a_2h_2(\lambda)+a_3h_3(\lambda) \qquad (5)$$

观察者对于 $S(\lambda)$ 与 $S'(\lambda)$ 各产生一组刺激值，颜色的校正即通过某种途径使 $S'(\lambda)$ 的刺激值与 $S(\lambda)$ 的一致。

2.4 关于匹配光谱色实验

人眼的视觉机理仍是悬而未决的问题，虽然神经生理学家们已获得了大量的线索。为此我们将避免直接讨论人眼的匹配光谱色实验，转而讨论摄象系统的，试图从另一方向增加对视觉的理解。

波长为 λ 的单色光（设光强为1），经摄取部分，得到相应的一组系数

$$(f_1(\lambda),\ f_2(\lambda),\ f_3(\lambda))$$

另外，与之相匹配（这里匹配有明确的物理意义，即经摄取后产生的系数相同，而不是视觉心理学效果）的三原色刺激值分别为（$\bar{r}(\lambda)$，$\bar{g}(\lambda)$，$\bar{b}(\lambda)$）。设红原色光（光强为1）经摄取后对应的一组系数为

$$(f_{1r},\ f_{2r},\ f_{3r})$$

类似有

$$(f_{1g},\ f_{2g},\ f_{3g})$$

$$(f_{1b},\ f_{2b},\ f_{3b})$$

由匹配的意义得

$$f_1(\lambda)=f_{1r}\bar{r}(\lambda)+f_{1g}\bar{g}(\lambda)+f_{1b}\bar{b}(\lambda) \qquad (6.a)$$

$$f_2(\lambda)=f_{2r}\bar{r}(\lambda)+f_{2g}\bar{b}(\lambda)+f_{2b}\bar{b}(\lambda) \qquad (6.b)$$

$$f_3(\lambda)=f_{3r}\bar{r}(\lambda)+f_{3g}\bar{b}(\lambda)+f_{3b}\bar{b}(\lambda) \qquad (6.c)$$

从而我们看到，函数族（$\bar{r}(\lambda)$，$\bar{g}(\lambda)$，$\bar{b}(\lambda)$）与（$f_1(\lambda)$，$f_2(\lambda)$，$f_3(\lambda)$）有线性关系。

如果人眼中真的存在三种不同的感受器，那么是否可以说它们对光谱的敏感函数应是三刺激值函数的线性变换；或者说采用不同的几组三原色，各组刺激值也是互为线性变换的。

2.5 颜色校正原理

现在回到原来的问题，先说明什么叫颜色不失真。原物体光谱为 $S(\lambda)$，显然系统产生的物体象的光谱为 $S'(\lambda)$，采用 $CIE—RGB$ 系统，观察者所见的三刺激值分别为

$$R=\int_\lambda S(\lambda)\bar{r}(\lambda)d\lambda \qquad (7.a)$$

$$C=\int_\lambda S(\lambda)\bar{g}(\lambda)d\lambda \qquad (7.b)$$

$$B=\int_\lambda S(\lambda)\bar{b}(\lambda)d\lambda \qquad (7.c)$$

和

$$R'=\int_\lambda S'(\lambda)\bar{g}(\lambda)d\lambda \qquad (8.a)$$

$$G' = \int_\lambda S'(\lambda)\bar{g}(\lambda)d\lambda \tag{8.b}$$

$$B' = \int_\lambda S'(\lambda)\bar{b}(\lambda)d\lambda \tag{8.c}$$

当

$$R' = R,\ G' = G,\ B' = B$$

时，摄象系统不产生颜色失真。

将（5）代入（8.a），得

$$R' = \int_\lambda (a_1 h_1(\lambda) + a_2 h_2(\lambda) + a_3 h_3(\lambda))\bar{r}(\lambda)\cdot d\lambda$$

$$= a_1\int_\lambda h_1(\lambda)\bar{r}(\lambda)d\lambda + a_2\int_\lambda h_2(\lambda)\bar{r}(\lambda)d\lambda + a_3\int_\lambda h_3(\lambda)\bar{r}(\lambda)d\lambda$$

记

$$H_{r1} = \int_\lambda h_1(\lambda)\bar{r}(\lambda)d\lambda$$

$$H_{r2} = \int_\lambda h_2(\lambda)\bar{r}(\lambda)d\lambda$$

$$H_{r3} = \int_\lambda h_3(\lambda)\bar{r}(\lambda)d\lambda$$

则

$$R' = a_1 H_{r1} + a_2 H_{r2} + a_3 H_{r3} \tag{9.a}$$

类似地

$$G' = a_1 H_{g1} + a_2 H_{g2} + a_3 H_{g3} \tag{9.b}$$

$$B' = a_1 H_{b1} + a_2 H_{b2} + a_3 H_{b3} \tag{9.c}$$

写成矩阵形式

$$\begin{pmatrix} R' \\ G' \\ B' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{r1} & H_{r2} & H_{r3} \\ H_{g1} & H_{g2} & H_{g3} \\ H_{b1} & H_{b2} & H_{b3} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \tag{10}$$

$$= H\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$

这里H是由标准观察者三刺激值及显示函数族决定的矩阵。如果我们不考虑实际摄象系统中系数应为正数的要求，H并不会产生无法校正的失真。确实，可以在摄取部分后，经

$H^{-1}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$处理来实现校正。然而（$a_1, a_2, a_3$）通常是（$R$, G, B）的非线性函数，正是摄取部分产生了实质性的颜色失真。

在什么情况下摄入部分的失真可恢复呢？

如果（$f_1(\lambda)$，$f_2(\lambda)$，$f_3(\lambda)$）可以由（$\bar{r}(\lambda)$，$\bar{g}(\lambda)$，$\bar{b}(\lambda)$）线性表示，且（$f_1(\lambda)$，$f_2(\lambda)$，$f_3(\lambda)$）线性无关，这样

$$\begin{pmatrix} f_1(\lambda) \\ f_2(\lambda) \\ f_3(\lambda) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{1r} & \beta_{1g} & \beta_{1b} \\ \beta_{2r} & \beta_{2g} & \beta_{2b} \\ \beta_{3r} & \beta_{3g} & \beta_{3b} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{r}(\lambda) \\ \bar{g}(\lambda) \\ \bar{b}(\lambda) \end{pmatrix} \tag{11}$$

其中转移矩阵非奇异．则

$$\begin{aligned} a_1 &= \int_\lambda (\beta_{1r}\bar{r}(\lambda) + \beta_{1g}\bar{g}(\lambda) + \beta_{1b}(\lambda))S(\lambda)d\lambda \\ &= \beta_{1r}\int_\lambda \bar{r}(\lambda)S(\lambda)d\lambda + \beta_{1g}\int_\lambda \bar{g}(\lambda)S(\lambda)d\lambda + \beta_{1b}\int_\lambda \bar{b}(\lambda)S(\lambda)d\lambda \\ &= \beta_{1r}R + \beta_{1g}G + \beta_{1b}B \end{aligned}$$

类似地

$$\begin{aligned} a_2 &= \beta_{2r}R + \beta_{2g}G + \beta_{2b}B \\ a_3 &= \beta_{3r}R + \beta_{3g}G + \beta_{3b}B \end{aligned}$$

从而

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{1r} & \beta_{1g} & \beta_{1b} \\ \beta_{2r} & \beta_{2g} & \beta_{2b} \\ \beta_{3r} & \beta_{3g} & \beta_{3b} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} \tag{12}$$

这时失真可以被恢复．

如果（$f_1(\lambda)$，$f_2(\lambda)$，$f_3(\lambda)$）不能用（$\bar{r}(\lambda)$，$\bar{g}(\lambda)$，$\bar{b}(\lambda)$线性表示，情况将十分复杂，大都只能做到近似恢复．

在显示部分，观察到的三刺激值与激励系数间有线性关系；摄入部分并不如此，一般将有不可逆失真．

3 实验

3.1 系统描述

摄象系统采用 Model 75 型图象处理机，而处理部分则在 VAX11/750 型计算机上完成．彩色图片分别经过三种滤色镜输入，得到三波段图象数据；在显示部分，分红、綠、蓝三组对应示出，合成为一彩色图象．设图象数据为（y_1，y_2，y_3），若 $y_1 = y_2 = y_3$ 则三色的亮度相等，因而合成图象的总亮度与 $y_1 + y_2 + y_3$ 成正比．

设经摄取得到的图象数据为（x_1 x_2 x_3）^{T}，先对它作摄取校正，即使

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = f^{-1}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = f^{-1}f\begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} \tag{13}$$

f 一般是非线性的．然后再作显示失真的校正，由前面可知，这是线性的，可用 H^{-1} 乘上它，得

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{pmatrix} = H^{-1}\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = H^{-1}f^{-1}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \tag{14}$$

于是经过显示部分，观察值

$$\begin{pmatrix} R' \\ G' \\ B' \end{pmatrix} = H\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} \tag{15}$$

H的各元素为显示屏三色荧光粉的 RGB 系统三刺激值，f 则与摄象管有关，因而系统校正应先测得H及f。

3.2 线性校正的方法

上面讲到的是一般的校正方法，在实现时我们用线性假定加以简化，即认为

$$H^{-1}f^{-1}:\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} \tag{16}$$

各系数按下列方式确定：对红、綠、蓝三色，分别得到不同的 $(x_1\ x_2\ x_3)^T$，将它们分别对应于归一化的$(\bar{y}_1\ \bar{y}_2\ \bar{y}_3)^T$，这称为色调的校正。再用黑白二色对应于不归一化的值$(y_1\ y_2\ y_3)^T$，这相当于确定拉伸的范围，解此联立方程组，即可求得各系数。

具体过程如下：

红：$\begin{pmatrix} x_{1r} \\ x_{2r} \\ x_{3r} \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} k_r\bar{y}_{1r} \\ k_r\bar{y}_{2r} \\ k_r\bar{y}_{3r} \end{pmatrix}$ 绿：$\begin{pmatrix} x_{1g} \\ x_{2g} \\ x_{3g} \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} k_g\bar{y}_{1g} \\ k_g\bar{y}_{2g} \\ k_g\bar{y}_{3g} \end{pmatrix}$ 蓝：$\begin{pmatrix} x_{1b} \\ x_{2b} \\ x_{3b} \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} k_b\bar{y}_{1b} \\ k_b\bar{y}_{2b} \\ k_b\bar{y}_{3b} \end{pmatrix}$

同时

黑：$\begin{pmatrix} x_{1l} \\ x_{2l} \\ x_{3l} \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} y_{1l} \\ y_{2l} \\ y_{3l} \end{pmatrix}$ 白：$\begin{pmatrix} x_{1h} \\ x_{2h} \\ x_{3h} \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} y_{1h} \\ y_{2h} \\ y_{3h} \end{pmatrix}$

得方程组：

$$\begin{pmatrix}
1 & 0 & 0 & x_{1r} & x_{2r} & x_{3r} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\bar{y}_{1r} & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & x_{1r} & x_{2r} & x_{3r} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\bar{y}_{2r} & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x_{1r} & x_{2r} & x_{3r} & 0 & 0 & -\bar{y}_{3r} \\
1 & 0 & 0 & x_{1g} & x_{2g} & x_{3g} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\bar{y}_{1g} & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & x_{1g} & x_{2g} & x_{3g} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\bar{y}_{2g} & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x_{1g} & x_{2g} & x_{3g} & 0 & 0 & -\bar{y}_{3g} \\
1 & 0 & 0 & x_{1b} & x_{2b} & x_{3b} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\bar{y}_{1b} & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & x_{1b} & x_{2b} & x_{3b} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\bar{y}_{2b} & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x_{1b} & x_{2b} & x_{3b} & 0 & 0 & -\bar{y}_{3b} \\
1 & 0 & 0 & x_{1l} & x_{2l} & x_{3l} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & x_{1l} & x_{2l} & x_{3l} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x_{1l} & x_{2l} & x_{3l} & 0 & 0 & 0 \\
1 & 0 & 0 & x_{1h} & x_{2h} & x_{3h} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & x_{1h} & x_{2h} & x_{3h} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x_{1h} & x_{2h} & x_{3h} & 0 & 0 & 0
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ a_{11} \\ a_{12} \\ a_{13} \\ a_{21} \\ a_{22} \\ a_{23} \\ a_{31} \\ a_{32} \\ a_{33} \\ k_r \\ k_g \\ k_b \end{pmatrix}
=
\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ y_{1l} \\ y_{2l} \\ y_{3l} \\ y_{1h} \\ y_{2h} \\ y_{3h} \end{pmatrix}$$

注意：$(y_1\ y_2\ y_3)^T$的取值范围是 $(0\sim255\ \ 0\sim255\ \ 0\sim255)^T$，线性变换的结果有时会

跑到此范围以外，为此，对这种情形采用特殊的处理。我们试用下列方法：

1）若某一分量小于零，则保持矢量长度不变使该分量为零；

2）否则，保持矢量的方向不变（即不改变色调）使各分量按比例收缩，以回到取值范围内。

处理结果见附图*（略），效果是令人满意的。

4 结论

以上我们根据色度学的结果，给出了摄象系统的包括观察者在内的模型，并证明了显示部分的颜色失真是可以被恢复的（这里暂不考察实际的取值范围），而摄入部分常常带来不可恢复的失真。由于清楚地知道整个色彩的变化过程，我们提出了恢复颜色失真的一般方法，同时描述了我们完成的线性校正的实验。可以发现，软件校正不仅灵活有效，而且在颜色校正的同时也实现了拉伸等预处理，我们相信，在一定程度上还可以弥补光源的不足。

参 考 文 献

［1］［美］A. 罗申菲尔特，A. C. 卡克，数字图象处理，余英林等译，人民邮电出版社，北京，1982.

［2］Ballard, D. H., Brown, C. M., Computer Vision, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1982.

［3］荆其诚，焦书兰，喻柏林，胡维生，色度学，科学出版社，北京，1979.

［4］Williamson, S. J., Cummins, H. Z., Light and Color in Nature and Art, John Wiley and Sons, New York, 1983.

The Theory and Method of Real Color Restoration

Xie Huchen   Zhang Yao

(*Image Processing Lab, USTC*)

Abstract

The method to solve the problem of restoring real color comes from pratice. Using the results of chromatics, we present a mathematical model of the imaging system. The general method of restoring color is described and linear rectification is implemented through software. The system is naturally divided into two parts: imaging and displaying. Their different effects on color is also discussed.

Key words: computer vision, color tmage processing, chromatics.

第17卷 第2期　　中 国 科 学 技 术 大 学 学 报　　Vol.17, No.2
1 9 8 7 年 6 月　　JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY　　Jun. 1987

线性循环细胞自动机的动态分析

孙淑玲

（计算机科学技术系）

摘　要

本文利用线性循环细胞自动机的线性循环特性，把自动机问题归结为有限环 $R=F_q[x]/(x^n-1)$ 中的一些纯粹代数问题．即用中国剩余定理，把环 R 分解成一些子环的直和．然后将与这些子环相对应的小自动机的动态特性合成为原来自动机的动态特性．

关键词：细胞自动机，中国剩余定理，直和．

1　引言

细胞自动机是 Von Neumann 在四十年代作为神经网络数学模型而提出来的．随着大规模集成电路等电子技术的进展，细胞自动机理论在逻辑线路设计中也得到应用．近年来，人们对于细胞自动机以及更一般的棋盘（tesselation）自动机作了不少研究．1981 年，市川、稻垣和本多[1]研究了线性循环细胞自动机的动态特性．本文的目的是给出分析这种自动机动态特性的另一种方法，与[1]中一样，籍助于这种细胞自动机的线性循环特性，我们将自动机问题归结于有限环 $R=F_q[x]/(x^n-1)$ 中的一些纯粹代数问题（我们将[1]中的 p 元域推广成任意有限域 F_q 并不增加分析问题的复杂性）．但是与[1]中不同的是，我们用中国剩余定理将环 R 分解成一些子环的直和，然后将与这些子环相对应的小自动机的动态特性合成为原来自动机的动态特性．在这里，我们采用了 Elspas[2]和管纪文[3]研究内动机时所用的“圈积”运算，与[1]中方法相比，本文方法的计算简单也更形式化．同时，由我们的方法也很容易地推出[1]中§5所述关于这种自动机的一系列动态特性．

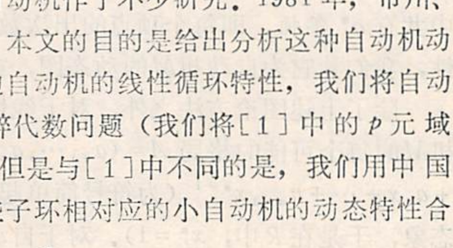


图 1

一个一维线性循环细胞自动机 M 是如下形式的一个装置：它有 n 个细胞 a_0, a_1, …,

1986 年 7 月 17 日收到．

a_{n-1}。每个细胞的可能状态表示成有限域 F_q 中的元素。假设在某个时刻 t，细胞 a_i 的状态为 $a_i(t)\in F_q$，称 $(a_0(t),\cdots,a_{n-1}(t))\in F_q^n$ 为自动机M在时刻 t 的格局。而下一时刻$t+1$的格局为 $(a_0(t+1),\cdots,a_{n-1}(t+1))$，其中

$$
\begin{aligned}
a_0(t+1) &= C_{n-1}a_0(t)+C_0a_1(t)+\cdots+C_{n-2}a_{n-1}(t)\\
a_1(t+1) &= C_{n-2}a_0(t)+C_{n-1}a_1(t)+\cdots+C_{n-3}a_{n-1}(t).\\
&\cdots\cdots\\
a_{n-1}(t+1) &= C_0a_0(t)+C_1a_1(t)t+\cdots+C_{n-1}a_{n-1}(t)
\end{aligned}
\tag{1}
$$

这里 $C_0,C_1,\cdots,C_{n-1}$ 是 F_q 中 n 个固定元素，叫作自动机M的联接系数（图（1）中只显示出对细胞 a_{n-1} 的作用）。也可以将（1）写成矩阵形式：

$$
\begin{gathered}
(a_0(t+1),\cdots,a_{n-1}(t+1))=(a_0(t),\cdots,a_{n-1}(t))T\\
t=0,1,2,\cdots
\end{gathered}
\tag{2}
$$

其中

$$
T=\begin{pmatrix}
C_{n-1} & C_{n-2} & \cdots\cdots & C_0\\
C_0 & C_{n-1} & & C_1\\
\cdots\cdots & & & \\
C_{n-2} & C_{n-3} & \cdots\cdots & C_{n-1}
\end{pmatrix}
$$

叫作自动机M的变换矩阵。于是，线性循环细胞自动机是[2]和[3]中所述的一种内动机。但是依照[2]和[3]中分析内动机的一般方法，需要求出变换矩阵T的 Jordan 标准型。当 n 很大时这不是一件容易的事情。本文是利用自动机M的线性循环特性，将问题化成有限环 $R=F_q[x]/(x^n-1)$ 上一些简单的代数问题。

上述自动机M的动态特性可以用一个有向图 $G=G(M)$ 来表示，G的顶点集合是自动机M中所有可能的格局，即为 $\{(a_0,\cdots,a_{n-1})\mid a_i\in F_q\}$。从而有 q^n 个顶点，而 $(a_0,\cdots,a_{n-1})\to(a_0',\cdots,a_{n-1}')$ 是G中的一条弧，当且仅当 $(a_0',\cdots,a_n')=(a_0,\cdots,a_{n-1})T$。换句话说，若自动机在某个时刻的格局为 $(a_0,\cdots,a_{n-1})$，则下一时刻的格局为 $(a_0',\cdots,a_{n-1}')$。于是图 G 中共有 q^n 条弧，即每个顶点的出次数均为1。从而图 $G=G(M)$ 反映出自动机M的动态特性，我们称它为自动机M的动态图，或简称为M的图。

除了上述图论方法之外，对于线性循环细胞自动机M还有如下的代数方法，我们将自动机M的每个可能的格局 $A=(a_0,\cdots,a_{n-1})$ 对应着环 $R=F_q[x]/(x^n-1)$ 中的元素 $A(x)=a_0+a_1x+\cdots+a_{n-1}x^{n-1}$（为符号简单起见，我们将多项式 $A(x)$ 等同于它在环R中的自然同态象，于是在R中，$x^n=1$）。对于自动机M的联接系数 $C_0,C_1,\cdots,C_{n-1}$，记

$$f(x)=f_M(x)=C_0x^{n-1}+C_1x^{n-2}+\cdots+C_{n-2}x+C_{n-1}\in R,$$

叫作自动机M的变换多项式。于是

$$
\begin{aligned}
A(x)f(x) &= (a_0+a_1x+\cdots+a_{n-1}x^{n-1})(C_0x^{n-1}+C_1x^{n-2}+\cdots+C_{n-2}x+C_{n-1})\\
&= (a_0C_{n-1}+a_1C_0+\cdots+a_{n-1}C_{n-2})+(a_0C_{n-2}+a_1C_{n-1}\\
&\quad+\cdots+a_{n-1}C_{n-3})x+\cdots+(a_0C_0+a_1C_1+\cdots+a_{n-1}C_{n-1})x^{n-1}.
\end{aligned}
$$

根据（1）式，这就表明自动机M中格局A的下一时刻格局对应的多项式为 $A(x)f(x)$，或者用M的图 $G(M)$ 中语言，就是若A和 A' 是图 $G(M)$ 中两个顶点，则 $G(M)$ 中有弧 $A\to A'\Longleftrightarrow A'(x)=A(x)f(x)$。

以后我们也把 $A(x)$ 说成是自动机M的格局（或图 $G(M)$ 中的顶点），于是下一时刻的格局（或在图 $G(M)$ 中顶点 $A(x)$ 的后继）即是 $A(x)f(x)$。

一个格局（或顶点）$A(x)$ 叫作化零的，是指存在 $m\geqslant 0$，使得 $A(x)f^m(x)=0$，满足此条件的最小 m 叫作 $A(x)$ 的化零级数。m 级化零格局在图 $G(M)$ 上叫作 m 级顶点。于是 0 级化零顶点只有一个：$A(x)=0$。若令 $(f^m(x),x^n-1)=h_m(x)$，$d_m=\deg h_m(x)$，则

$$A(x)\text{ 是}\leqslant m\text{ 级的化零顶点}\Longleftrightarrow A(x)f^m(x)=0\in R$$
$$\Longleftrightarrow x^n-1\mid A(x)f^m(x)\Longleftrightarrow h_m(x)\mid A(x)$$

从而 $\leqslant m$ 级的化零顶点共有 q^{n-d_m} 个。特别地，顶点 0 的入次数等于 $\leqslant 1$ 级化零顶点的个数 $=q^{n-d_1}$。而且图 $G(M)$ 中任何一个顶点 $B(x)$ 的入次数如果不是 0（即存在 $A_0(x)$ 使得 $A_0(x)f(x)=B(x)$），那么 $B(x)$ 的入次数也均为 q^{n-d_1}。这是因为顶点 $B(x)$ 的全部先导恰好为 $\{A_0(x)+A(x)\mid A(x)f(x)=0\}$。

顶点 $A(x)$ 叫作是周期的，如果存在某个 $m\geqslant 1$，使得 $A(x)f^m(x)=A(x)$。如果 m 是满足此式的最小正整数，称 m 为顶点 $A(x)$ 的周期，并且 $A(x)$，$A(x)f(x)$，$\cdots$，$A(x)f^{m-1}(x)$ 形成图 $G(M)$ 中长为 m 的圈。从而全体周期顶点形成图 $G(M)$ 中一些长度可能不同的圈，并且这些圈彼此不相交。由于 $G(M)$ 中每个顶点的出次数均为 1，不难想像出，每个非周期顶点经过一定的弧就走到某个圈中。这就表明，圈上每个顶点都长着一些"枝"，顶点 0 自成一个长度为 1 的圈。它上面的枝 T_0 正是由全部化零顶点组成的，而其它周期顶点上长着的枝其形状与 T_0 完全相同，这一点由线性代数即可推出。

综上所述，我们知道图 $G(M)$ 是一些圈的非交并，并且在各个圈上每个顶点均长着形状完全相同的枝。这样一来，为了研究线性循环细胞自动机M的动态结构，即为了弄清图 $G(M)$ 的结构，我们需要回答如下两个基本问题。

1）圈结构：图 $G(M)$ 共有多少个圈，每个圈的圈长是多少？

2）枝结构：顶点 0 上长着的枝是什么形状？

2 自动机M的分解

设 $q=p^l$，p 为素数。$n=p^h\cdot\lambda$，$p\nmid\lambda$，则在 $F_q[x]$ 中 $x^n-1=(x^\lambda-1)^{p^h}$。如果 $x^\lambda-1$ 在 $F_q[x]$ 中分解成

$$x^\lambda-1=g_1(x)g_2(x)\cdots g_r(x)$$

其中 $g_i(x)(1\leqslant i\leqslant r)$ 均是 $F_q[x]$ 中不可约多项式。由于 $p\nmid\lambda$，$x^\lambda-1$ 在 F_q 的代数闭包中无重根，从而 $g_i(x)(1\leqslant i\leqslant r)$ 是彼此不同的。而 $x^n-1=g_1(x)^{p^h}g_2(x)^{p^h}\cdots g_r(x)^{p^h}$。

根据中国剩余定理，环 $R=F_q[x]/(x^n-1)$ 有如下的直和分解

$$R\xrightarrow[\sim]{\varphi}R_1\oplus R_2\oplus\cdots\oplus R_r,\quad R_i=F_q[x]/(g_i(x)^{p^h})$$

其中 φ：$A(x)(\bmod x^n-1)\mapsto(A(x)(\bmod g_1(x)^{p^h})，\cdots，A(x)(\bmod g_r(x)^{p^h}))$ 对于每个 $f(x)\in F_q[x]$，以 π_f 表示在 R 或 R_i 中的"乘 f"映射，即 $\pi_f(A(x))=A(x)f(x)$，则下面的图表显然是交换的。

$$
\begin{array}{ccc}
R & \xrightarrow[\sim]{\varphi} & R_1 \oplus R_2 \oplus \cdots \oplus R_r \\
\pi_f \big\downarrow & & \big\downarrow (\pi_f, \cdots, \pi_f) \\
R & \xrightarrow[\sim]{\varphi} & R_1 \oplus R_2 \oplus \cdots \oplus R_r
\end{array} \qquad (3)
$$

从而环R中映射π_f的研究归结于每个环R_i中变换π_f的研究。此外，如果以$f_i(x)$表示$f(x)$用$g_i(x)^{p^h}$去除而得到的剩余，$\deg f_i(x) < \deg g_i(x)^{p^h}$，则在环$R_i$中$\pi_f = \pi_{f_i}$

我们也把环R_i中变换π_f看作是一个自动机M_i，或者等价地表示成一个图G_i，其中G_i的顶点集合即是R_i，而对任意$A(x)$，$A'(x) \in R_i$，图G_i中有弧$A(x) \to A'(x)$当且仅当在环R_i中$A(x)f(x) = A(x)f_i(x) = A'(x)$．下面两个定理表示图$G_i$有简单的形式（这是由于$R_i = F_q[x]/(g_i(x)^{p^h})$，而分母是不可约多项式的方幂）．

我们假定：

（＊）$R = F_q[x]/(g(x)^{p^h})$，$g(x)$为$F_q[x]$中不可约多项式，$d = \deg g(x)$，$f(x) \in F_q[x]$，G为环R中“乘$f(x)$”变换π_f所对应的图．

（1）周期情况：$(f(x), g(x)) = 1$．

在这种情况下，$f(x)$为环R中可逆元素．从而图G中每个顶点的出次数和入次数均为1．因为对于每个顶点$A(x) \in R$，均有唯一的先导$A(x)f^{-1}(x)$和唯一的后继$A(x)f(x)$．于是G是一些圈的非交并．我们以C_i表示一个长为i的圈．如果G恰好由m_i个长为i的圈C_i所组成（$0 \leqslant i \leqslant j$，$m_i \geqslant 0$），则我们记成如下的符号：

$$G = m_0 C_0 + m_1 C_1 + \cdots + m_j C_j$$

于是我们有

定理 1　在（＊）的假设之下，又令$(f(x), g(x)) = 1$，$f(x)$对于模$g(x)$的阶是l（即l是满足$f(x)^l \equiv 1 \pmod{g(x)}$的最小正整数），并且令$g(x)^\lambda \| f(x)^l - 1$，则

$$
G = C_1 + \frac{q^{\lambda d} - 1}{l} C_l + \frac{q^{\lambda p d} - q^{\lambda d}}{lp} C_{lp} + \cdots + \frac{q^{\lambda p^{t_0} d} - q^{\lambda p^{t_0 - 1} d}}{lp^{t_0}} C_{lp^{t_0}}
$$

$$
+ \frac{q^{p^h d} - q^{\lambda p^{t_0} d}}{lp^{t_0 + 1}} C_{lp^{t_0+1}}, \quad 其中\ t_0 = \left[h - \frac{\log \lambda}{\log p} \right]
$$

证明　我们首证明：

若$\lambda p^{t-1} < k \leqslant k \leqslant \lambda p^t \ (t \geqslant 1)$，则$f(x)$模$g(x)^k$的阶为$lp^t$．　　（4）

这是因为：设$f(x)$模$g(x)^k$的阶为N．由定理假设可知$f(x)^l \equiv 1 \pmod{g(x)^\lambda}$，从而$f(x)^{lp^t} \equiv 1 \pmod{g(x)^{\lambda p^t}}$．由于$k \leqslant \lambda p^t$，从而$f(x)^{lp^t} \equiv 1 \pmod{g(x)^k}$，$N \mid lp^t$．另一方面，由定理假设可知$f(x)^l = h(x)g(x)^\lambda + 1$，$g(x) \nmid h(x)$，从而

$$f(x)^{lp^{t-1}} = h(x)^{p^{t-1}} g(x)^{\lambda p^{t-1}} + 1$$

于是$g(x)^{\lambda p^{t-1}} \| f(x)^{lp^{t-1}} - 1$．由于$k > \lambda p^{t-1}$，可知$N > lp^{t-1}$．又显然有$l \mid N$．再加上上面证明的$N \mid lp^t$即得$N = lp^t$．这就证明了结论（4）．

现在证明定理1：令

$M_t=\{A(x)\in R\,|\,g(x)^e\,\|\,A(x),\ p^h-\lambda p^t\leqslant e<p^h-\lambda p^{t-1}\}$，$t=1,2,\cdots,t_0$。当 $A(x)\in M_t$ 时，$A(x)=g(x)^e h(x)$，$g(x)\nmid h(x)$，而 $A(x)$ 的周期是满足 $g(x)^e h(x) f(x)^N \equiv g(x)^e h(x)\pmod{g(x)^{p^h}}$ 的最小正整数 N．即是满足 $f(x)^N\equiv 1\pmod{g(x)^{p^h-e}}$ 的最小正整数N．由于 $\lambda p^{t-1}<p^h-e\leqslant\lambda p^t$，由（4）式可知 $N=lp^t$．即 $A(x)\in M_t$ 时，$A(x)$ 的周期为 lp^t．当 $1\leqslant t\leqslant t_0$ 时，M_t 中共有 $q^{\lambda p^t d}-q^{\lambda p^{t-1}d}$ 个元素．从而图G中共有 $\frac{1}{lp^t}(q^{\lambda p^t d}-q^{\lambda p^{t-1}d})$ 个长为 lp^t 的圈．类似地，图G中还有 $\frac{1}{lp^{t_0+1}}(q^{p^h d}-q^{\lambda p^{t_0}d})$ 个长为 lp^{t_0+1} 的圈．最后，图G中还有 $\frac{(g^{\lambda d}-1)}{l}$ 个长为 l 的圈．以及由顶点 0 构成的一个长为 1 的圈．合起来即得定理 1．

（2）化零情况：$g(x)\,|\,f(x)$．

在这种情况下，$f(x)=g(x)^e h(x)$，$g(x)\nmid h(x)$，$e\geqslant 1$．设 $\lambda=\left[\frac{p^h}{e}\right]$（$\geqslant\frac{p^h}{e}$的最小整数），则 $e\lambda\geqslant p^h$，从而对于每个顶点 $A(x)\in R$，$\pi_f^\lambda(A(x))=A(x)f(x)^\lambda=A(x)h(x)^\lambda g(x)^{\lambda e}=0$，即图$G$中所有顶点都是化零的．于是$G$即为由顶点 0 组成的长为 1 的圈上再长着一个"枝"．我们以 α_i 表示G中 i 级顶点的个数（$i=0,1,2,\cdots,\lambda$）则图G可以表示成

$$G=\Gamma_0+\alpha\Gamma_1+\cdots+\alpha_\lambda\Gamma_\lambda,\quad(\alpha_i\geqslant 0)$$

假如图 $\Gamma_0+2\Gamma_1+3\Gamma_2$ 的结构即为图（2）所示．我们有

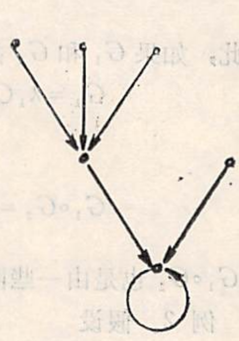


图 2

定理 2 在（*）的假定之下，又设 $f(x)=g(x)^e h(x)$，$g(x)\nmid h(x)$，$e\geqslant 1,\lambda=\left[\frac{p^h}{e}\right]$，则

$$\begin{aligned}G=\Gamma_0&+(q^{ed}-1)\Gamma_1+(q^{2ed}-q^{ed})\Gamma_2+\cdots\\&+(q^{(\lambda-1)ed}-q^{(\lambda-2)ed})\Gamma_{\lambda-1}\\&+(q^{p^h d}-q^{(\lambda-1)ed})\Gamma_\lambda\end{aligned}$$

证明 设顶点$A(x)$的化零级数为 t，$1\leqslant t\leqslant\lambda$，$A(x)=g(x)^s k(x)$，$g(x)\nmid k(x)$，$s\geqslant 0$，则 t 为满足

$$A(x)f(x)^t=g(x)^s k(x)g(x)^{et}h(x)^t\equiv 0\quad(\operatorname{mod} g(x)^{p^h})$$

的最小正整数 t．于是 $s+e(t-1)<p^h\leqslant s+et$．即 $p^h-et\leqslant s<p^h-e(t-1)$．当 $1\leqslant t\leqslant\lambda-1$ 时，满足这条件的 $A(x)$ 即 t 级化零顶点共有 $q^{ted}-q^{(t-1)ed}$ 个．而λ级化零顶点共有$q^{p^h d}-q^{(\lambda-1)ed}$ 个．于是即证定理 2．

3 自动机M_i的合成

现在回到原来问题．我们在§1中已经把环 $R=F_q[x]/(x^n-1)$ 分解成一些环 R_i（$1\leqslant i\leqslant r$）的直和，$R_i=F_q[x]/(g_i(x)^{p^h})$．而 $\pi_f(=\pi_{f_i})$在 R_i 上的作用对应着动态图 G_i．

根据§2的两个定理，对于周期情况（$g_i(x)\nmid f(x)$）和化零情况（$g(x)|f(x)$）分别得到了图G的结构。下一步就是要从图G_i（$1\leqslant i\leqslant r$）得到自动机M的图G。在这里我们采用[2]或[3]中研究内动机的“圈积”方法。由于思想完全相同，我们略去证明细节而只叙述结果。

设G_1和G_2是两个有向图。V_1,V_2分别是它们的顶点集合。我们如下定义一个新的图$G=G_1\circ G_2$：G的顶点集合为$V_1\times V_2$，而$(V_1,V_2)\to(V_1',V_2')$是G中的弧当且仅当$V_1\to V_1'$和$V_2\to V_2'$分别是G_1和G_2中的弧。如此定义的图G称作是G_1和G_2的圈积。不难看出，有向图集合上的圈积运算是满足结合律的，从而可以定义多个有向图的圈积$G_1G_2\circ\cdots\circ G_m$。

例 1．如前一样，以C_n表示一个长为n的圈则不难验证，

$$C_n\circ C_m=(n,m)C_{[n,m]}\qquad(m,n\geqslant1)$$

其中(m,n)和$[m,n]$分别表示m和n的最大公约数和最小公倍数。图3表示出$C_4\circ C_6=2C_{12}$。

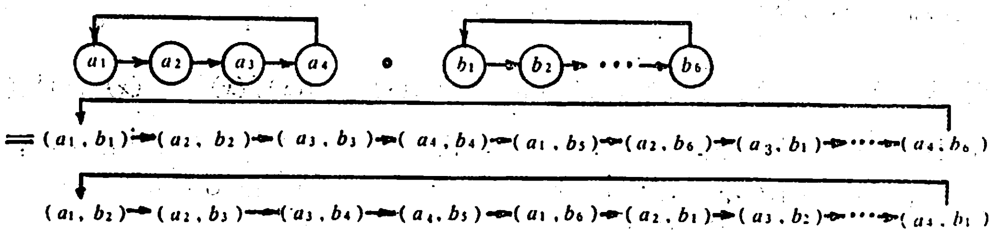


图 3　$C_4\circ C_6=2C_{12}$

因此，如果G_1和G_2都是由一些圈所组成的，即

$$G_1=\lambda_1C_1+\lambda_2C_2+\cdots+\lambda_tC_t,\quad G_2=\mu C_1+\mu_2C_2+\cdots+\mu_sC_s$$

则

$$G_1\circ G_2=\sum_{\alpha=1}^{t}\sum_{\beta=1}^{s}\lambda_\alpha\mu_\beta(C_\alpha\circ C_\beta)=\sum_{\alpha=1}^{t}\sum_{\beta=1}^{s}\lambda_\alpha\mu_\beta(\alpha,\beta)C_{[\alpha,\beta]}$$

即$G_1\circ G_2$也是由一些圈组成的。对于多个G_i也有类似的情形。

例 2．假设

$$G_1=\Gamma_0+\lambda_1\Gamma_1+\cdots+\lambda_t\Gamma_t,\quad G_2=\Gamma_0+\mu_1\Gamma_1+\cdots+\mu_s\Gamma_s$$

如果形式上定义$\Gamma_n\circ\Gamma_m=\Gamma_{\max(n,m)}$（这反映了如下的事实：如果$V_1$和$V_2$分别为图$G_1$和$G_2$的$n$级和$m$级化零顶点，则$(V_1,V_2)$是$G_1\circ G_2$的$\max(n,m)$级化零顶点）。可以验证（参见[2]或[3]）

$$G_1\circ G_2=\sum_{\alpha=0}^{t}\sum_{\beta=0}^{s}\lambda_\alpha\mu_\beta\Gamma_\alpha\circ\Gamma_\beta=\sum_{\alpha=0}^{t}\sum_{\beta=0}^{s}\lambda_\alpha\mu_\beta\Gamma_{\max(\alpha,\beta)}.\quad\lambda_0=\mu_0=1$$

从而$G_1\circ G_2$与G_1,G_2有同样的形式。图（4）表示出

$$(\Gamma_0+\Gamma_1+2\Gamma_2)\circ(\Gamma_0+2\Gamma_1+3\Gamma_2)=\Gamma_0+5\Gamma_1+18\Gamma_2$$

最后我们回到本题。假设

1) $R=F_q[x]/(x^n-1)$，$n=p^k\cdot\lambda$，$p\nmid\lambda$。

$(x^k-1)=(g_1(x)\cdots g_r(x))^{p^h}$，$g_i(x)$ $(1\leqslant i\leqslant r)$ 是 $F_q[x]$ 中两两不相同的不可约多项式。

$R=R_1\oplus\cdots\oplus R_r$，$R_i=F_q[x]/(g_i(x)^{p^h})$. $(1\leqslant i\leqslant r)$.

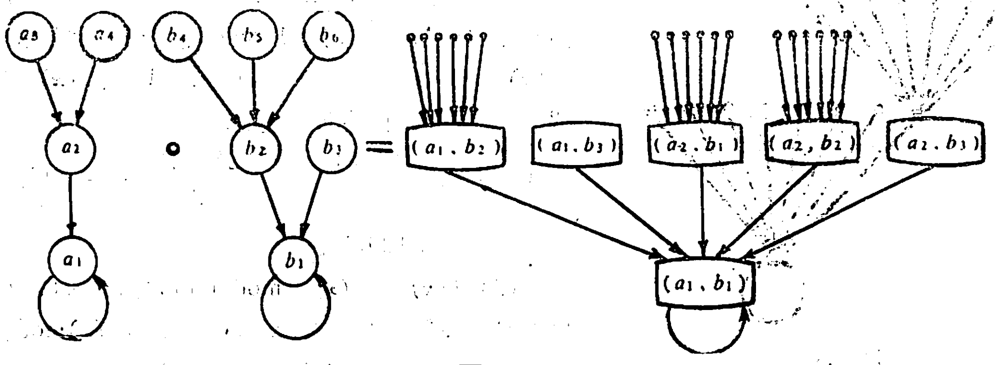


图 4

2) 对于 $f(x)\in F_q[x]$，不妨设 $g_i(x)\nmid f(x)$ $(1\leqslant i\leqslant t)$，$g_i(x)\mid f(x)$ $(t+1\leqslant i\leqslant r)$。

G_i 是 π_f 在 R_i 上作用得到的有向图. G是 π_f 在R上作用得到的有向图. 从定理 1 可知，$G_i(1\leqslant i\leqslant t)$ 均是一些圈组成的，而由定理 2 知 G_i $(t+1\leqslant i\leqslant r)$ 均可写成形式 $\Gamma_0+\alpha_1\Gamma_1+\cdots+\alpha_m\Gamma_m$。象[2]或[3]中那样，我们可以证得（从交换图表 1 也可看出）

$$G=G_1\circ G_2\circ\cdots\circ G_r$$

由例 1 知 $G'=G_1\circ G_2\circ\cdots\circ G_t$ 是一些圈的非交并，而 $G''=G_{t+1}\circ\cdots\circ G_r$ 仍有形式 $\Gamma_0+\alpha_1\Gamma_1+\cdots+\alpha_m\Gamma_m$，即是在顶点 0 组成的长为 1 的圈上长着一个枝 T_0。可以验证：如果将 G' 的每个顶点均长上 G'' 中的枝 T_0，所得图即是 $G=G'\circ G''$. 于是我们得到如下的定理：

定理 3 在上述（1）、（2）假设之下，以G表示 π_f 在环R上作用得到的有向图，则 $G=G'\circ G''$，其中 $G'=G_1\circ\cdots\circ G_t$ 是一些圈的非交并，$G''=G_{t+1}\circ\cdots\circ G_r$ 是顶点 0 上长着一个枝 T_0，而G即是在 G' 的每个顶点上均长上枝 T_0 所得到的图。

例 1. $R=F_2[x]/(x^{12}-1)$，$f(x)=x^3+x^2+x+1=(x+1)^3$. 这时 $q=2, x^{12}-1=(x+1)^4(x^2+x+1)^4$. $g_1(x)=x^2+x+1$，$g_2(x)=x+1$. $R=R_1\oplus R_2$，$R_1=F_2[x]/((x^2+x+1)^4)$，$R_2=F_2[x]/((x+1)^4)$。应用定理 1 $(l=\lambda=1,\ d=2)$ 得到 $G_1=C_1+\frac{2^2-1}{1}C_1+\frac{2^4-2^2}{2}C_2+\frac{2^8-2^4}{4}C_4=4C_1+6C_2+60C_4$. 应用定理 2 $\left(e=3,\ p^h=4,\ \lambda=\left\lceil\frac{4}{3}\right\rceil=2\right)$，得到 $G''=\Gamma_0+(2^3-1)\Gamma_1+(2^4-2^3)\Gamma_2=\Gamma_0+7\Gamma_1+8\Gamma_2$. 从而$R$在 π_f 作用下的图共有 4，6，60 个长度分别为 1，2，4 的圈. 而圈上每个顶点均长有图 5 所示的枝 T_0.

本例取自[1]中，那里用计算机得到同样的结果.

例 2. $R=F_2[x]/(x^{60}-1)$，$f(x)=x^{39}+x^{38}+x^{37}+x^{35}+x^{34}+x^{33}+x^{32}+x^{31}+x^{29}+x^{28}+x^{25}+x^{23}+x^{22}+x^{20}+x^{17}+x^{13}+x^{12}+x^{10}+x^9+x^8+x^7+x^6+x^5+1=(x+1)\cdot(x^4+x^3+x^2+x+1)^5(x^4+x^3+1)^3(x^6+x^3+1)$. 这时 $x^{60}-1=(g_1(x)g_2(x)g_3(x)g_4(x)$

$g_5(x))^4$，其中 $g_1(x)=x^2+x+1$，$g_2(x)=x^4+x+1$，$g_3(x)=x+1$，$g_4(x)=x^4+x^3+x^2+x+1$，$g_5(x)=x^4+x^3+1$．令 $R_i=F_2[x]/(g_i(x)^4)$ $(1\leqslant i\leqslant 5)$，$G$ 和 G_i 分别为 π_f 作用在 R 和 R_i 上所得的图，则

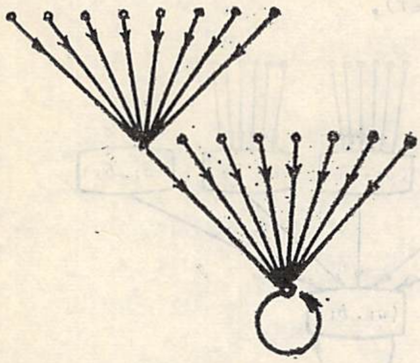


图　5

（1）令 $f_1(x)=x^5+x^3+x+1$．则 $f(x)\equiv f_1(x)\pmod{g_1(x)^4}$．$f_1(x)\equiv 1\pmod{g_1(x)}$ 并且 $g_1(x)^2\,\|\,f_1(x)-1$．于是 $\lambda=2$，$l=1$，$d=\deg g_1(x)=2$，$h=2$，$p=q=2$．由定理 1 得到

$$G_1=C_1+\frac{2^4-1}{1}C_1+\frac{2^8-2^4}{2}C_2=16C_1+120C_2.$$

（2）$f(x)\equiv f_2(x)\pmod{g_2(x)^4}$，其中 $f_2(x)=x^{14}+x^{10}+x^9+x^8+x^6+x^2+x+1$．$f_2(x)\bmod g_2(x)$ 的阶为 5，并且 $g_2(x)\,\|\,f_2(x)^5-1$．于是 $\lambda=1$，$l=5$，$d=\deg g_2(x)=4$，从而由定理 1 算出

$$G_2=C_1+\frac{2^4-1}{5}C_5+\frac{2^8-2^4}{10}C_{10}+\frac{2^{16}-2^8}{20}C_{20}$$
$$=C_1+3C_5+24C_{10}+3264C_{20}.$$

（3）$g_3(x)\,\|\,f(x)$，$d=1$，$e=1$，$\lambda=\left\lceil\frac{4}{1}\right\rceil=4$，从而由定理 2 算出

$$G_3=\Gamma_0+(2-1)\Gamma_1+(4-2)+(8-4)\Gamma_3+(16-8)\Gamma_4=\Gamma_0+\Gamma_1+2\Gamma_2+4\Gamma_3+8\Gamma_4$$

（4）$g_4(x)^5\,\|\,f(x)$，$d=4$，$e=5$，$\lambda=\left\lceil\frac{4}{5}\right\rceil=1$，从而

$$G_4=\Gamma_0+(2^{16}-1)\Gamma_1=\Gamma_0+65535\Gamma_1$$

（5）$g_5(x)^3\,\|\,f(x)$，$d=4$，$e=3$，$\lambda=\left\lceil\frac{4}{3}\right\rceil=2$，从而

$$G_5=\Gamma_0+(2^{12}-1)\Gamma_1+(2^{16}-2^{12})\Gamma_2=\Gamma_0+4095\Gamma_1+61439\Gamma_2$$

于是 G 的圈结构为

$$G'=G_1\circ G_2=16C_1+120C_2+48C_5+6504C_{10}+835584C_{20}$$

而诸圈上每个顶点均长着如下形式的枝：

$$G''=G_3\circ G_4\circ G_5=\Gamma_0+(2^{29}-1)\Gamma_1+(2^{34}-2^{29})\Gamma_2+2^{34}\Gamma_3+2^{35}\Gamma_4$$

换句话说，每个枝中 1 级，2 级，3 级和 4 级顶点分别为 $2^{29}-1$，$2^{34}-2^{29}$，2^{34} 和 2^{35} 个．由于每个顶点的入次数均为 2^{29}，从而 2 级顶点长在 31 个 1 级顶点之上，3 级顶点是长在 32 个 2 级顶点之上，而 4 级顶点长在 64 个 3 级顶点之上．

参 考 文 献

[1] 市川一弥，稻垣康善，本多波雄，“Dynamical Structure of Configuration Set on Linear Cyclic Cellular Automata.”《多オートマトン系の研究》报告书．昭和 56 年 3 月，P13—24．

[2] Elspas, B., *TRE*. *Trans*., Vol CT—6, No 1, March 1959. P45—60．

[3] 管纪文，线性内动机理论，吉林大学学报，1963 年，第二期，P117—146；第三期，P1—66．

Dynamic Analysis of Linear Cyclic Cellular Automata

Sun Shuling

(Department of Computer Seience and Technology)

Abstract

The dynamic characteristics of linear cyclic cellular automata is reduced to a pure algebraic problem in finite ring $R = F_q[x]/(x^n - 1)$. By chinese remainder theorem, ring R is decomposed into direct sum of subrings, then the dynamic characteristics of original automata is composed of those of smaller automata corresponding to subrings.

Key words: cellular automata, chinese remainder theorem, direct sum.

第17卷第2期
1987年6月

中国科学技术大学学报
JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Vol.17, No.2
Jun. 1987

Modelling between Altimetric Geoid Anomaly and Bathymetry of the North Pacific

Xu Tianming

(*Department of Earth and Space Sciences*)

Abstract

How to make use of the altimetric geoid data is a new research subject. A map of altimetric geoid anomaly of the North pacific has been computed by the writer. Modelling method has been employed in this paper to inverse the geodynamic parameters of volcanic loads. The parameters are useful for the study of their origin and evolution, especially those of Hess Rise are of importance, which probably suggests a new mechanism of ocean floor genesis.

Key words: geoid anomaly of north Pacific, modelling, linear transfer function, origin of Hess rise.

1 Introduction

Satellite altimeter technique is one of the new observating techniques in the Earth science. For the purpose of applying, a map of altimetric geoid anomaly of the North Pacific has been computed by the writer[1]. This paper inverses the ages, elastic thicknesses and volumes of volcanic loads in the North Pacific by using modelling between the altimetric geoid anomaly and bathymetry. Meanwhile the possible origins and evolutions of the volcanic loads were discussed. A number of previous studies of gravity and bathymetry data along the Hawaiian-Emperor Islands Chain have been carried out. Two of the same profiles studied again in this paper, the purpose is to test my method and com-

Received July 2, 1986.

putation. The other five profiles have never been studied before by using the same method.

2 Modelling method

The modelling is based on comparing geoid anomaly with bathymetry by using linear tranfer function.

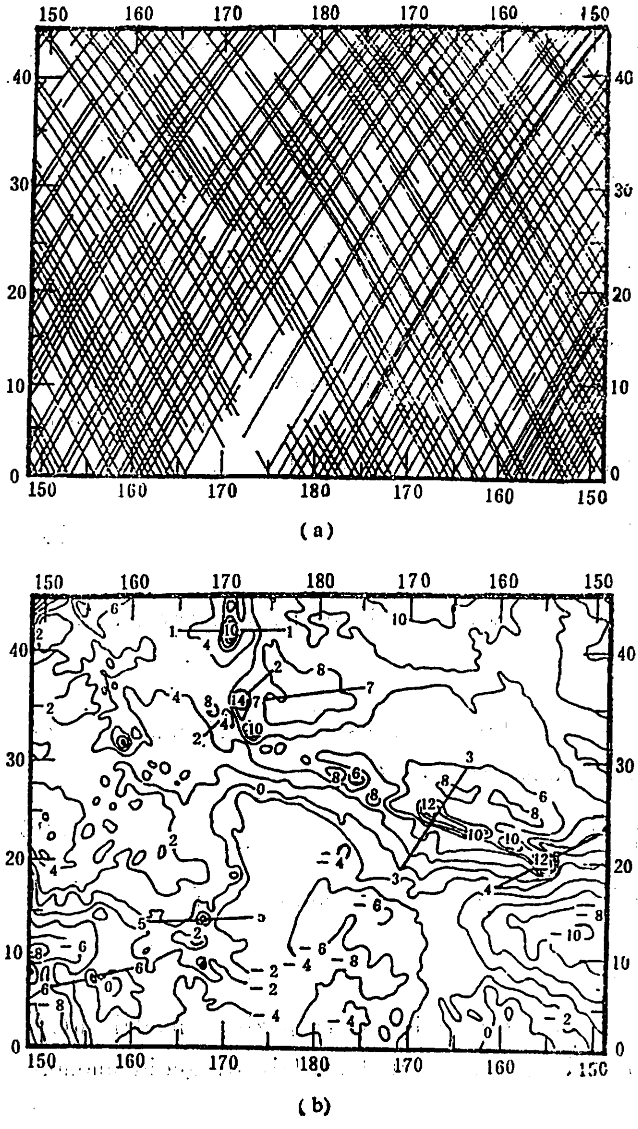


Figure 1 Satellite altimeter tracks (a) used to produce contour map of geoid anomaly (b) with Mercator projection. The (b) is a reduction (contour interval:2m) from the detailed map of geoid anomaly (contour interval:1m) which I did, the straight lines and their profile numbers indicate the location of geoid anomaly and bathymetry profiles used in this study.

(1) The bathymetry was obtained from the available map, Bathymetry of the North Pacific[2].

(2) The geoid anomaly was obtained by subtracting satellite gravimetric geoid from altimetric geoid.

The altimetric geoid is dominated by long wavelength anomalies. But the geoid wavelength range that is contributed by the geological feature on the ocean floor, which concerns with this study, is of intermediate and high wavelength. In order to remove the components of longer wavelength, the GEM 7 gravimetric geoid[3] up to and including degree and order $m=n=8$ was subtracted from the GEOS 3 altimetric geoid[4], this result was computed by the writer and named altimetric geoid anomaly. GEM 7 was used because this geoid was determined from satellite orbits alone; and the lower degree and order was used because the coefficients of degree and order less than 8 agree excellently with those of more recent determinations, in other words, the coefficients of degree and order less than 8 are accurate enough to prevent from lossing the accuracy of the geoid anomaly.

(3) The geoid anomaly profile has to be corrected for bias and trend through a reasonable filter.

(4) The linear transfer function (admittance) and the corresponding filter.

The theoritical basis of the model theory is the elastic plate theory. In practice, the geoid anomaly resulted from the combined effect of the load and its compensation, a more convenient way to compute the geoid effect is to use linear transfer function techniques. MoKenzie and Bowin have given derivation for the transfer function (admittance) $Z'(k)$ which describe the relationship between gravity and bathymetry as a function of wave number for the flexure model (see reference [5] for the details). The corresponding transfer function $z(k)$ which describes the relationship between geoid and bathymetry also as a function of wave number has been obtained by Chapman[6], i. e.

$$z(k) = \frac{z'(k)}{gk} \tag{1}$$

where $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ is wave number, λ is the wavelength of bathymetry (volcanic load), g is gravity field.

Therefore, a filter $f(x)$ for a particular two dimension load can be obtained by applying the inverse Fourier transform to $z(k)$, i. e.

$$f(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} z(k) e^{ikx} dk \tag{2}$$

which represent the geoid effect of an unit load on the surface of the plate, where x is distance veriable.

(5) Modelling

By convoluting the filter with a two dimensional trapezium model h(x) which best fitted the bathymetry profiles, a predicted profile of geoid anomaly $\Delta N(x)$ can easily be obtained, i. e.

$$\Delta N(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-\tau) h(x) d\tau \tag{3}$$

where τ is convoluting pace. In general the predicted geoid anomaty $\Delta N(x)$ does not equal the real geoid anomaly, because the assumed parameters of the two dimensional model are not entirely correct. In that case, a new admittance $z(k)$ should be calculated by altering some of the parameters, especially the elastic thickness 2h, and hence a new predicted geoid anomaly $\Delta N(x)$ may be obtained. The difference of geoid anomalies may be obtained by subtracting the observed profile from the computed (predicted) profile, the best fitted elastic thickness 2h of lithosphere may therefore be estimated as that value which best reduced this difference[7][8].

(6) Modelling techniques

My interest was restricted to compare a two dimensional trapezium model of load with a profile of the geoid anomaly. The best modelling results may be obtained on conditions of (a) where there were denser ship tracks and satellite tracks,(b) the tracks crossed at high angles, (c) one known dimension extended in order to be fitted by the simple and two dimensional model, (d) the direction of profile is normal to the direction of the extended dimension no longer along satellite track, (e) since the scale of Mercator projection depends on latitude, the profiles must be replotted for uniform scale, (f) for the sake of modelling, the trend of each profile must be removed.

The profile of the bathymetry was constructed according to the map, BATHYMETRY OF THE NORTH PACIFIC, and pro file of the geoid anomaly extracted from the detailed map (contour intervals:1m) which I made, at right angles to the longer dimension of the bathymetry feature, and was determined the size of the trapezium model which best fitted the major feature that was put at central position of profile.

3 Modellings and results of seven volcanic loads

The main problem in evaluating the contribution to the geoid of geological features on the ocean floor is that the satellite tracks are sparse and accurate bathymetry beneath a satellite track rarely exists. Seven profiles which I successfully modelled are discussed below, though I attempted to use a larger number. The profile number and the location of the seven profiles have been shown in Figure 1 (b).

The seven profiles may be divided into three groups, the Hawaiian-Emperor Islands Chain (Figure 2), the other islands (Figure 3) and the Hess Rise (Figure 4). The results of modelling have been shown in Table 1.

(1) Hawaiian-Emperoo Islands Chain

Four profiles have been modelled in Hawaiian-Emperor Islands Chain, they are Nintoko and Koko Seamount, and French Frigate and Kohala Island, their location can be found in Figure 1 (b) by following the profile number (see Table 1). The dashed lines in Figure 2 (c) and (d) represent the effect of the part mass that above sea level. I introduced corrections +1.2 and +2.3 km (see Table 1 line 13) to recover the geoid contribution of the outcrop parts which was estimated by the way of gravimetric geoid because altimetric geoid excludes the area of outcrop. As the results of corrections the term computed height (see Table 1 line 12) was employed in the modelling computation. As has been shown in Table 1, from south-east (Hawaii) to north-west (Nintoku), the age of ocean floor beneath the Hawaiian Ridge becomes older, but proceeding to NW along the Emperor Seamounts the sea floor becomes younger. The age of loading, however, increases uniformly with distance, with the Hawaiian Ridgd being between 0 and 20 Ma and Emperor Saamounts being older than 40Ma. The age of loads determined in this study agree well with those given by Dalrymple[9], which were determined by isotopic data, and perhaps my results are better than those given by Watts[7], which were determined by gravity anomaly data (see Table 1 for comparison).

The age of the ocean floor at the time of loading varies little along the Hawaiian Ridge, but decreases along the Emperor Seamounts Chain, being 50-80 Ma. These estimates above support the hypothesis that the Hawaiian-Emperor Islands Chain Formed off ridge on the older, thicker, and more rigid lithosphere, and support the most recent hypotheses that the volcanoes of the Hawaiian-Emperor Islands Chain were erupted onto the sea floor as the Pacific plate moved west and north relative to a source of magma (hot spot) in the asthenosphere or lower mantle that is now beneath Hawaii.

The two estimates of the volume of volcanic load are similar for the two Emperor seamounts, but different for the two crossings of the Hawaiian Ridge, that of Hawaiian Island being 6.7 times larger than that of French Frigate Island.

The elastic thickness are similar to those estimated by Watts[7] except for Hawaii (Kohala) itself where the Watts estimate is about 12.3 km greater.

(2) Marshall Island and Caroline Island

The locations of these two islands have been shown in Figure 1(b), both of them are in low latitudes, and the Caroline Island is a coral atoll. The dashed line in Figure 3(b) indicates the boundary between the coral atoll and island basement, the density of the top is less than the base. The writer introduced a correction -0.8 km(see Table 1 line 13) to reduce its height, and hence to compensate the low density cap.

All of this two islands are on the relatively old ocean floor about 150 Ma. The ages of the two loads are all greater than 100 Ma and elastic thicknesses are less than those of the Hawaiian Ridge. The origins of these two islands are probably as follows: The Marshall island (profile 5) , with the age of

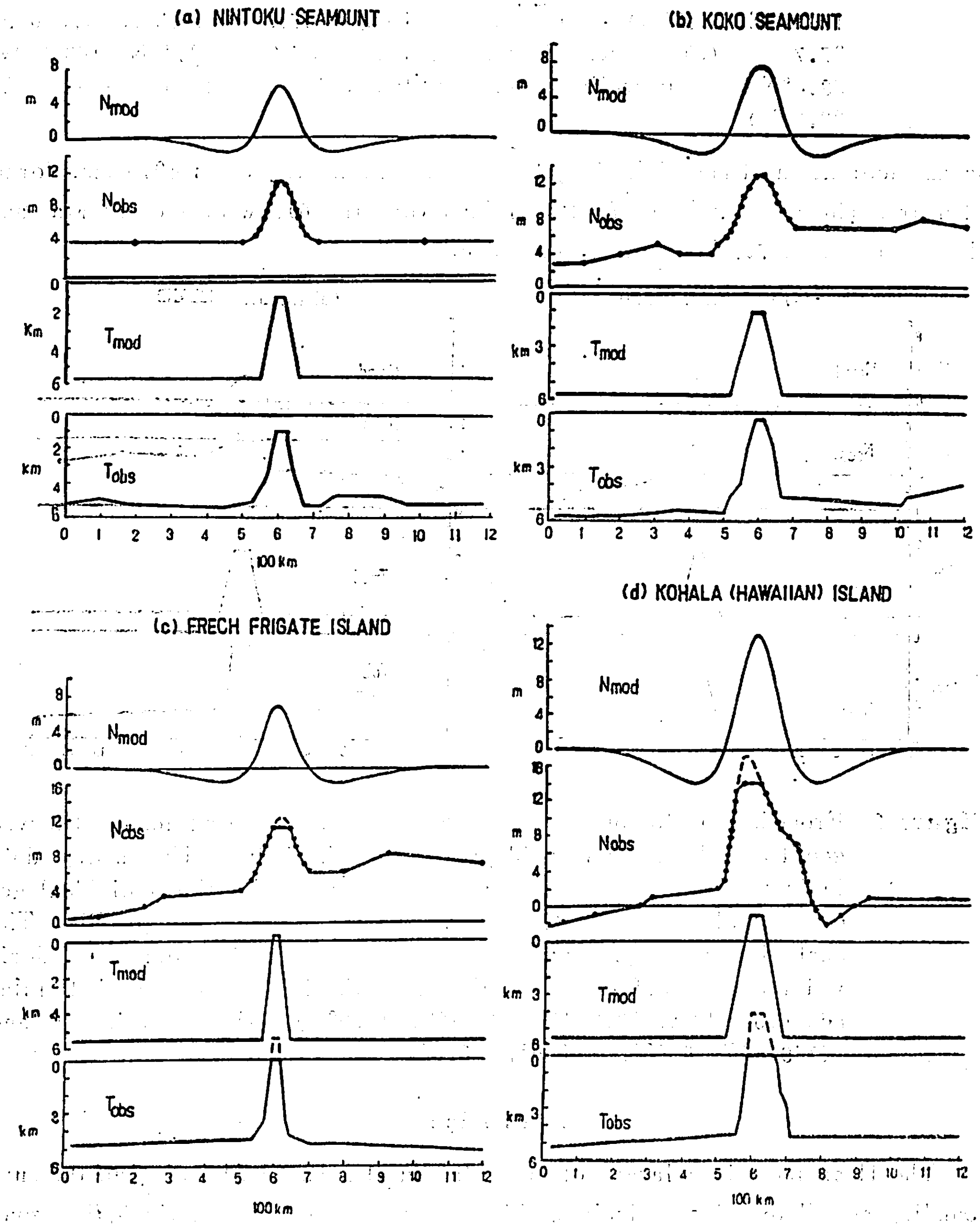


Figure 2 From bottom to top, observed bathymetry, modelling load, observd geoid and theoretical geoid profiles of Hawaiian-Emperor Islands Chain. The heavy dots indicate the location of sampled data points of which individual geoid anomaly contours (intervals: 1m) crossed on the profile. The dashed line in bathymetry plot represents the part of outcrop of island. The dashed line in geoid anomaly plot represents the geoid effect of the outcrop part which was excluded from altimeter dada. (a) Nintoku Seamount (165.8°E, 41.2°N—

175.0°E, 41.2°N) ; (b) Koko Seamout (167.8°E, 41.2°N—175.0°E, 37.7°N); (c) French Frigate Island (169.6°W, 19.4°N—163.6°W, 28.4°N); (d) Hawaiian (Kohala) Island (161.1°W, 17.4°N—151.1°W, 22.2°N) .

ocean floor at the time of loading 15 Ma and elastic thickness 10.5 km, formed near a ridge crest; The Caroline Island (profile 6), with age 10 Ma and elastic thickness 7.7 km, formed on ridge.

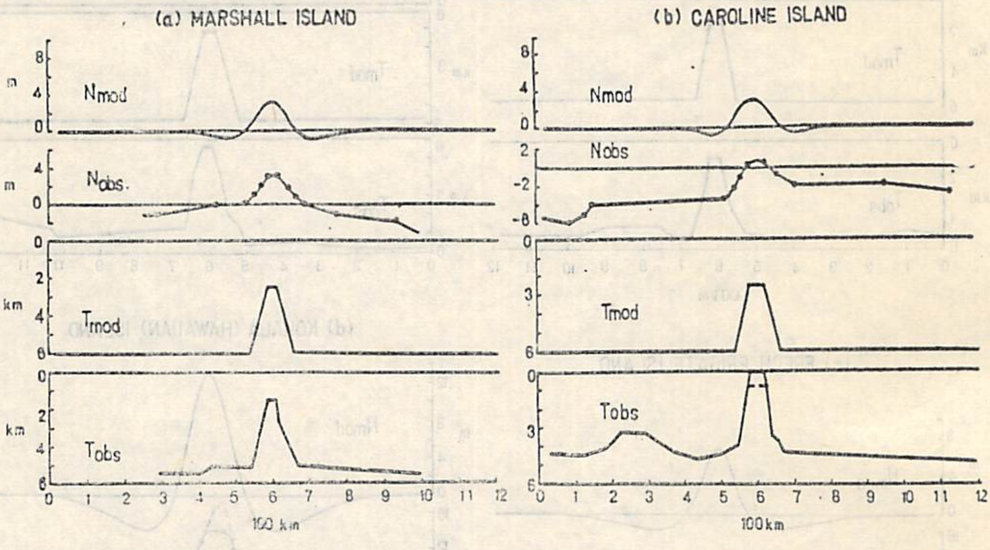


Figure 3 From bottom to top, observed bathymetry, modelling load, observed geoid and theoretical geoid profiles of the island. The heavy dots indicate the location of sampled data points of which individual geoid anomaly contours (intervals: 1m) crossed on the profile. The dash line in bathymetry plot represents the height correction derived from the effect of coral reef of the island. (a) Marshall Islands (161. 8°E, 13.22°N—173.0°E, 14.6°N); (b) Caroline Island (149.6°E, 6.6°N—160.0°E, 8.3°N).

Hess Rise

The Hess Rise is a large volcanic plateau, 1-2 km shallower than the surrounding sea floor, lies entirely within the Cretaceous magnetic quiet zone northeast of the Hawaiian-Emperor bend in the central north Pacific between the Emperor Seamount, Emperor Trough, and the Mendocino Fracture Zone. It consist of four physioyraphic provinces the High Plateau, the North-eastern Flank, the Western Steps and the Volcanic Province. And it is noticeably free of earthquake activity, so has been called aseismic ridge. I applied the same procedure to northwest-southeast bathymetric axis of the Hess Rise(Fig. 1 (b)) , but specially designed a mean trapezium model to reflect the mean effect of whole Hess Rise load, and required the loading to have occured only 15 Ma after the sea floor was produced, namely the age of ocean floor of Hess Rise was 110 Ma and the age of load was 95 Ma, and the elastic thickness was only 10.5 km. These estimates agree well with those derived from DSDP Leg 62[10], The Hess Rise is therefore an old geological feature, much older than nearby Emperor-Hawaiian Islands Chain, and formed on ridge 95 Ma ago. The volume of volcanic load of Hess Rise is 15 x 10^5 km^3, one order larger than the mean of single volcanic island and 5 times larger than the maximum Kohala Island. The free air gravity anomaly is small (10mgal) in amplitude, which suggests that the Hess Rise is in approximately isostatic equilibrium.

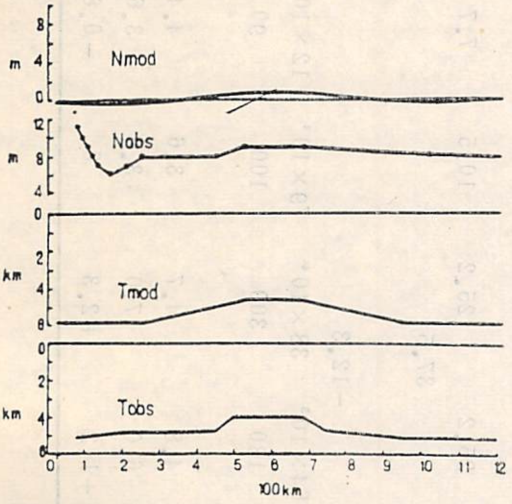


Figure 4 From bottom to top, observed bathymetry, modelling load, observed geoid and theoretical geoid profiles of Hess Rise. (172.3°E, 35.2°N—176.4°W, 36.8°N). The heavy dots indicate the location of sampled data points of which individual geoid anomaly contours (intervals:1m) crossed on the profile.

All of above figures can be found from the Table 1. They suggest the hypothses that the origin mechanism of Hess Rise must be quite different from the volcanic islands. Kenneth, et al[1] believed in that the formation of Hess Rise involvs building of a volcanic platform caused by eruption of tholeiitic oceanic ridge basalt in different manners and ages. But the eruption manner is still unclear.

5 Conclusion and discussion

The parameters determined in this study agree well with those given by Watts[7], this suggests that the admittance techniques in the wave number domain and the simple trapezium model droposed by D. P. McKenzie is a successful theory, and the resulting parameters are reliable and applicable. Thus the inferences of the origin and evolution of the volcanic loads, which based on the parameters, are considerable.

The origin mechanism of Hess Rise inferred by Kenneth et al can not be confirmed by the reality on ridge by now, and the building manner of the volcanic plateform is still unclear. These questions suggest a possibility that the Hess Rise originate from an unknown mechanism. The writer believes in that getting a clear understanding of this questions are of importance to the study of origin and evolution of oceanic crust.

Table 1 Summary of the results

ordinals	volcanic loads	Nintoko Seamount	Koko Seamount	French Frigate Island	Kohala (Hawaii) Island	Marshall Island	Caroline Island	Hess Rise
	parameters	1	2	3	4	5	6	7
1	age of ocean floor (Ma)	100	108	90	80	150	150	110
2	age of ocean floor at the time of loading (Ma)	50	60	78	78	15	10	15
3	age of load (Ma)	50	48	12	2	135	140	95
4	the age of load by Watts (1978) (Ma)	52	48	10	2			
5	the age of load by Dalrymple (1977) (Ma)			12	2			
6	elastic thickness (km)	20.6	23.5	25.2	25.2	10.5	7.7	10.5
7	the elastic thickness by Watts (1978) (km)		25		37.5			
8	difference (6—7) (km)				−12.3			
9	volume of load (km^3)	14×10^4	15×10^4	64×10^3	38×10^4	79×10^3	12×10^4	15×10^5
10	free air gravity anomaly in amplitude (mgal)	170	190	180	300	100	90	10
11	observed height of load (km)	4.7	4.7	4.8	4.7	3.6	4.4	1.2
12	computed height of load (km)	4.7	4.7	6.0	7.0	3.6	3.6	1.2
13	correction (12—11) (km)	0	0	+1.2	+2.3	0	−0.8	0

This paper resulted from the work that I did, when I studied in University of Cambridge in 1981. Professor D. P. McKenzie gave me computer programs and guided me into the study. I am grateful to Professor D. P. McKenzie for those he has done for me.

References

[1] Xu Tianming, Geophysical Journal, submitted in 1986.

[2] Chase, T. E., Menard, H. W. and Mammerickx, J., Bathymetry of the North Pacific, Scripps Institution of Oceangraphy and Institute of Marine Resources, 1970.

[3] Wagner, C., Lerch, F. and Richardson, J., *J. Geophys. Res.*, **82**,1977 (5), 901—914.

[4] Rapp, R. H., *J. Geophys. Rev.*, 84, (B8), 1979, 3784—3792.

[5] McKenzie, D. P. and Bowin, C., *J. Geophys. Res.*, **81**,1976, (11) 1903—1915.

[6] Chapman, M. E., J. Geophys. Res., 84, 1979, (B8), 3793-3801.

[7] Watts, A. B., *J. Geophys. Res.*, 83, 1978, (B12), 5989-6004.

[8] Xu Tianming, Scientia Sinica, submitted in 1986.

[9] Dalrymple, G. B., et al, Earth and Planetary Science Letters, 37, 1977, 107-116.

[10] Kenneth, E. W. and Karl, E. S., *J. Geophys. Res.*, 86, 1981, (B7), 6311-6322.

北太平洋卫星测高大地水准面异常和海底测深的模型拟合

许　天　铭

（地球和空间科学系）

摘　　要

卫星测高资料的利用问题是一个新的研究课题。作者根据自己计算的卫星测高大地水准面异常图，采用模型拟合法，求得了一些岩浆负载的参数，这对于研究它们的起源和演化是很有用的。特别是其中的Hess隆起的参数具有重要意义，它可能暗示一种新的海底生成机制。

关键词：北太平洋大地水准面异常，模型拟合，线性转换函数，赫斯隆起的成因。

第17卷期2期 中国科学技术大学学报 Vol.17, No.2
1987年6月 JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY Jun. 1987

[2-$^3H_1$]卅烷醇—1的合成及其提高蚕叶丝转化率的研究

黄雨初 陈长庚

(中国科技大学) (安徽农学院)

王执中 盛怀禹 陈复生 浦玉华

(中科院上海有机所) (安徽省农科院蚕桑研究所)

摘 要

本文以卅烷酸为原料，经溴化、酯化而得α—溴代卅烷酸甲酯，将酯进行卤氚交换后，用铝锂氢还原氚标记的酯，由此得到[2—$^3H_1$]卅烷醇—1(^{3}H—TRIA)。用^{3}H—TRIA养蚕添食，研究了^{3}H—TRIA在蚕体内的分布和消长动态，测量了蚕的丝腺体、消化管和蚕粪的放射性强度。添食18小时后，在五龄蚕第4—6日的丝腺茧体内放射性强度达高峰，并保持稳定状态。用TRIA养蚕添食，蚕体重、全茧量和层量与对照相比均有显著增加，证实了TRIA对蚕的生长，促进丝心蛋白合成有显著作用，提高了蚕的叶丝转化率。

关键词：蚕，三十烷醇，丝蛋白，丝腺体。

自从1975年美国密执安州立大学的农艺学家里斯（S. K. Ries）等从苜蓿中分离提纯到一种能促进农作物生长并增加产量的活性物质经质谱分析证明为卅烷醇—1（TRIA）以来[1,2]，国内外均做了大量工作，但对卅烷醇—1的增产作用至今仍有争议。钱长涛[3]等曾用化学方法合成了高纯度卅烷醇—1，观察它对水稻、棉花、小麦和高粱等作物的生理效应。但应用TRIA进行养蚕添食，国外迄今未见报道、陈长庚[4]等首次报道了0.1ppm的TRIA养蚕添食，使叶丝转化率提高0.29%，蚕茧产量提高7.14%。吕国兰[5]等报道TRIA能使春蚕茧丝长度增加22%，纤度增加18%.刘玉璽[6]等也发现TRIA促使蚕茧产量提高8.8%.

1986年9月14日收到.

孙尚耀[7]也得到同样的结果。为了研究蚕丝增产的内部机理，我们合成了[2—$^3H_1$]卅烷醇—1，并进行 ^{3}H—TRIA 和 TRIA养蚕添食试验，了解其在蚕体内的动态分布和对蚕经济性状的影响。

1 实验部分

1.1 [2—$^3H_1$]卅烷醇—1的合成

本实验中使用的物料除卅烷酸*由有机所九室合成提供外，其它试剂均属化学纯。红外光谱系用 IR—440 测量。放射性强度用 LS—9800液闪仪测得，溶剂为二甲苯，闪烁剂为丁基 PBD。

氚标记卅烷醇—1虽可用曝射法来获得，但其标记位置不肯定，且分离纯化较困难，欲获得定位的氚标记卅烷醇—1，采用化学合成法是较好的方法，化学合成卅烷醇—1的方法虽多，但适合氚标记的很少。我们以卅烷酸为原料，经溴化，酯化，然后进行卤氚交换，再用铝锂氢还原而得[2—$^3H_1$]卅烷醇—1。

$$CH_3(CH_2)_{27}CH_2COOH \xrightarrow[2.\ CH_3OH]{1.\ Br_2\cdot P} CH_3(CH_2)_{27}\underset{\underset{\displaystyle Br}{|}}{C}HCOOCH_3$$

$$\xrightarrow[10\%Pd/C]{^3H_2} CH_3(CH_2)_{27}\underset{\underset{\displaystyle ^3H}{|}}{C}H\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OCH_3 \xrightarrow[Et_2O]{LiAlH_4} CH_3(CH_2)_{27}\underset{\underset{\displaystyle ^3H}{|}}{C}HCH_2OH$$

1.1.1 α—溴代卅烷酸甲酯

卅烷酸 453mg(1mmol) 和干红磷 90mg 置于 25ml三口瓶中，搅拌下滴加 0.4ml 溴后，110℃反应 5小时。用干氮气驱除多余的溴，加入 1.5ml 无水甲醇，回流1小时，冷后倾入长中，用 3×10ml 苯提取，苯液用 0.1N氢氧化钠洗涤，水洗至中性，无水硫酸钠干燥过夜。蒸去苯，得微黄固体，乙醇重结晶二次，得白色固体 400mg，m. p.58—60℃，元素分析：$C_{31}H_{61}O_2Br$，Br%计算值 14.96，分析值14.44、14.25、IR (KCl 压片) (γcm^{-1})1150，C—O—C 酯键伸缩；1740，C═O 羰基伸缩，无脂肪酸 O—H 伸缩振动吸收。

1.1.2 α—溴代卅烷酸甲脂的卤氚交换

α—溴代卅烷酸甲酯 44.0mg(0.08603mmol) 和 20.5mg 10% 鈀—碳催化剂，及三滴三乙胺共置于一氚化小瓶中，加入沸程 60—90℃的石油醚 2ml，于液氮冷冻下抽真空至 10^{-5}毛，通入氚气，反应混合物升至室温，搅拌 1 小时，然后冷冻下回收不吸收氚气，热至室温，离心除去固体催化剂和三乙胺溴化氚盐后，真空蒸发溶剂至干，加乙醇再蒸干，重复三次以除去温氚，得氚化产物 40.45mg，经液闪仪测量其比强度为 24.1mCi/mg，共 974.85mCi。

1.1.3 [2—$^3H_1$]卅烷醇—1的获得[1)]

由卤氚交换制得之[α—$^3H_1$]卅烷酸甲酯40.45mg(0.0782mmol)用45.6mg(0.0929mmol)卅烷酸乙酯作载体稀释，加入 49.94mg 的铝锂氢和 20ml 干乙醚（$LiAlH_4$ 处理）。搅拌回

---

*纯卅烷酸由中科院上海有机化学研究所九室邓道利.周惠芬二同志提供，谨致谢意。

1) 中国科学院上海有机化学研究所赵恩谊同志参加部分实验工作。

流4小时，加冰水2ml，破坏铝锂氢，减压蒸去乙醚和水至干，加1%硫酸2ml，搅拌后过滤，固体水洗至中性，用40ml乙醇加热溶解，热过滤，减压蒸去乙醇后，用石油醚溶解，过滤，滤液真空蒸去乙醇至干，干燥后重67.9mg(0.1547mmol)，经测量其比强度为4.735mCi/mg，共321.5mCi。

1.1.4 分析与鉴定

由卅烷酸经溴化、酯化而得α—溴代卅烷酸甲酯，红外光谱和卤素分析结果表明，所得之α—溴代卅烷酸甲酯符合纯度要求。

由α—溴代卅烷酸甲酯进行卤氚交换这一过程，按每毫克原子氚为29居里来计算，则有0.0336mmol被交换，尚有0.0446mmol仍为α—溴代卅烷酸甲酯。

我们曾用α—溴代卅烷酸甲酯经铝锂氢还原为卅烷醇的模型试验中，所得之产物证明已不含卤素，并从红外光谱得知，在$1700cm^{-1}$附近无C═O伸缩吸收，在$1150cm^{-1}$附近无C—O—C伸缩吸收，因此，酯的还原是完全的，并能将残留的α—溴代卅烷酸酯亦还原为卅烷醇，由同样条件和操作所得的[2-$^3H_1$]卅烷醇—1亦应是纯净的，符合示踪使用的要求。

1.2 卅烷醇和氚标记卅烷醇养蚕添食试验

1.2.1 药剂配制

将合成的氚标记卅烷醇（比强度4.734mCi/mg）16mg晶体与10ml95%热乙醇水浴加热溶解后入250ml容量瓶中，先加入100ml蒸馏水，再加入50mg十二烷基磺酸钠，480mg平平加，搅拌溶解，最后用蒸馏水定容到250ml，装瓶备用。这样所得氚标记的卅烷醇的浓度为64ppm，比放射性强度为302.96μCi/ml。未标记的卅烷醇配法相同。

1.2.2 材料处理[2)]

蚕品种为新九三×七四一二，选发育健壮齐一的五龄第三天蚕36条，先绝食12小时后喂叶。桑叶剪成约$9cm^2$小块，浸泡于32ppm的^{3}H—TRIA乙醇水溶液中，用真空渗入法使桑叶吸收完全再行饲喂，以后每隔2、4、6、18、24小时解剖蚕，取其丝腺体，消化管和蚕粪制样，各个时间取二条蚕作重复。另取不经^{3}H—TRIA进行处理的桑叶饲喂的蚕作空白对照样品。

1.2.3 样品制备

将每条蚕的丝腺体、消化管和蚕粪[3)]分别收集，放入具塞试管，加入1ml浓HNO_3，0.5mlH_2O_2，经80℃水浴消化，消化完全后滴入NH_4OH使pH=7，然后转移至液闪测量瓶中，加入水溶性液体闪烁剂5ml，放暗处过夜，隔日用FJ2101(G)双道液体闪烁计数器测量，经XSTD—1小型通用数字打印机记录cpm值，经样品道比法进行猝灭校正成dp.m值。

1.2.4 添食卅烷醇处理

用未标记的TRIA浓度分别为0.1、0.3和0.5 ppm来处理桑叶，以清水作为对照处理，设三个重复，共12个小区，每小区饲喂500条桑，各龄蚕用桑，饲育环境和饲育处理均按常规进行，从四龄蚕起用TRIA添食，添食前40分钟按标准配制成上述浓度的TRIA乙醇水溶液喷洒叶面，要求每片桑叶润湿而不向下滴水为宜，每日上午9—10时一次拌好添食，但早

2）安徽农学院孙耀进同志参加部分实验工作。

3）即将排出的已成形的蚕粪。

晚和夜间都不添食，只给桑叶，测量五龄第五天蚕体重，全茧量和茧层量。

2 结果和討论

2.1 ^{3}H—TRIA 及其代謝物在蚕体内的分布动态

用 ^{3}H—TRIA 添食 2 小时后，消化管的放射性强度迅速增加，6—18小时出现高峰，18小时后急剧下降，到 24 小时后降至最低值。一次添食后蚕粪的放射性由低到高，6—18 小时其排出物的放射性出现高峰，随后急剧下降直至消失，接近本低值，其变化趋势与消化管的放射性强度的变化一致。

丝腺体的放射性强度出现高峰落后于消化管近 14 小时。添食后 18—24 小时，消化管的放射性强度急剧下降；添食24小时后，蚕粪内的放射性强度就基本消失，而丝腺体内的放射性强度趋向高峰，48小时还一直处于稳定状态（见图 1）。

添食48小时后，丝腺体、消化管和蚕粪的放射性强度加合计算的相对百分数依此为丝腺体77.0%＞消化管17.3%＞蚕粪5.7%（见图 2）。

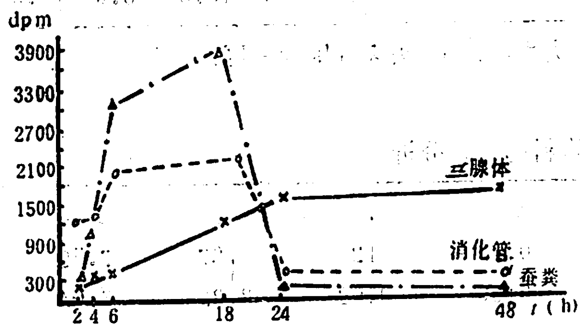


图 1 丝腺体、消化管、蚕粪中放射性强度的动态分布
×———丝腺体 O………… 消化管
△—·—蚕粪

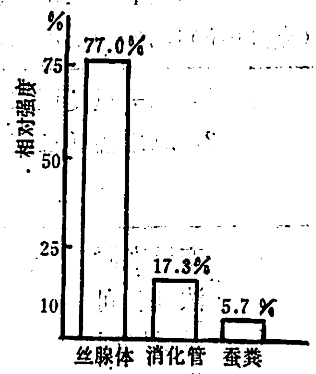


图 2 添食 ^{3}H—TRIA48h 后丝腺体消化管、蚕粪中放射性强度百分数

2.2 TRIA 对蚕經济性状的影响

表 1 添食 TRIA 对蚕体重增加的影响

处理	重复区 1	重复区 2	注
清水对照	68.1	81.7	以25头蚕体重为1区，单位克。
0.1ppmTRIA添食	90.0	90.0	
0.3ppmTRIA添食	87.0	87.5	
0.5ppmTRIA添食	88.0	92.0	
SS		36.05	
$\bar{X}$处理		89.1	
$F'_{0.05}$		2.02	
F		11.54	

从四龄蚕起，开始用 TRIA 添食至五龄第五天．所测量的添食后体重、全茧量、茧层量与对照相比均有显著增加．因为蚕儿合成丝物质最高速度、最大量是在五龄第5、6天，所以全茧量、茧层量显著增加，说明 TRIA 对蚕丝物质合成有促进作用，蚕体重增加又说明 TRIA 对蚕儿的生长发育有促进作用（见表1、2、3、4、5、）

由上表可知 $p>p'_{0.05}$，所以添食 TRIA的五龄第5天蚕体重与清水对照平均值相比有显著性差异．

表 2 添食 TRIA 对全茧量增加的影响

浓度	0.1ppm			0.3ppm			0.5ppm			清水对照		
重复区	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
全	16.2	16.4	16.4	15.8	15.7	16.0	16.0	16.4	15.9	14.5	16.1	15.9
茧	13.0	13.1	13.7	13.4	13.6	13.4	12.8	13.1	13.0	12.7	13.0	13.0
量	16.4	16.3	15.7	15.9	16.3	15.7	15.8	15.7	15.9	15.3	15.0	15.5
(克/20粒)	13.2	12.8	13.4	13.3	13.2	13.4	12.9	13.7	13.4	13.5	13.0	12.5

注 1. 每一重复区取♀♂各2区，每10头♀，每10头♂分别为一区．

2. 雌雄各10粒茧的重量．

表 3 上表资料的方差分析

变异来源	DF	SS	MS	F	$F_{0.05}$	$F_{0.01}$
浓度间	3	2.15	0.72	12	4.07	7.59
重复区间	8	0.45	0.06	0.02	2.22	3.04
样本间	36	91.8	2.55			

由表可知，添食 TRIA 后，全茧量的增加有极显著性差异．

表 4 添食 TRIA对茧层量增加的影响

浓度	0.1ppm			0.3ppm			0.5ppm			清水对照		
重复	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
茧	3.35	3.35	3.25	3.10	3.25	3.25	3.20	3.35	3.20	2.90	3.20	3.10
层	2.85	3.15	3.05	2.95	2.95	2.95	2.80	2.90	2.90	2.85	2.90	2.90
量	3.25	3.25	3.20	3.20	3.25	3.15	3.00	3.20	3.10	3.00	3.00	3.10
	2.95	2.80	2.95	2.80	2.95	2.90	2.85	3.10	3.05	2.90	2.80	2.80

表 5 上表资料的方差分析

变异来源	DF	SS	MS	F	$F_{0.05}$
浓度间	3	0.17	0.056	5.09	4.07
重复区间	8	0.06	0.011	0.37	2.22
样本间	36	1.08	0.030		

由上表可知，添食 TRIA 对茧层量的增加有显著水平．

从表1的资料可知，TRIA对蚕体重的增加有显著的作用，这说明TRIA能加强蚕儿的新陈代谢，对蚕体内组织的生长有促进作用．从图1、2可知，蚕五龄5—6天丝腺体内的放射性强度达到高峰并保持稳定状态，这说明了TRIA及其代谢产物确实进入了蚕的丝腺体内，并在其中聚集、沉积和滞留．再从表2—5的资料可知，用TRIA添食养蚕和用清水对照的相比，前者全茧量和茧层量均有增加，这就证实了TRIA确实有促进丝腺体合成丝蛋白的作用，增加了出丝量，提高了叶丝的转化率．

参 考 文 献

[1] Ries, S. K. et al., *Science*, 195(1977), 1339—1341.
[2] Ries, S. K., Wert, V. F., *Planta*, 135(1977), 72—82.
[3] 钱长涛等，植物学报，**23** (1981)，423.
[4] 陈长庚等，湖南蚕桑，**3** (1982)，43.
[5] 吕国兰，全国卅烷醇在农业上应用学术会议资料集1983年，山东益都
[6] 刘玉玺，全国卅烷醇在农业上应用学术会议资料集，1983，山东益都.
[7] 孙尚耀，蚕桑科技，安徽省农业科学院蚕桑研究所编，**1** (1983) 21—2

Studies on the Synthesis of ^{3}H-Triacontanol (TRIA) and Its Effect on the Dietary Efficiency of Silkworm Larvae (Bombyxmori,L)

Huang Yuchu (*Chin. Univ. Sci. Tech.*)

Chen Changgeng (*Anhui Agricultural College*)

Wang Zhizhong　Sheng Huaiyu

(*Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia sinica*)

Chen Fushen　Pu Yuhua

(*The Research Institute of Sericulture, Agricultural Academy of Anhui*)

Abstract

(2-$^3H_1$) -Triacontanol-1 can be synthesized from triacontanic acid by bromination, esterfication and substitution of the bromine with tritium, followed by reduction of tritium-labelled ester with lithinm aluminum hydride can produce the desired compound.

With the administration of ^{3}H-TRIA to the silkworm larvae (Bombyx mori, L), we have studied the distribution and the growth and decline of ^{3}H-TRIA in the larvae's body. Eighteen hours later, the radioactivity in the silk gland reaches the hightest value, and remains the state steadily.

Meanwhile, by means of the treatment of TRIA, the body weight of larvae, the whole cocoon weight and the cocoon shell weight have all been found increased obviously compared with the checks.

This confirms that TRIA has a remarkable effect on the silkworm growth and the synthesis of silk fibroin, and the dietary efficiency is also raised simultaneously.

Key words: silkworm, triacontanol, fibroin, silk gland.

第17卷第2期 中国科学技术大学学报 Vol.17, No.2
1987年6月 JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY Jun. 1987

固态高聚物的固体高分辨 ^{13}C 核磁共振研究

朱清仁 堀井文敬 北丸竜三

（中国科技大学） （日本京都大学）

摘 要

本文描述了固体高分子在磁场中的行为。用固体高分辨 ^{13}C 核磁共振(NMR)研究了不同条件下结晶聚乙稀的多相结构。利用化学位移、各相中弛予时间 T_{1c}, T_{2c} 的不同和不同的脉冲序列对结晶、界面、非晶相成分能够分别进行选择性观测。对定量测出的各成分量进行了讨论，并得到界面相厚度，和Flory 最近提出的格子模型理论计算值比较的结果说明：从较低分子量及稀溶液结晶的聚乙稀界面层厚度值和 Flory 理论计算值一致。

关键词： 固体高分子，高分辨固体核磁共振，^{13}C—核磁共振，高分子结晶，界面现象。

固体高分子链的形态和在各相中的运动形式直接地影响聚合材料的使用物性。北丸先生等曾用质子（^1H）宽线核磁共振谱、对聚乙稀及天然的和再生的纤维素等结晶性高分子在宽温度范围内作了较详细的研究[1-3]。在以前的高分子碳—13 核磁共振（^{13}C NMR）研究中，几乎只能在溶液或或熔融态下得到高分子链的化学结构，序列分布，立体规整度以及聚合过程的模型等微观信息，但不能完全代表固体状态下的高分子特征。近10年来Schaefer, Stejskal（1976年[4]）最先将魔角旋转（MAS）和交叉极化方法结合使用之后，固体高分辨 ^{13}C NMR 才进入实用化阶段，对高分子的研究开始转向对它的聚集态结构、局部分子链的动态行为的研究。主要通过与分子坐标轴取向有关的化学位移，了解与各 ^{13}C核种有关的局部的分子链形态及运动模式；通过弛予行为了解 ^{13}C—^1H 间矢量的时间变动。因此，各种结晶性高聚物复杂的多相结构以及其他方法难于得到的非晶态分子链的重要信息，可以通过固体高分辨 ^{13}C NMR 有效地进行解析和研究[5-10]。

1 固体高分子在磁场中的特性

对于只含有 ^{13}C 和 ^1H 的有机高分子固体化合物、^{13}C 核所受到的实际磁场由下式表示：

$$H_L = H_0 + H_D + H_E \tag{1}$$

1986年6月20日收到。

$\boldsymbol{H}_D$ 是观测核 ^{13}C 的周围的其他 NMR 核所产生的磁场. 在本次研究的对象中，^{13}C 核的天然丰度为 1.1%，因此，^{13}C—^{13}C 间的相互作用可以忽略，只考虑 ^{13}C—^{1}H 之间的偶极——偶极相互作用. ^{1}H 所产生的这种磁场作用，借助于和液体高分辨 ^{13}C NMR 中的同样方法去耦、但使用了高功率的 ^{1}H 共振频率照射（一般 10 倍于液体的情况）. 结果使 $H_D = 0$. 通常这叫异核大功率去耦（DD：dipolar-dipolar）法.

（1）式中 $\boldsymbol{H}_E$ 项是由 ^{13}C 核外电子所产生的屏蔽磁场，它随 ^{13}C 核对外磁场 $\boldsymbol{H}_0$ 的取向而异. 因此 H_E 在固体样品中是一具有方向性的量，用屏蔽常 σ' 的二阶张量来定义：

$$\boldsymbol{H}_E = -\boldsymbol{\sigma}'\boldsymbol{H}_0 = -\begin{pmatrix} \sigma'_{11} & \sigma'_{12} & \sigma'_{33} \\ \sigma'_{21} & \sigma'_{22} & \sigma'_{23} \\ \sigma'_{31} & \sigma'_{32} & \sigma'_{33} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ H_0 \end{pmatrix} \tag{2}$$

如果将试样对静磁场按特定的方向设置，则 $\boldsymbol{\sigma}'$ 便被检测出来. $\boldsymbol{\sigma}'$ 又对应于被观测 ^{13}C 核种特定的局部分子结构和形态. （2）式中、作为一级近似，可以看作只有 $\boldsymbol{H}_0$ 方向成分的作用，得到

$$H_E = -\sigma'_{33}H_0 \tag{3}$$

本研究中的结晶聚乙稀内的分子座标系中各化学位移张量 $\boldsymbol{\sigma}$ 的主值和方向如表 1 所示. 再通过座标变换演算子 $\boldsymbol{R}$ $(\alpha、\beta、\gamma)$ $(\alpha、\beta、\gamma$ 为欧拉角），将分子座标系变换到实验室座标系

$$\boldsymbol{\sigma}' = \boldsymbol{R}\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{R}^{-1} \tag{4}$$

$$\boldsymbol{R} = \begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \sin\alpha\sin\gamma & \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma + \cos\alpha\sin\gamma & -\cos\gamma\sin\beta \\ -\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma - \sin\alpha\cos\gamma & -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma + \cos\alpha\cos\gamma & \sin\gamma\sin\beta \\ \cos\alpha\sin\beta & \sin\beta\cos\alpha & \cos\beta \end{pmatrix}$$

因此得到 $\boldsymbol{\sigma}'$ 和 $\boldsymbol{\sigma}$ 的关系：

$$\sigma'_{33} = \sigma_{11}\cos^2\alpha\sin^2\beta + \sigma_{22}\sin^2\alpha\sin^2\beta + \sigma_{33}\cos^2\beta \tag{5}$$

上正中的 α，β 只要选取适当，就可以得到更简单的形式. 例如本文中将讨论的取向结晶膜（拉伸轴和 $\boldsymbol{H}_0$ 平行时，$\beta = 0$）或单结晶，只要对磁场 $\boldsymbol{H}_0$ 的特定方向设定、能得到高分辩的窄谱.

但对于紛末多晶和非取向试样，由于 α，β 的无规分布、则仍呈一宽谱. 解决办法如图 1 (*b*) 所示，将填充样品的转子轴对磁场倾斜 54°44′ 并以高速旋转（3～4kHz）. 设定旋转轴为 z'' 并对 $\boldsymbol{H}_0$ 以角速度 ω_r 旋转的旋转座标系 $x''y''z''$. 如果将此座标系固定，则实验室座标系将绕此座标系旋转，其中的化学位移张量为 $\boldsymbol{\sigma}''$，则

$$\boldsymbol{\sigma}'' = \begin{pmatrix} \sigma''_{11} & \sigma''_{12} & \sigma''_{13} \\ \sigma''_{21} & \sigma''_{23} & \sigma''_{23} \\ \sigma''_{31} & \sigma''_{32} & \sigma''_{33} \end{pmatrix} \tag{6}$$

利用旋转变换演算子 R (α, ζ, ψ) 得到实验室座标系中的 $\boldsymbol{\sigma}'$

$$\boldsymbol{\sigma}' = \boldsymbol{R}^{-1}\boldsymbol{\sigma}''\boldsymbol{R} \tag{7}$$

作一级近似

$$\sigma'_{33} = (\boldsymbol{R}^{-1}\boldsymbol{\sigma}''\boldsymbol{R})_{33} \tag{8}$$

其中 α 角为任意，设 $\alpha = 0$，$\zeta = 54°\ 44'$. 在高速旋转下

$$\overline{\cos\psi} = \overline{\sin\psi} = 0$$

$$\overline{\cos^2\psi} = \overline{\sin^2\psi} = \frac{1}{2}$$

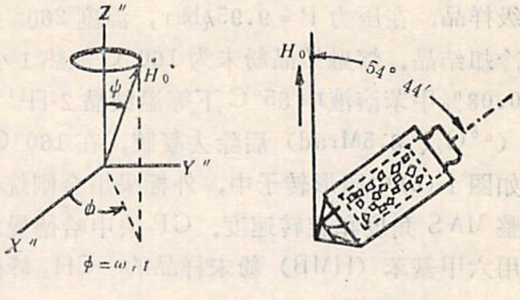
则 $$\sigma'_{33} = \frac{1}{2}\sin^2\zeta\sigma''_{11} + \frac{1}{2}\sin\zeta\sigma''_{22}$$

$$+\cos^2\zeta\sigma''_{33} = \frac{1}{3}(\sigma''_{11}+\sigma''_{22}+\sigma''_{33})$$

$$+\frac{1}{6}(1-3\cos^2\zeta)(\sigma''_{11}+\sigma''_{22}-2\sigma''_{33})$$

$$=\frac{1}{3}(\sigma''_{11}+\sigma''_{22}+\sigma''_{33}) = \frac{1}{3}T_r\sigma \qquad (9)$$

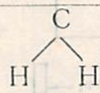
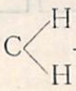
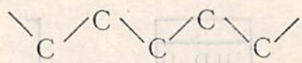
其中$\frac{1}{3}T_r\sigma = \frac{1}{3}(\sigma''_{11}+\sigma''_{22}+\sigma''_{33}) = \frac{1}{3}(\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33}) = \sigma_{av}$，它代表分子轴座标系中化学位移张量$\sigma$的主值的平均值。这样，对于各种含有 ^{13}C核的固体高分子，由于有稳定的分子形态、所对应的各种 ^{13}C 核的σ_{av}都可以检测出来。这一方法叫魔角旋转法 MAS 法：(Magic-Angle Sample Spinning)．



(a)　　　　(b)

图 1　*a*）旋转坐标系与外部磁场 H_0。
b）样品转子对磁场 H_0 的倾角54°44′

表 1　结晶 PE 的化学位移张量主值和分子轴方向

张量元	化学位移[1)] (ppm)	方　　位
σ_{11}	51.4±1.3[2)]	 —→ H—H 方向
σ_{22}	38.8±1.3[2)]	 —→ CH_2 角的平分面方向
σ_{33}	12.9±1.3[2)]	 —→分子轴向
σ_{av}	34.4±1.3	
σ_{iso}	31.00[3)]，30.00[4)]	

1）以 TMS = 0ppm 为基准值，2）参考文献 11，3）文献 5，4）文献12

表 1 中σ_{av}为各主值的平均值，σ_{iso}是所有具有较大分子运动性的部分被平均化的结果，σ_{iso}的值都在 30ppm 左右，这和液态[12)]下的 PE 高分辨谱图 $\text{+}CH_2\text{+}_n$ 的峰δ_c是一致的。由此表明σ_{iso}为橡胶状非晶成分的化学位移值。

另外，为了提高丰度低的 ^{13}C 核的灵敏度，利用 ^1H 核的极化转移，能增强 ^{13}C 核自旋的探测强度，这种方法叫做交叉极化（Cross Polarization: CP)。

上述异核大功率去耦(*DD*)，魔角旋转（MAS）和交叉极化(CP）相互结合使用[12]，研究对于如结晶高分子这样的固体物质也能观测到类似于液体的高分辨固体 ^{13}C NMR 谱图。

2 实验

2.1 样品

全部为分子量不同的低压聚乙稀（PE）。高温高压下结晶试样 HIFAX、Ho20 为未分级样品，在压力 P = 9.95kbar，温度 260° 条件下加热熔解后，以降温速度 0.25～1.6k/min 冷却结晶。熔融结晶紛未为 160°C 加热 1 小时后在 130° 条件下等温结晶三周。溶液结晶为 0.08%甲苯溶液中 85°C 下等温结晶 2 日[13,14]。PE 单轴取向膜在真空下轻度辐射交联（$^{60}C_o$、8.5Mrad）后除去凝胶，在 160°C 下拉伸 6 倍，自然冷却结晶[15]。样品被填充在如图 1（b）中园形转子中，外标采用金刚烷（adamantan）$\delta_c = 29.5$ppm。由 ^{79}Br的谱边带调整 MAS 角度和旋转速度。CP 法中哈德曼汉（Hartmann-Hahn）条件 $r_H H_{1H} = r_c H_{1c}$ 是利用六甲基苯（HMB）紛未样品的—CH_3 峰强度来调整。

2.2 装置

JEOL JNM-Fx200 型谱仪，附有固体测定用单元。静磁场强 4.7T，室温下测定，$r_H H_{1H}/2\pi = 69.4$kHz，
DD 条件下 $r_H H_{1H}/2\pi = 59.5$ kHz。MAS 速度 3.4 kHz。

2.3使用的脉冲序列

如图 2 所示。Ⅰ. 不带 CP 的 90° 脉冲方法，适当选取 τ_t 可以测定出全谱成分或短的 T_{1c} 成分。Ⅱ. 在不加 DD 条件下观测 T_{2c} 长成分谱。Ⅲ. 带有 CP 的托卡（Torchia）脉

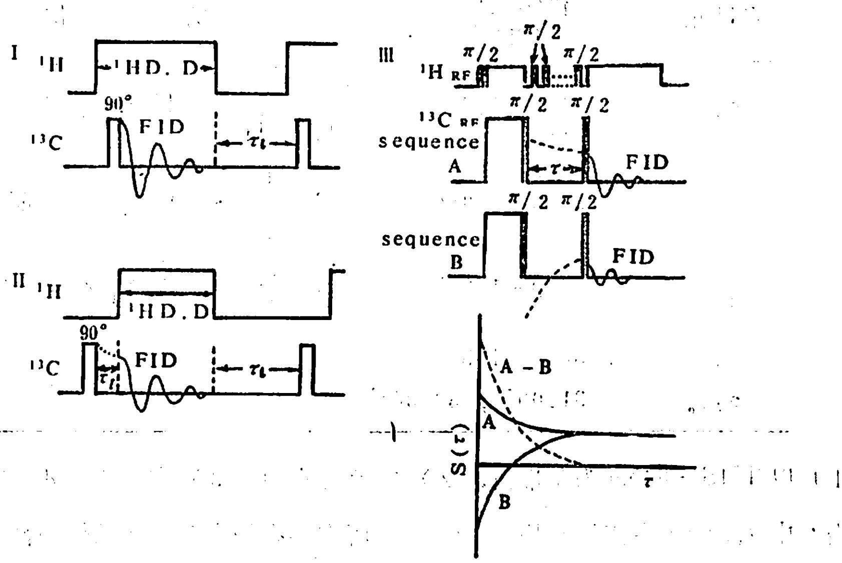


图 2 本实验中所使用的脉冲序列

冲[16]，对长 T_{1c} 成分可进行选择性观测。图 2 Ⅲ 中，^{13}C 核自旋体系和 ^{1}H 核的交差极化之后，由于脉冲序列 A 和 B 分别倒向 H_0 方向和 $-H_0$ 方向，经过适当的时间 τ 之后，记录 FID 信号，经富里叶变换之后得到高分辨谱图，对应脉冲 A 和 B 的磁化吸收线（即峰强度）分别为

$$S_A(\tau)=S_{CP}e^{-\tau/T}+S(\infty)(1-e^{-\tau/T}) \quad (a)$$

$$S_B(\tau)=-S_{CP}e^{-\tau/T}+S(\infty)(1-e^{-\tau/T}) \quad (b)$$

取 (a) 和 (b) 式之差得:

$$S_{A-B}(\tau)=S_A(\tau)-S_B(\tau)=2S_{CP}e^{-\tau/T}. \quad (10)$$

以 $\ln S_{A-B}(\tau)$ 对 τ 作图，所得直线的斜率即为欲求的 T_{1c}. 这样缩短了测定长 T_{1c} 的时间。

3 结果与讨论

3.1 线型聚乙稀结晶的 CP/DD/MAS ^{13}C NMR 谱

熔融及溶液结晶聚乙稀具有菱形层状结构，已由电子显微镜所观测到[17]. 这种层状结晶片的厚度约有数百 Å，横向尺寸达数 μm. 通常认为线型的 PE 分子链长与层状结晶厚度比较起来相当长，且按片晶面垂直的方向排列。因此同一分子链必然在同一层片晶中反复折迭若干次，也有可能在两结晶层间出入若干次. 可以设想在层状片晶的表面分子链具有特殊的形态. 结晶层间非晶区域以及过度的界面层一直是注目的研究课题.

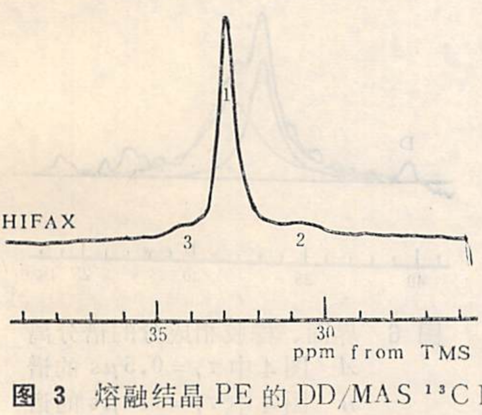


图 3 熔融结晶 PE 的 DD/MAS ^{13}C NMR 全谱,用脉冲序列 I 测定。$\tau_l=21,300$S.

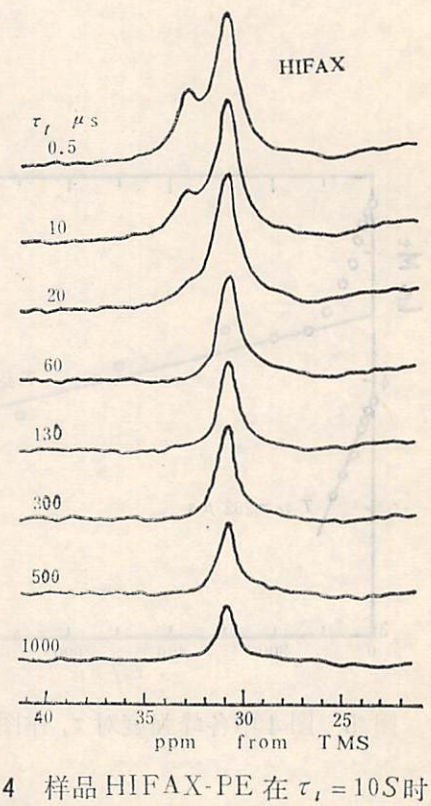


图 4 样品 HIFAX-PE 在 $\tau_l=10S$时的部分子驰予谱（使用脉冲序列 II）

图 3 是高压熔融结晶 HIFAX-PE ($\bar{M}_W=1.1\times10^6$) 的包括各相成分的全谱. 在低磁场方向的峰 1 化学位移为 33ppm,与前述表1中 PE 结晶化学位移张量主值的平均值 σ_a. 相近. 高磁场的峰 2 $\delta_c=30.5$ppm 和溶液态的 PE 值[2]相一致. 因此峰 1 和峰 2 可以归属为 PE

的正交晶系和橡胶状非晶成分。峰3在更低场、为单斜晶系的结晶成分。

为了进一步确定峰1和峰2是否代表单一成分、用前述的脉冲序列Ⅲ和通常的饱和恢复法测定了自旋——晶格弛予时间 T_{1c}。测定结果表明：峰1的 ^{13}C 核具有四种明显不同的 T_{1c} 量：7010，810，20，2.0S。这四种 T_{1c} 值对应于相异的结晶状态，就是说，峰1是由于处于四种不同的结晶状态中的 ^{13}C 核共振吸收而产生的。而峰2的非晶成分中仅只有一种 T_{1c} 值：0.355（表1）。

图4是用脉冲序列Ⅱ，在不加DD条件下，τ_t 从 0.5μs→1000μs 改变时部分自旋——自旋弛予谱。由于选取了 $\tau_t=10s$，因此较精确地选择观测了 $T_{1c}=0.35s$ 的非晶系成分和 $T_{1c}=2s$ 的部分结晶成分的 T_{2c}。

图5是图4中峰2即非晶成分的谱强度的自然对数对 τ_t 作图的结果，由斜率求出 T_{2c}

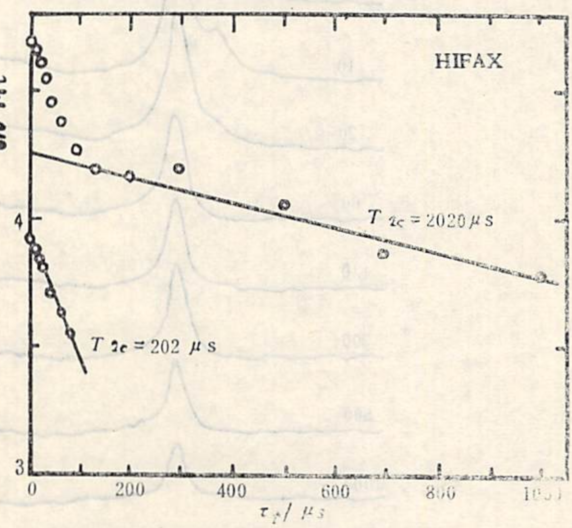


图5 图4中各峰强度对 τ_t 作图，斜率为 T_{2c}

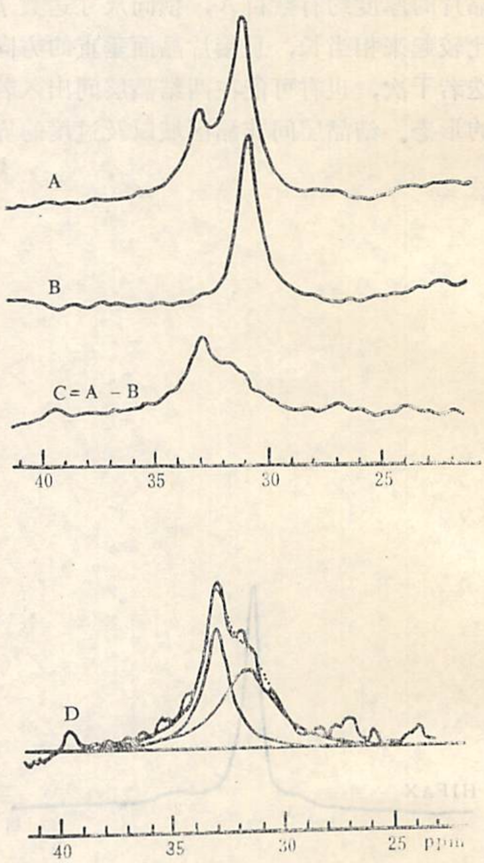


图6 界面、橡胶相成分的谱分离

A 图4中 $\tau_t=0.5\mu s$ 的谱

B 图4中 $\tau_t=130\mu s$ 的谱

C = *A* − *B*

D *C* 谱的计算机分离谱

值。(*a*)为全部非晶成分的 T_{2c} 弛予曲线，在 100μs 处有一大拐点，明显地分成两段。100μs 之前为一快速弛予，100μs 之后为一缓慢弛予。求出的弛予时间 T_{2c} 分别为 202μs 和 2.02

μs。另外由图 4 可以看到在此情况下峰 1 的结晶成分对峰 2 的贡献为零。因此 T_{2c} 所含的相异两种弛予成分都是非晶成分的弛予。

前述峰 2 非晶成分（包括所有无序态）。被观测出两种 T_{2c} 成分量，但它的 T_{1c} 值仅只观测到一种量（0.35s），这一结果可由下式说明[8 9]：

$$\frac{1}{NT_{1c}}=\frac{1}{16r^6}r_H^2r_c^2\hbar[J_0(\omega_H-\omega_c)+18J_1(\omega_c)+9J_2(\omega_H+\omega_c)] \tag{11}$$

$$\frac{1}{NT_{2c}}=\frac{1}{32r^6}r_H^2r_c^2\hbar[4J_0(0)+J_0(\omega_H-\omega_c)+18J_1(\omega_c)+36J_1(\omega_H)+9J_2(\omega_H+\omega_c)] \tag{12}$$

上式中，J_0 为谱密度函数，N 为被观测^{13}C 核所结合的 ^1H 数。其他量可视为常数，T_{1c}关系到 10^8Hz 左右的高频分子运动，它对应于局部的分子链同等程度的运动。所以 T_{1c} 在晶区显示出四种量而在非晶中只表现出一种：而决定 T_{2c}的是零频附近比较缓慢的分子运动、它对应于比较长程（long-range）的分子运动。因此非晶区域的两种不同 T_{2c} 量很清楚地区别开来。这里的 $T_{2c}=202\mu s$量同 $T_{2c}=2.02ms$ 量的成分比较，显然它在 long-range 的分子运动性受到限制。从这一结果以及下面谱的分离可以得出结论：短T_{2c} 量为结晶——非晶区之间的界面成分，而后者长 T_{2c}为非晶区即橡胶相成分。

图 5 中（a)的衰减直线后面部分偏离直线，是由于非晶的高分子材中 T_{2c} 有一分布所至。

图 2 的全谱中包含了结晶、橡胶、界面相各成分。为了得到各成分的相对含量，对谱进行了分离。首先利用图 4 中(130→1000μs)的谱形，在 $\tau_t\geqq130\mu s$ 的条件下界面以及具有更短的T_{2c}成分的驰予基本为0。橡胶成分的峰的位置 30.8ppm 保持不变，并保持罗仑兹线型，线宽为$\gamma_{1/2}=57$Hz(图 6 中的B)。界面相成分按图 6 的方式被分离出来。其中 A 为图 4 中

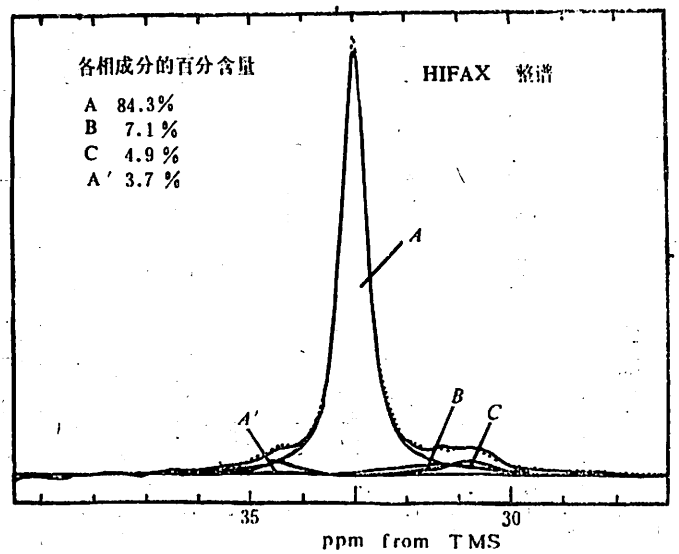


图 7 HIFAX-PE 整谱分析

A $\delta_c=33.0$ppm，正交晶系结晶相　　B $\delta_c=31.3$ppm，界面相

C $\delta_c=30.8$ppw，橡胶相　　A′ $\delta_c=34.5$ppm，单斜晶系结晶相

表 2 结晶聚乙稀各相成分的固体高分辨 ^{13}C NMR 观测结果

样品	T_{1c}/s		T_{2c}/ms		各成分量（百分率）			各相层厚度（nm）		
	结晶	非晶	界面	橡胶	结晶	界面	橡胶	结晶[3]	界面	橡胶
1．高温高压结晶										
a．HIFAX										
$\overline{M}_W=1.1\times10^6$	7010,810,20,2	0.35	0.20	2.0	84.3[1],3.7[2]	7.1	4.9	380	16	22
b．HO20										
$\overline{M}_W=2.3\times10^5$	5710, 656, 21	0.36	0.10	2.2	87.4[1],1.7[2]	5.5	5.3	280	8.6	16.7
2．溶液结晶										
$\overline{M}_V=9.1\times10^4$	220, 21, 20	0.46	—	—	77.0	23.0	0	15	2.2	0
3．熔融结晶										
$\overline{M}_W=3.0\times10^6$	2560, 263,1.7	0.37	0.044	2.40	66.0	18.0	16.0	60	8.2	14.5
4．取向态结晶										
$\overline{M}_V=3.8\times10^5$	1100, 60, 5.0	0.40	—	—	50.0	31.0	19.0	32.0[4]	9.9	12.2

1）正交晶系； 2）单斜晶系； 3）用硝酸腐蚀/GPC 法测定出的平均值； 4）用小角 *x* 光散射法

$\tau_t = 0.5\mu s$ 的谱，它包括了全部非晶成分和 $T_{1c}=20$，2s 的部分结晶成分（$\delta_c=33.0$ppm 处）。B 为橡胶非晶相成分的谱（即图 4 中 $\tau_t=130\mu s$的谱）。C 为上述两者之差谱（A—B）。由于 C 谱中还包含有低场方向上的结晶成分的峰。还需进一步分离，D 谱是用计算机（最小二乘法）将 C 谱分离的结果。低场（33.0ppm）和高场（31.3ppm）分别为具有短 T_{1c} 的结晶成分和界面成分，并呈罗仑兹线型，界面相峰宽 $\gamma_{1/2}\sim138.6$Hz，它比橡胶相的峰宽明显地增大。D 中虚线为上述两者经计算机拟合以后的合成曲线，与实测谱完全一致。

图 7 示出整体谱成分、并按上述方法分离出各成分量。它们的合成曲线（图 7 中的虚线）和实测谱线完全一致。

按与上述相同的方法、对溶液结晶，熔融常压结晶 PE 固体 ^{13}C NMR 谱作了测试和解析，结果列于表 2。

3.2 聚乙稀单轴拉伸结晶的高分辨 ^{13}C NMR 谱分析。

本文中的单轴取向膜中，结晶成分沿拉伸轴方向高度取向，非晶成分处于无序态[20]。用小角 X 散射测得长周期为 640 Å（图 8）图 9 是将取向样品的拉伸轴对磁场 $\boldsymbol{H}_0$ 平行设置，在脉冲系列 I（45° 脉冲角）条件下所测 DD^{13}C谱[10]。高场的峰 I 与前述 PE 结晶的化学位移张量屏蔽最高的 σ_{33} 相一致，因此为高度取向的正交结晶系成分，同样被测出的 T_{1c} 具有三种量（1100s，60s，5s），峰Ⅱ和 PE 溶液态下的 σ_{iso} 化学位移值相同，因此归属为非晶成分，测出的 T_{1c} 仍然只有单一种（0.45s）。图 B 根据 T_{2c} 的不同，只观测了长

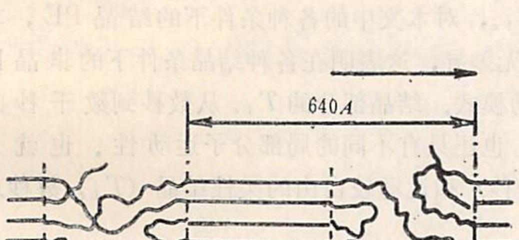


图 8 单轴拉伸 PE 取向后分子的排列。

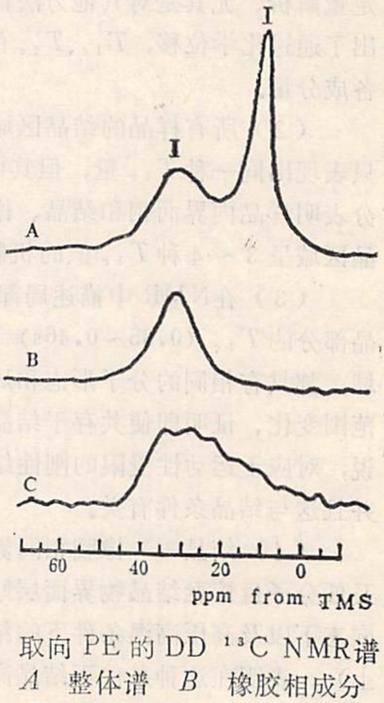


图 9 取向 PE 的 DD ^{13}C NMR谱
A 整体谱 B 橡胶相成分
C 界面相成分

T_{2c} 成分量，它具有良好的对称性、同理确定为橡胶成分。图 C 和和图 6 取相同方法得到的界面成分谱。C 谱线较宽（达 50ppm）并非对称，因此可以认为取向态中的界面相分子链

也具有一定的取向，它的自由受到某些限制．以上各成分量的测定结果列于表 2．

3.3 结晶相——橡胶相间界面层厚度的计算：

利用上面所得各相成分的解析结果，可通过下式求出界面相厚度 l_i：

$$l_i = l_c \frac{x_i}{x_c} \cdot \frac{1}{2} \tag{13}$$

l_c 为层状结晶相厚度，x_i，x_c 分别为界面相和结晶相的百分含量．l_c 的值利用 Bassett[20]，使用硝酸腐蚀/GPC 方法测定的结果．结果列于表 2．

最近 Flory[21,22]用格子模型对层状结晶结构的界面相进行了理论计算，结果指出界面层厚度 l_i 约 15～20Å．从表 2 结果可以看到 l_i 值与分子量有关[10]．在较低分子量范围内，l_i 值和 Flory 的理论结果符合．另外，从表 2 的测试结果可以看到不同的结晶条件也对 l_i 值起很大的影响．在高温高压条件下以及拉伸取向态的 PE 结晶物中，l_i 比理论值高（99Å以上）．这可能是在高分子链运动性受到限制的条件以及高取向态下其结晶机制有所不同．较低分子在稀溶液中的结晶主要是结晶单元靠分子间的内聚力堆砌，而在上述极端条件下单纯靠分子间的内聚力堆砌还不足以解释实验事实．因此，在此条件下，Flory 的格子模型理论计算，应考虑更适当的形式．

4 结论

（1）固体高分辨 ^{13}CNMR 法对聚乙稀结晶固体样品的多相成分能有效地进行观测和定量解析、尤其是对其他方法目前难予研究的界面相和非晶相能够有效地进行研究．表 2 列出了通过化学位移，T_{1c}、T_{2c} 的不同和线型，分离出聚乙稀在各种条件下的结晶 ^{13}CNMR谱各成分量．

（2）所有样品的结晶区域都具有 3～4 种的 T_{1c} 量；而非晶区（包括界面与橡胶相）只表现出同一种 T_{1c} 量，但其中的 T_{2c} 却呈明显不同的两种量，短的微秒级 T_{2c} 界面相成分表明样品内界面相和结晶、橡胶相都不同．它的 long-range 运动性受到一定的限制．结晶区域呈 3～4 种 T_{1c} 值的机制还有待进一步研究．

（3）在NMR 中描述局部分子运动性的 T_{1c}，对本文中的各种条件下的结晶 PE，非晶部分的 T_{1c}（0.35～0.46s）可以认为基本上无差异，这表明在各种结晶条件下的非晶区域，都具有相同的分子形态和局部分子链的运动模式．结晶部分的 T_{1c} 从数秒到数千秒的范围变化、证明即使共存于结晶相中的分子链，也还具有不同的局部分子运动性．也就是说，对应于运动性受限的刚性结晶（T_{1c}：数千秒）和运动较自由的柔性结晶（T_{1c}:数秒），并且这与结晶条件有关．

（4）结晶——橡胶相间界面层厚度 l_i 被求出．l_i 依赖于结晶条件和分子量．稀溶液及低分子量熔融结晶物界面层厚（20～40Å）与 Flory 格子模型理论计算值相一致．在取向态下以及高压高温条件下的结晶样品，界面层厚度比 Flory 理论计算值偏高许多(99Å以上）．表明在这种条件下结晶高分子的计算在用 Flory 格子模型理论时应慎重考虑．

参 考 文 献

[1] Kitamaru. R, Horii. F and H yon. S.H, *J. Polym. Sci. Phys.*, **15** (1977), 821.

[2] Kitamaru. R, and Horii. F, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **16** (1978), 265.

[3] Horii. F and Kitamaru. R *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **19** (1981), 109.

[4] Schaefer. J, Stejskal. E. O, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976), 103.

[5] Earl. W. L, Vanderhart. D. l, *Macromolecules*, 12 (1979), 762.

[6] Kitamaru. R, Horii. F, Murayama. K, *Polym. Bull.*, **7** (1982), 583.

[7] Schilling. F. C, Bovey. F. A. Tonelli. A. E, Tseng. S, Woodward. A. E, *Macromolecules.*, **17** (1984), 728.

[8] Horii. F, Hirai. A, Kitamaru. R, J. Carbohydr. Chem., **3** (1984), 641.

[9] 北丸竜三、堀井文敬、平井谅子、村山浩一、秋田隆：化織讲演集，（日文）**40** (1985), 59.

[10] 堀井文敬、中川将、村山浩一、朱清仁、北丸竜三：高分子学会予稿集，（日文）**34** (1983), 2069.

[11] Vanderhart. D. L, *Macromolecules.*, **12** (1979), 1232.

[12] 朱清仁、堀井文敬、北丸竜三、山岡仁史：高分子学会予稿集，(日文)**34**(1985), 340.

[13] Kitamaru. R, Horii. F, *Adv. Polym. Sci.*, **26** (1978), 137.

[14] Horii. F, Kitamaru. R, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **19** (1981), 109.

[15] Horii. F, Kitamaru. R, Mead. S, Saika. A and Terao. T, *Polym.* Bull., **13** (1985), 179.

[16] Torchia. D. A, *J. Magn. Reson.*, **30** (1978), 613.

[17] Till. P. H, *J. Polym. Sci.*, **24** (1957), 30.

[18] 北丸竜三：高分子，（日文）**32** (1983), 588.

[19] Kitamaru. R, *Report of the poval committee.*, (日文) **82** (1983), 97.

[20] Bassett. D. C, Hodge. A. M and Olley. R. H, *Proc. R.* Soc., **A377** (1981), 39, Lond.

[21] Flory. P. J, Yoon. D. Y and Dill. K. A, *Macromolecules.*, **17** (1984), 862.

[22] Yoon. D. Y and Flory. P. J, *Macromolecules.*, **17** (1984), 868.

Study on High–Resolution Soid–State ^{13}C NMR of Solid Polymers

Zhu Qingren (*Chin. Univ. Sci, Tech.*)

Fumitaka Horii, Ryozo Kitamaru (*Kyoto Univ. of Japan*)

Abstract

The behaviur of solid polymers in magnetic field has been described. The phase structures of linear polyethylene (PE) in different conditions were studied by the highresolution solid-state ^{13}C NMR. Using chemical shifts, different relaxation times T_{1C}, T_{2C} in varions phases and different pulse sequences, crystalline phase, crystallineamorphous interphase, and amorphous phase were selectively detected and discussed. (The thicknesses of the interfacial phase can be caculated and have good agreement with Flory's lattice theory in case of low MW and crystallization from dilute solution.)

Key words: Solid-State polymev, High-Resolution Solid-State NMR of ^{13}C Carbon13 NMR., Crystalline Polymer, interfacial phehomenon,

第17卷 第2期 中国科学技术大学学报 Vol.17, No.2
1 9 8 7 年6月 JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY Jun. 1987

素除子在三次可分代数函数域中的分解

余 解 台

（数 学 系）

有理素数在三次代数数域中的素理想分解可由该数域的定义多项式的系数有效地决定[1]．本文对于代数函数域$F_q(x)$（这里F_q是q元有限域，x是不定元）的三次可分扩域得到类似结果。

令$K/k(x)$是代数函数域$k(x)$的可分三次扩张，这里$k=F_q$，$q=L^s$，L是素数．于是$K=k(x,\beta)$，β在$k(x)$上的极小多项式是

$$f(u)=u^3+Au^2+Bu+C,\ A,\ B,\ C\in k[x].$$

当$L\neq 3$时，可通过配方法消去二次项系数；当$L=3$时，可通过线性变换消去一次项系数，再令$y=\dfrac{1}{n}$，亦可消去二次项系数，于是一般地，$K=k(x,\alpha)$，α在$k(x)$上的极小多项式是

$$f(y)=y^3-ay+b,\ a,b\in k[x].$$

$f(y)$的判别式

$$\triangle=4a^3-27b^2=I^2\cdot D,\ I\in k[x].$$

这里D是$K/k(x)$的判别式。

以$p=P(x)$记$k[x]$中不可约多项式，等同于它生成的素理想和与之等价的有限素除子。若

（1） $V_p(a)\geqslant 2$ 且 $V_p(b)\geqslant 3$

则α/p的极小多项式是

$$y^3-a/p^2y+b/p^3,$$

故不妨设对于任何p，（1）不成立

定理 1 $k[x]$中任一有限素除子p在K中的素除子分解如下：

Char$(k)\neq 2,\ 3$

$$p\mid a,b\begin{cases}0<2V_p(b)<3V_p(a) & p=P^3\\ 0<3V_p(a)<2V_p(b) & p=PQ\end{cases}$$

$$p\nmid a,p\mid b\begin{cases}(\triangle/p)=1 & p=PQR\\ (\triangle/p=-1 & p=PQ\end{cases}$$

1986年7月12日收到。

$$p|a,\ p\nmid b\begin{cases} f(y)\bmod p\ \text{不可约} & p=P \\ (\triangle/p)=-1 & p=PQ \\ f(y)\ mod p\ \text{且}\ (\triangle/p)=1 & p=PQR \end{cases}$$

$$p\nmid ab\begin{cases} V_p(\triangle)\ \text{奇} & p=PQ^2 \\ V_p(\triangle)\ \text{偶且}\ (\triangle p/p)=-1 & p=PQ \\ V_p(\triangle)\ \text{偶且}\ (\triangle p/p)=1\begin{cases} f(y)\bmod p\ \text{不可约} & p=P \\ f(y)\bmod p\ \text{可约} & p=PQR \end{cases} \end{cases}$$

$\mathrm{Char}(k)=2$

$$p|a,\ b\begin{cases} 0<2V_p(b)<3V_p(a) & p=P^3 \\ 0<3V_p(a)<2V_p(b) & p=PQ^2 \end{cases}$$

$p\nmid a,\ p|b$ $\qquad p=PQR$

$$p\nmid b\begin{cases} f(y)\bmod p\ \text{不可约} & p=P \\ f(y)\bmod p\ \text{在}\ k[x]/p\ \text{中恰有一根} & p=PQ \\ f(y)\bmod\ \text{在}\ k[x]/p\ \text{中有三单根} & p=PQR \end{cases}$$

$\mathrm{Char}(k)=3$

$$p|a,\ b\begin{cases} 0<2V_p(b)<3V_p(a) & p=P^3 \\ 0<3V_p(a)<2V_p(b) & p=PQ^2 \end{cases}$$

$$p\nmid a,\ p|b\begin{cases} (\triangle/p)=-1 & p=PQ \\ (\triangle/p)=1 & p=PQR \end{cases}$$

$$p\nmid ab\begin{cases} f(y)\bmod p\ \text{不可约} & p=P \\ (a/p)=-1 & p=PQ \\ (a/p)=1\quad \text{且}\quad f(y)\bmod p\ \text{可约} & p=PQR \end{cases}$$

。$p|a\neq 0$，$p\nmid b$，可归结为上述三情形之一，这里 P，Q，R 是 K 中素除子。

注意，对无限素除子 $p_\infty=\left(\frac{1}{x}\right)$，可令 $t=\frac{1}{x}$，化 $f(y)$ 为 $f_1(y)$（系数在 $k[t]$ 中），然后考虑一次素除子 t 的素分解：$t=\prod P_i^{e_i}$，即得 p_∞ 的素分解：$p_\infty=\prod P_{\infty i}{}^{e_i}$，于是定理 1 亦可用于无限素除子的分解。

为了证明定理 1，我们需要下面几个引理。

引理 1. 可由[2]，P. 31—32，Theoren 1，Corro llory 1，2 推出。

$K/k(x)$ 是 n 次函数域扩张，$K=k(x,\alpha)$，α 在 $k(x)$ 上的极小多项式 $f(y)\in k[x,y]$，p 是 $k(x)$ 中素除子．若

$$pO_K=P_1^{e_1}\cdots P_r^{e_r},$$

P_i $(i=1,\ \cdots,\ r)$ 是 K 中两两不同的素除子，$e_i>0$，则

$$f(y)=f_1(y)\cdots f_r(y)$$

是 $f(y)$ 在 $k(x)_p(y)$ 中的不可约因子分解，$K_{P_i}\cong k(x)_p(\alpha_i)$：$f_i(\alpha_i)=0$，$\deg(f_i(\alpha_i))=\mathrm{eif}(P_i/p)$。

反之，若 $f(y)$在 $k(x)p(y)$ 中的不可约因子分解是

$$f(y)=f_1(y)\cdots f_r(y),$$

$f_i(y)(i=1,\cdots,r)$ 是 $k(x)p(y)$中两两不同的可约多项式，则

$$pO_K=P_1^{e_1}\cdots P_r^{e_r},$$

Pi是K中两两不同的素除子， $K_{P_i}\cong k(x)_p(\alpha_i)$： $f(\alpha_i)=0$， $e_i>0$， $eif(P_i/p)=\deg(fi(y))$.

若 $K/k(x)$可分，则 $K_{P_i}/k(x)_p$ 可分，

引理 2见（2） P.258, Proposition 13

条件同定理 1 .

若$p=PQ^2$ 且 $char(k)\neq 2$，则 $V_p(D)=1$.

若 $p=P^3$ 且 $char(k)\neq 3$，则 $V_p(D)=2$.

引理 3 见[1]，Lemnra 3

条件同引理 1 。对K中任意素除子 $P|p$，$V_P(\alpha)/e(P/p)$ 等于 $f(y)$ 关于 p 的牛顿多边形的一边的斜率。反之，若 $\lambda\in Q$ 是这多边形一边的斜率。则存在 K 中素除子 $P|p$，使 $V_P(\alpha)/e(P/p)=\lambda$.

引理 4 见[3]，P.116

条件同定理 1 .

若 $p=P$ 或 $p=PQR$，则 $\triangle\in k(x)_p{}^2$.

若$p=PQ$ 或 $p=PQ^2$，且 char $(k)\neq 2$，则 $\triangle\in k(x)_p{}^2$.

引理 5. 见[4]，P.156，定理 4.12

条件同引理 1 . $K_{P_i}/k(x)$不分歧$\rightleftarrows K_{P_i}=k(x)_p(\alpha i)$，$\alpha i$ 在 K_{P_i} 上的极小多项式是 $g(y)$，在 $k(x)_p$ 的剩余域中，$\overline{f(y)}$只有单根.

定理 1 的证明。

1. $p|a,b$. 此时 $3V_p(a)\neq 2V_p(b)$，于是有 1） $0<2V_p(b)<3V_p(a)$ 或 2） $0<3V_p(b)$. 由 1） 推出 $V_p(b)=1$ 或 2 且 $V_p(a)\geqslant V_p(b)$，于是 $f(y)$ 关于 p 的牛顿多边形只有一边，其斜率是 1/3 或 2/3 ，由引理 3 ，$p=P^3$. 由 2） 推出 $1=V_p(a)<V_p(b)$. 此时$f(y)$关于 p 的牛顿多边形恰有二边，其中一边的斜率是 1/2. 由引理 3 ，$p=PQ^2$.

2. $p\nmid a$，$p|b$.

先设 char$(k)\neq 2$. 此时$p\nmid\triangle\Rightarrow p\nmid D$，$p$ 在 K 不中分歧. $f(y)\equiv y^3-ay\,(\mathrm{mod}p)$. 由 Hensel 引理及理 1 引，4，$(\triangle/p)=1$ 时 $p=PQR$，$(\triangle/p)=-1$ 时 $p=PQ$.

现设 char$(k)=2$，$\triangle=b^2$，$f(y)\not\equiv(y+c)^3(\mathrm{mod}p)$，故$p\neq P^3$）。又$f(y)\mathrm{mod}p$ 可约，故 $p\neq P$. $f(y)\equiv y(y-c)^2(\mathrm{mod})p$. 若 $f(y)=g(y)h(y)$是$f(y)$在 $k(x)_p(y)$ 中的不可约因子分解，$\deg(g(y))=1$，$\deg(h(y))=2$，则在 $k(x)_p$ 的剩余域（同构于 $k(x)$ 的剩余域 $k(x)p$）中，$\overline{g(y)}=\overline{(y-c)}^2$. 由引理 5 ，以 $h(y)$ 为定义多项式的 $k(x)_p$ 上的三次扩张是分歧的. 但是另一方面，由引理 1 ，由 $h(y)$ 定义的 $k(x)_p$ 上的二次扩张可分，从而是循环扩张，这扩张的定义多项式可写成 $h_1(y)=y^2-y-d$，于是$\triangle(h_1)=1$，从而是不分歧扩张，此矛盾说明 $p\neq PQ$ 且 $p=PQ^2$，于是只有 $p=PQR$.

3. $p|a$, $p\nmid b$.

先设 char$(k)\neq 2,3$. $p\nmid\Delta\Rightarrow p\nmid D$, p在K中不分歧, $f(y)\equiv y^3+b \pmod p$. 于是$f(y)$ mod p不可约时$p=P$, $(\Delta/p)=-1$时$p=PQ$, $(\Delta/p)=1$且$f(y)$mod$p$可约时$p=$PQR. (由引理1, 4及Hensel 引理).

再设 char$(k)=2$. $p\Delta=b^2$, p在K中不分歧, 由韦达定理易知$f(y)\equiv y^3+b \pmod p$无重根, 从而$f(y)$mod$p$不可约时$p=P$, $f(y)$mod$p$在$k(x)/p$中恰有一根时$p=PQ$, $f(y)$mod$p$在$k[x]/p$中有三单根时$p=$PQR (由引理1, 4及Hensel 引理).

最后设 char$(k)=3$. $a\neq 0$(否则$K/k(x)$是不可分扩张)$\Delta=a^3$. 此时必有$b\equiv c^3 \pmod p$, $c\in k[x]$. 令$\theta=\alpha+c$, 则θ的极小多项式是

$$f_1(y)=y^3-ay+ac+b-c^3.$$

$p|a$, $p|ac+b-c^3$. 作有限步形如$\theta'=\theta/p$的代换, 即可化为①, ②或④之情形.

4. $p\nmid ab$.

此时$f(y)\not\equiv(y+c)^3 \pmod p$, 故$p\neq P^3$.

先设 char$(k)\neq 2$, 3. 由引理2, $p=PQ^2\Longleftrightarrow V_p(\Delta)$. 是奇数。现假定$V_p(\Delta)$是偶数, 由引理4, $p=PQ\Longleftrightarrow(\Delta p/p)=-1$. 而$(\Delta p/p)=1$时, $f(y)$mod$p$可约$\Longleftrightarrow p=$PQR, $f(y)$mod$p$不可约$\Longleftrightarrow p=P$.

次设 char$(k)=2$, 这种情况的讨论与3中 char$(k)=2$的讨论完全一样.

最后设 char$(k)=3$. $p\nmid\Delta=a^3$, p在K中不分歧. $f(y)$mod$p$不可约时$p=P$. 由引理4, $(a/p)=-1$时$p=$PQ, $(a/p)=1$且$f(y)$mod$p$可约时$p=$PQR.

本文中用到的代数函数域的理论, 见[5],

本文是在导师冯克勤教授指导下写成, 在此謹致谢意.

参 考 文 献

[1] Llorente, Pascual and Nart, Enric, Effective determination of the rational primes in a cubic field, *Pro. Amer. Math.*, 87 (1983), No.4, 579—585.

[2] Serre, Jean-Pierre, Local fields, Spring-Verlag, New York, 1979.

[3] Weiss, Edwin, Algebraic Number Theory, McGraw-Hill book Comany, Inc, 1963.

[4] 戴执中, 赋值论概要, 人民教育出版社, 1981.

[5] 冯克勤, 代数函数域的算术理论, 中国科学技术大学研究生讲义, 1984.

Decompostion of the Primes Divisors in a Cubic Separable Algebraic Function Field

Yu Jietai

(*Department of Mathematics*)

第17卷　第2期　　中国科学技术大学学报　　Vol.17, No.2
1 9 8 7 年6月　　JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY　　Jun.　1987

全固态 Mg/I_2 电池

朱　彬*　王大志　袁望治**　贾新德　俞文海

（物　理　系）

1　引言

近年来，固态电池的研究非常活跃[1]．众所周知，用于固态电池的固体电解质材料，应具有高的分解电压和高离子导电性，它的性能优劣常常对电池性能起着决定性的作用．因此，探索具有高分解压和高离子电导率的固体电解质材料成为人们非常关注的问题．镁金属价格低廉，具有相当负的电极电位和轻的比重，用它作为电池附极材料可能和许多金属卤化物，氧化物、硫化物及其它化合物构成高氏能量的电池[2,3]．这就需要发展与之相匹配的固体电解材料，即需要有高离 Mg^{2+} 子电导率和高分解电压，以及和池阴、阳极材料具有良好的化学稳定性的 Mg^{2+} 离子导体．但是，近年来关于 Mg^{2+} 离子传导的固体电解质几乎不见报道．

最近，我们用安徽某地天然蒙脱石经改型处理，得到 Mg^{2+} 蒙脱石作为 Mg^{2+} 离子传导的固体电池解质，把它应用于全固态 Mg/I_2 电池，得到非常好的性能，显示了蒙脱石作为固体电解质应用是可行的．

2　实验

2.1　天然蒙脱石的改型处理

把 15 克天然蒙脱石浸泡在 200ml；0.2N 的 $MgSO_4$ 溶液中，在约 50℃ 下浸煮 2 小时，进行离子交换的改型处理．然后，除去浮液、再用 200ml 上述溶液，用同样方法处理第二遍。最后用蒸馏水清洗 3 遍，在 50℃ 下烘干备用．

2.2　改型蒙脱石的电性能测量

用国产 CD—6 型交流导纳电桥测量样品的交流电导，VD20A 型选频电平表作为桥的平衡指示器，UX16 型交流信号振荡器作为测量信号源，测量信号电压>70mV，测量频率 100kHz．测量样品的电池的石墨/改型蒙脱石样品/石墨，其中石墨为测量电极．测量结果为 O25℃～$10^{-3}(\Omega cm)^{-1}$．并按 Wagner 直流极化法，用 Mg/改型蒙脱石/Au 电池，测量

1986 年 7 月 4 日收到。

* 合肥职工科技大学　** 贵州工学院

了样品的电子电导，其结果表明样品的电子电导＜总电导的1％

2.3　电池结构和组装

用金属鎂粉（99％纯度），固态碘（化学纯，纯度＞99.8％）和天然石墨组装成如下电池：

$$Mg/Mg^{2+}\text{改型蒙脱石}/I_2\text{复合阴极石墨}$$

其中I_2复合阴极为I_2，Mg^{2+}改型蒙脱石，石墨按重量比（25.～2）：1：1配料充分混合研磨而成．分别将电池阳极金属鎂粉，Mg^{2+}蒙脱石，I_2复合阴极和石墨依次填入模具，在～4T/cm²压力下一次成型为ϕ7.5×3mm的实验电池，其专积为0.44cm²，电池平均重量～0.25g．电池密封在专用有机玻璃夹具中．（见图1）

2.4　电池性能测量　用美产FLUKE数字多用表（灵敏度为1μV）测电池放电前的开路电动势，然后用国产函数记录仪记录电池对不同常负载在3～5℃温度范围的放电曲线。

3　结果

电池OCV测量值为1.80～1.92V．在3～5℃时电池典型的放电曲线分别见图2和图3。从图2可见，固态Mg/I_2电池以＞1mA/cm²电流密度放电4小时之后，放电电压仍在1.0V以上．电池在5kΩ负载（电流密度～700μA/cm²）下放电，有长达7小时的放电平台，放电电压基本保持1.60V不变．从图3 a可见，电池在16kΩ负载下放电400小时后，放电电压仍在1.0V以上．如果取平均放电电流密度为170μA/cm²，平均放电电压为1.2V，可推算出电池的容量～36mAh，比能量～144Wh/kg．

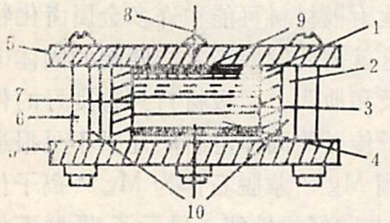


图1　全固态Mg/I_2电池结构图

1．Mg阳极　2．Mg蒙脱石　3．I_2合复阴极　4．石墨集电极　5．有机玻璃类具。　6．固定螺釘　7．有机玻璃管　8．引出银丝　9．引出鉬，银双层金属箔　10．石蜡封层

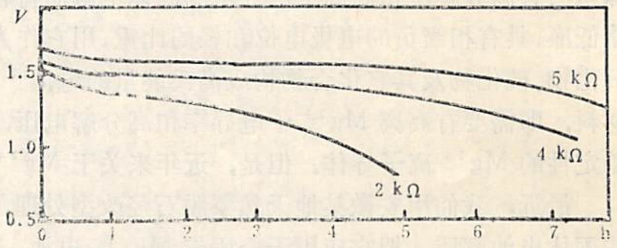


图2　全固态Mg/I_2电池的常负载放电曲线（3～5°C）

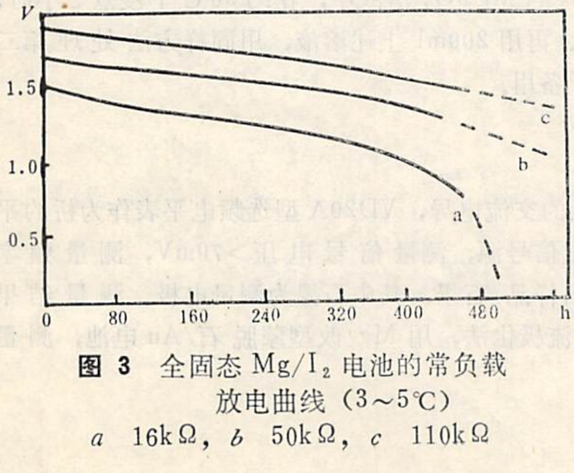


图3　全固态Mg/I_2电池的常负载放电曲线（3～5℃）

a　16kΩ，b　50kΩ，c　110kΩ

4 讨论

4.1 电池的电极过程

阳极过程 $Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2e$ (1)

阴极过程 $Mg^{2+} + 2e + I_2 \longrightarrow MgI_2$ (2)

总的电池过程 $Mg + I_2 \longrightarrow MgI_2$ (3)

电池反应（3）决定的电池OCV的理论值为1.95V[4]。我们组装的固态 Mg/I_2 电池OCV实测值1.80～1.92V，低于理论值。这里由于 Mg^{2+} 蒙脱石的部分电子电导和电池鎂阳极在碘蒸气作用下发生钝化的结果。

4.2 电池极化及界面的极化效应

全固态 Mg/I_2 电池的极化主要来源于以下几个方面：（1）阳极极化。在鎂与蒙脱石的界面上，$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2l$ 反应的电荷转移过程较慢，跟不上放电反应以及碘蒸气扩散到鎂阳极时会生成低电导率的 MgI_2 层，这在其它的固态电池中也有此现象[5,6]。同时，阳极金属鎂也可能与蒙脱石中的水份反应生成低电导率的 $Mg(OH)_2$ 层，也造成阳极的部分极化。（2）阴极极化。电池阴极过程的产物 MgI_2 是低电导率的，这将使后续的阴极反应困难。显然，随着放电时间的延长，MgI_2 层增厚，阴极极化愈明显。（3）固体电解质的极化。由于蒙脱石的离子电导率不够高，大电流放电时，Mg^{2+} 离子的迁移跟不上需要，在蒙脱石中将形成离子浓度差，由此产生反向电势，造成电池内阻增加。（4）界面的极化。碘蒸气具有较强的渗透性，非常容易在组装电池的界面上（如阳极分与固体电解质之间，固体电解质与复合阴极之间的接触界面）附着一层碘层。而碘近似为绝缘体（σ20℃～$7.7\times10^{-10}(\Omega cm)^{-1}$）[7]，所以，一旦在界面上附着碘层，电池的放电性能将显著下降。我们曾用阴极、阳极和电解质分片组装成电池，将它和一次压制成型的电池进行放电性能比较，前者只能放电几十小时（对33kΩ负载），端电压即迅速下降。拆开电池后发现，所有接触界面都明显地出现碘层。而后者，由于不存在明显的接触界面和碘层，从而取得了良好的放电性能。

4.3 复合阴极

固态电池的阴极材料应具有良好的离子电导和电子电导，才能达到有效的去极作用，使阴极极化减至最小。复合阴极的作用即在于此。但是如何选定复合阴极各组份的比例，对电池的放电性能具有重要意义。碘组份的增加可能使电池获得高容量，但同时也由于碘和放电产物的低电导性能，使阴极利用率下降，而作为离子导电和电子导电添加剂的 Mg^{2+} 蒙脱石和石墨，可以扩大固态阴极反应的比表面，同时提供良好的 Mg^{2+} 离子扩散通道，提高碘的利用率，但这不可避免地增加了电池的体积、重量，使比能量下降。所以，复合阴极各组份比例的选定应综合考虑电池的比能量和阴极利用率。这对固态电池尤为重要。

4.4 Mg^{2+} 改型蒙脱石的性能

天然蒙脱石为层状Si—Al酸盐，结构开放[8]，改型的 Mg^{2+} 蒙脱石并不改变这种结构特

点．由于蒙脱石对碘有良好的稳定性和吸附性，从而改善了电池的储存寿命和放电性能．可能是由于蒙脱石晶格中层间水和碘络合以及表面对碘的吸附，阻碍了碘蒸气的扩散．我们还发现，由电池中取出的放过电的 Mg^{2+} 蒙脱石，其电导率比未经放电的提高了一个以上的数量级，这也是电池获得良好放电性能的一个因素．此种碘提高蒙脱石电导率的机理，我们将另文探讨．

本工作为中国科学技术大学开放实验室科学基金资助，特表示感谢．

参　考　文　献

[1] Choudari, B. V. R., and Radhakrishna, S., "Materies for Solid State Batteries", World Scientific Publishing Co Pte Ltd., 1986.

[2] Heed, B. etal, *Electrochimica Acta* 22 (1977), 705.

[3] U. S. pat., 3, 827, 913.

[4] Hammer, W. J. et al. *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965), 750.

[5] Takahashi, T. et al. *J. Appl. Electrochem.*, 12 (1982), 213.

[6] Oldham, K. B., *Electrochimica Acta*, 22 (1977), 677.

[7] Rabinovitch, M., *Phys. Chem.* 119 (1926), 82.

[8] Wang Dazhi, Yu Wenhai et at., Materies for Solid State Batteries ed. by B. V. R. Choudari and S. Radhakrishna, World Scientific Publisning Co Pte Ltd., 1986. p. 461.

All Solid State Mg/I_2 Batteries

Zhu Bin, Wang Dazhi, Yuan Wangzhi, Jia Xinde Yu Wenhai

(*Department of Physics*)

第17卷第2期 中国科学技术大学学报 Vol.17, No.2
1987年6月 JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY Jun. 1987

用正交设计和单纯形最优化法研究石墨炉原子吸收测定铜的条件

李彬贤 张巽 徐松*

（地球和空间科学系）

在多因素的试验设计中，正交设计是应用最广的方法之一[1]. 应用正交设计来合理安排实验，可减少实验次数，选择最佳的实验条件，并给出误差大小的估计.

单纯形法是近年来应用较多的一种试验最优化方法[2]. 其基本思想是从一个初始的单纯形开始，按照一定的法则进行推移，使单纯形不断地向最佳区域运动，从而选择最佳的分析条件.

在石墨炉原子吸收测定水中痕量铜的方法研究中，我们分别用正交设计和改进单纯形最优化法来选择仪器的测试参数，确定了干燥、灰化和原子化各阶段的最佳温度和时间，获得了满意的结果.

1 实验部分

1.1. 仪器、工作条件及样品制备

（1）仪器

PERKIN-ELMER603型原子吸收分光光度计，HGA-76型石墨炉，PRS-10型顺序打印机.

（2）工作条件

测定波长3248Å，狭缝7Å，进样体积20微升，氩气流量管外450毫升/分，管内145毫升/分，原子化阶段减气流量为25毫升/分.

热清除阶段参数：温度2700℃，时间10秒.

（3）样品及标准的制备

移取100毫升水样于分液漏斗中，加入醋酸—醋酸钠缓冲溶液(pH = 3.2) 5毫升，2%的吡咯烷二硫代甲酸铵溶液5毫升，摇匀. 加入甲基异丁酮10毫升，用力摇动2分钟，待

1986年7月25日收到.

* 安徽长丰环境保护站.

表 1 正交试验的因素及其水平

	A 干燥温度 (℃)	B 灰化温度 (℃)	C 灰化时间 (秒)	D 原子化温度 (℃)	E 原子化时间 (秒)	F 干燥时间 (秒)
1	50	850	10	2500	30	50
2	100	900	20	2550	20	30
3	200	950	30	2600		
4	150	1000	40	2650		

表 2 正交试验的结果

水平		因素							吸光度	
试验号		A	B	C	D	E	F	G	标准	样品
1		1	2	3	2	2	1	2	0.264	0.105
2		3	4	1	2	1	2	2	0.267	0.101
3		2	4	3	3	2	2	1	0.286	0.111
4		4	2	1	3	1	1	1	0.286	0.113
5		1	3	1	4	2	2	1	0.325	0.132
6		3	1	3	4	1	1	1	0.326	0.134
7		2	1	1	1	2	1	2	0.235	0.085
8		4	3	3	1	1	2	2	0.235	0.081
9		1	1	4	3	1	2	2	0.277	0.104
10		3	3	2	3	2	1	2	0.280	0.106
11		2	3	4	2	1	1	1	0.257	0.092
12		4	1	2	2	2	2	1	0.252	0.092
13		1	4	2	1	1	1	1	0.229	0.081
14		3	2	4	1	2	2	1	0.228	0.081
15		2	2	2	4	1	2	2	0.345	0.129
16		4	4	4	4	2	1	2	0.338	0.129
标准	K_1	1.095	1.090	1.113	0.927	2.222	2.215	2.189		
	K_2	1.123	1.123	1.106	1.040	2.208	2.215	2.241		
	K_3	1.101	1.097	1.111	1.129					
	K_4	1.111	1.120	1.100	1.334					
样品	K_1	0.422	0.415	0.431	0.328	0.835	0.845	0.836		
	K_2	0.417	0.428	0.408	0.390	0.841	0.831	0.840		
	K_3	0.422	0.411	0.431	0.434					
	K_4	0.415	0.422	0.406	0.524					

分层后分出有机相以待测定用。以同样步骤制备浓度为 0.1 微克/毫升的铜标准溶液。

1.2. 正交设计法

试验采用正交表 $L_{16}(4^4\times2^3)$，因素及水平见表 1．考察指标为标准和样品吸光度值．试验的安排和结果见表 2，其中第 7 列安排为误差项。对正交试验的结果进行方差分析，见表 3。结果表明原子化温度是显著因素，对于样品，除原子化温度外，灰化时间也是显著因素，这说明样品的基体对测定的影响．根据正交试验的结果，选择的最佳条件为：干燥阶段温度 100℃，时间 30 秒；灰化阶段温度 900℃，时间 30 秒；原子化阶段温度 2650℃，时间 20 秒．

表 3 方差分析表

方差来源	平方和		自由度	均方		F		显著性	
	标准	样品		标准	样品	标准	样品	标准	样品
干燥温度	1.128×10^{-4}	9.5×10^{-6}	3	3.76×10^{-5}	3.17×10^{-6}	0.22	3.17		
灰化温度	2.032×10^{-4}	4.25×10^{-5}	3	6.77×10^{-5}	1.42×10^{-5}	0.40	14.2		
灰化时间	2.525×10^{-5}	1.445×10^{-4}	3	8.42×10^{-6}	4.82×10^{-5}	0.05	48.2		*
原子化温度	2.223×10^{-2}	5.093×10^{-3}	3	7.41×10^{-3}	1.70×10^{-3}	43.85	1700	*	**
原子化时间	1.225×10^{-5}	2.25×10^{-6}	1	1.225×10^{-5}	2.25×10^{-6}	0.07	2.25		
干燥时间	0	1.225×10^{-5}	1	0	1.225×10^{-5}	0	12.25		
误　差	1.69×10^{-4}	1.0×10^{-6}	1	1.69×10^{-4}	1.0×10^{-6}				
总　和	2.275×10^{-2}	5.305×10^{-3}	15						

注：临界值 $F_{0.05}(3,1)=215.7$，$F_{0.20}(3,1)=13.1$．

1.3 改进单纯形最优化

改进的单纯形法[3,4]，是在基本单纯形法[5]的基础上增加了“扩张”和“压缩”两个功能，使加速单纯形的推移，又能按预定的精度充分地接近最优点．

应用改进单纯形法，我们对石墨炉原子吸收测定铜的参数进行了最优化．表 4 列出了测定时各因素的初始水平、步长和上下界限．实验中采用 0.1 微克/毫升的铜标准溶液进行测定，以吸光度为响应值，其具体的单纯形进程见表 5．在单纯形推移过程中，如计算值超界，则用边界值代替计算值．

表 4　初始水平、步长和上下界限

	干燥温度（℃）	干燥时间（秒）	灰化温度（℃）	灰化时间（秒）	原子化温度（℃）	原子化时间（秒）
下　界	50	15	700	5	2200	5
初始水平	50	15	700	5	2200	10
步　长	50	5	50	5	50	5
上　界	300	60	1200	60	2700	40

我们共做了 14 次实验。从表 5 可以看出，从第 9 实验点开始已接近最佳条件，当干燥温度为 150—250℃、时间 30—60 秒，灰化温度 850—1000℃、时间 20—30 秒，原子化温度 2550—2700℃、时间 25—40 秒时，吸光度值均较高，即最佳响应值存在一个稳定区域，

表 5　单纯形进程

点号	点的名称	保留顶点	因素水平						吸光度
			干燥温度（℃）	干燥时间（秒）	灰化温度（℃）	灰化时间（秒）	原子化温度（℃）	原子化时间（秒）	
1	顶点		50	15	700	5	2200	10	0.131
2	顶点		50	20	700	5	2250	10	0.145
3	顶点		100	20	750	10	2300	15	0.162
4	顶点		100	25	750	10	2350	15	0.182
5	顶点		100	25	800	15	2400	20	0.199
6	顶点		150	30	800	15	2450	20	0.208
7	顶点		150	30	800	15	2500	20	0.231
	重心	2,3,4,5,6,7	108	25	767	12	2375	17	
8	反射点	同　上	150	35	850	20	2550	25	0.242
9	扩张点	同　上	200	45	900	25	2700	30	0.286
	重心	3,4,5,6,7,9	133	29	800	15	2450	20	
10	反射点	同　上	200	40	900	25	2650	30	0.273
	重心	4,5,6,7,9,10	150	30	825	18	2508	22	
11	反射点	同　上	200	40	900	25	2700	30	0.299
12	扩张点	同　上	250	60	1000	30	2700	40	0.294
	重心	5,6,7,9,10,12	175	38	867	21	2567	27	
13	反射点	同　上	250	50	1000	30	2700	40	0.271
	重心	6,7,9,10,12,13	200	42	900	23	2617	30	
14	反射点	同　上	300	60	1000	30	2700	40	0.286

注：扩张系数 $r=2$

这表明最佳条件允许在一定的范围内变化．选其中响应值最大的点（第 11 点）的条件为最佳条件：干燥阶段温度 200℃，时间 40 秒；灰化阶段温度 900℃，时间 25 秒；原子化阶段温度 2700℃，时间 30 秒．这与正交设计得到的结果一致．

2 结论

1．正交设计和单纯形法在选择多因素的最佳测试条件时，都是十分有效的方法．

2．正交设计法不但能给出误差大小的估计，而且能提供有关因素影响显著性的信息．

3．与正交设计法相比，单纯形法能用较少实验次数较快地找到最佳条件，而且单纯形法所找到的最佳条件不是某个孤立的点，而是一个最佳条件的稳定区域．

4．实际工作中如把两种方法结合起来使用，将会取得更好效果．

参 考 文 献

［1］中国科学院数学研究所统计组编，常用数理统计方法，科学出版社，1979，34．

［2］徐民良，分析化学，12（1984），No. 2，151．

［3］Nelder, J. A., Mead, R., *Comput. J.*, 7（1965），308．

［4］Deming, S. N., Morgan, S. L., *Anal. Chem.*, 45（1973），No. 3，278 A．

［5］Spendley, W., Hext, G. R. and Himsworth, F. R., *Technometrics*, 4（1962），441．

Investigation on Copper Determination with Graphite Furnace Atomic Absorption Using Orthogonal Design and Simple Optimization Methods

Li Binxian　Zhang Xun　Xu Song

(*Department of Earth and Space Science*)

第17卷第2期　　中国科学技术大学学报　　Vol.17. No.2
1987年6月　　JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY　　Jun. 1987

用软件实现多道分析器与微型计算机的数据通信

段晓渝　吴咏华　王治海　丁　力

（基础物理中心）

1 引言

多道分析器（Multichannel Analyzer 下称 MCA）是核物理实验室的常规设备，更是穆斯堡尔谱仪的基本仪器，它除可做一般的脉冲幅度分析外，还可做波形分析、多定标分析和时间分析。目前常用MCA的存贮单元数目多为512、1024道或4096道等，一般不具备完善的数据处理功能，测量到的数据往往需先用打印机打印出来，再进行人工计算和分析，这不仅耗费许多时间，而且很难得到精确结果。因此将MCA所采集的数据直接送入计算机进行处理是很必要的。

本文给出一种采用EIA(RS232)串行接口，用计算机软件实现MCA与计算机数据通信的方法，可克服上述不足之处。

2 原理

2.1 计算机与外设的挂鉤

微计算机一般都配有RS232异步通信接口，如IBM—PC、TRS80(BC 3—80)、Apple Ⅱ等，该接口功能是将数据传输线上的EIA电平转换为TTL电平；串行数据转换为8位的并行数据，并负责向CPU申请中断，要求数据传输。计算机与外设传输数据以前须先进行应答式掛鉤联络，否则在传输过程中会遗失数据。通常RS232所使用的掛鉤信号有4种：RTS（发送请

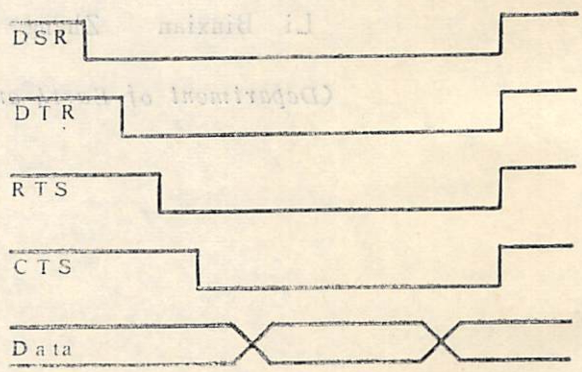


图 1

1986年5月24日收到.

求）、CTS（允许发送）、DSR（数据准备好）、DTR（数据终端准备好）．当外设准备输出数据时，发出DSR，计算机检测到后即申请中断，转入相应外设服务程序，准备接收数据，同时发回DTR，外设确认DTR后再发RTS，当收到计算机发回的CTS后即开始数据传送．传输过程中每传完一个数据Byte（字节），重复一次挂鈎联络步骤．挂鈎信号时序图如图1所示．当计算机向外设传送数据时则恰好相反，由计算机发DSR、RTS，外设发DTR、CTS信号．

2.2 传送数据的规格

RS 232接口采用起止式同步法实现数据发送与接收的同步．该方法是将每一个Byte数据的前后分别附加上一个起始位，一个（或两个）停止位（见图2），接收方根据这些分隔符将输入缓冲器内的串行数据正确分段接收，变为并行数据．

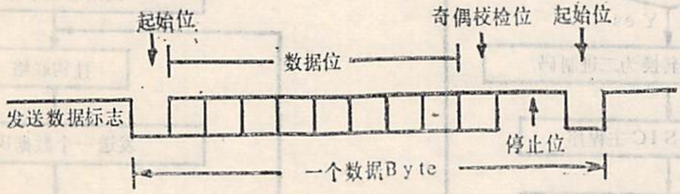


图 2

串行通信波特率参数的设置很重要，波特率即指每秒钟传送的位数，显然收发双方的波特率应设置为相同，否则会产生溢出错误．另外由图2可看出收方采用一个停止位规格时，无论传输的数据是几个停止位，均能正确无误接收．

3 程序及使用

通信程序是由BASIC语言和汇编语言编制的．汇编语言主要用于挂鈎联络、传送、接收及数码转换部分．BASIC语言用于显示、存盘等．数据传送过程中道址及其对应道计数可同时在屏幕上显示，操作人员可直观监视传送的全过程，一旦发现传输有误，可及时中断．传送完毕后数据被存入磁盘，反之也可从磁盘取出数据送入MCA、录音机或绘图仪等外设．

该程序使用极为简便，只须用键盘选定传输方式（传送或接收）、传输对象（MCA、录音机或绘图仪）．若计算机为接收方，则须在传送之前使计算机进入等待状态；若计算机为发送方，外设须预先处于等待状态．等待时间不限．计算机为接收方和发送方的程序框图分别见图3和图4．

4 结束语

本通信方法，只要多道分析器上带有串行接口，如美国CANBERRA公司的Series 30、Series 40多道分析器等，不需对硬件做任何改进即可实现数据传输．这对于已有MCA和微计算机的实验室来说，无疑是一个很有价值的开发应用．上述思想可应用于各型多道分析器和微计算机．

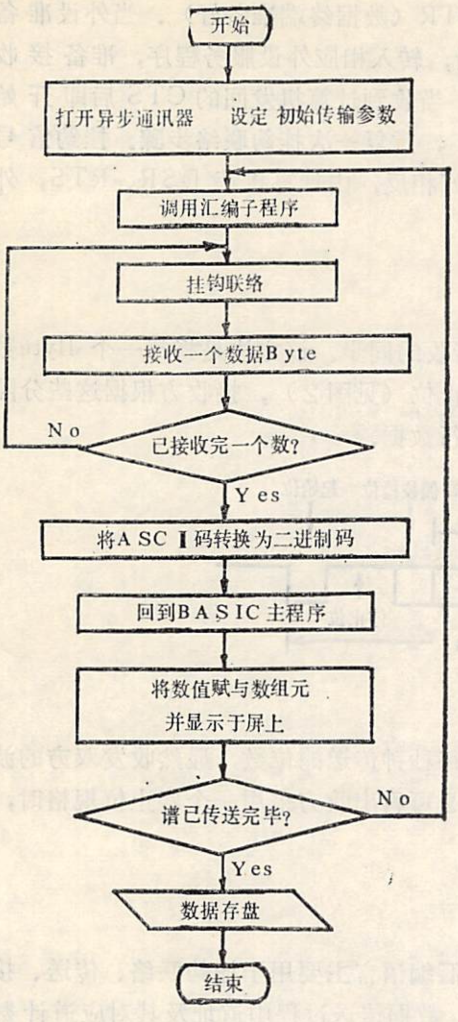


图 3

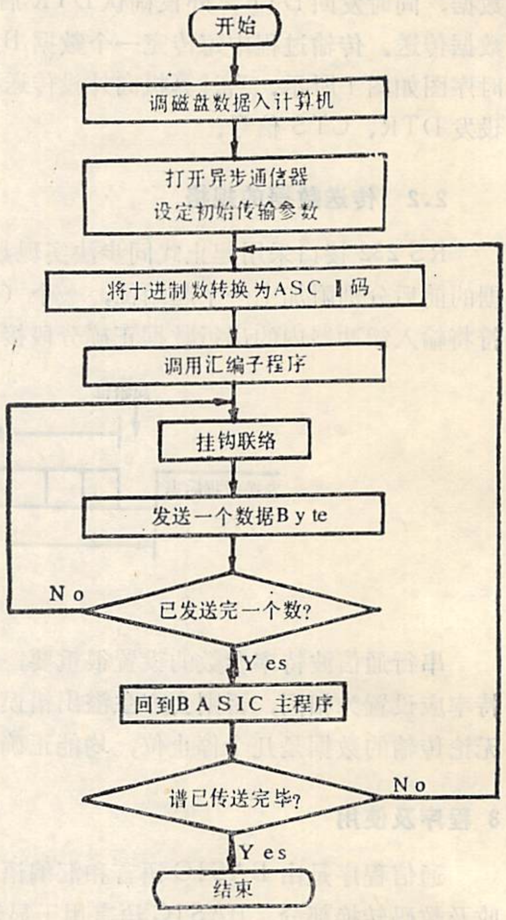


图 4

参 考 文 献

[1]　周明德，微型计算机硬件软件及其应用，清华大学出版社，1984年.

[2]　张福炎等，微型计算机IBM—PC的原理与应用，南京大学出版社，1984年.

[3]　Canberra, Multichannel Analyzer, Operator's Manual, 1979.

The Realization of Data Communication between Multichannel Analyzer and Microcomputer by Software

Duan Xiaoyu Wu Yonghua Wang Zhihai Ding Li

(The Center of Fundamental Physics)

第17卷第2期　　中国科学技术大学学报　　Vol.17, No.2
1987年6月　　JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY　　Jun.　1987

晶格氧和气相$^{18}O_2$同位素交换反应*

林培琰　于　敏　　奥原敏夫　御園生诚

（中国科技大学）　　（东京大学）

1　引言

用氧的同位素交换反应速率来度量催化剂上氧键能的强弱、晶格氧的活动度以及和金属氧化物的生成热、催化反应活性相关联等已有不少报道[1,2]. 苏联学者们曾分别测定了一些简单过渡金属氧化物上气相氧之间的同位素交换速率及气相氧和晶格氧之间的交换速率，发现两者很接近。因而 Boreskov 认为气相氧和催化剂表面的键合形式与金属氧化物表层氧的键合形式十分一致，并且它们之间的转移速度很快. 由此，气相氧交换反应的活性，经常可以作为表面氧键能或反应能力的量度. 大部分简单过渡金属氧化物上的$^{18}O_2$交换数据已被测定，但是复合金属氧化物上$^{18}O_2$交换反应的实验报道较少. 本文研究了钙鈦矿型$A_{0.7}A'_{0.3}BO_3$(A = La, Pr; A′ = Ca, Sr, Ba, Pb; B = Mn, Co) 六个催化剂上，气相$^{18}O_2$和催化剂晶格氧之间的同位素交换及其和CO完全氧化反应的关联。

2　实验和结果讨论

2.1　催化剂制备和活性评价

用共沉淀法制得的 A, A′ 和 B 金属碳酸盐混合物，焙烧至1100℃. X 光衍射数据证明所有这些催化剂均属钙鈦矿型结构. 在160℃，六个催化剂的 CO 转化率数据见文献[3].

2.2　$^{18}O_2$同位素交换反应动力学曲线测定

催化剂200mg，置于一个封闭循环反应体系中。先用10 kPa 纯O_2，在300℃循环条件下预处理1小时. 然后在300℃抽真空（$\sim 10^{-5}$Torr）1小时，降温至160℃后，自通入含70%原子$^{18}O_2$的气相氧计时，间歇取气样，用四极质谱仪（Hitachi Co. Ltd., RMU-S）分析. 150分钟后升温至300℃，继续间歇取样分析，直至反应时间达到220分钟左右. 结果见图1.

2.3　讨论

1986年4月10日收到。
* 中国科学院科学基金资助的课题，

从图 1 可见在 160℃，除去$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$以外，在其它五个催化剂上均没有检出有交换反应发生．而在同一温度下，CO 氧化活性却已相当高了[3]．说明了 $^{18}O_2$ 同位素交换反应比 CO 氧化反应所需活化能高．这可能是在进行氧同位素交换反应时，在氧化气氛中表面氧进入体相，需要更高的活化能之故．在 300℃，所有六个催化剂上均可测出 $^{18}O_2$ 和催化剂上氧发生了交换反应．值得注意的是气相 $^{18}O_2$ 浓度随反应时间降低的程度和 CO 氧化活性（反应温度 160℃以 CO 百分转化率）高低，完全为平行关系．即：$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3 > La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3 > La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3 > La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3 > Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3 > La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$．其中，A 离子：$La^{3+} > Pr^{3+}$；A′ 离子：$Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Pb^{2+}$ 及 B 离子：$Co^{n+} > Mn^{3+}$．也就是说在同一催化剂上，对于 CO氧化反应和 $^{18}O_2$ 交换反应的速率控制步可能是相同的．或者说，它们的速率控制步都和氧在催化剂表面上键的断裂相关．为了证明这个观点，我们曾对其中 B 离子均为 Mn^{n+} 的五个催化剂，对它们的$A—O^{2-}$，$A'—O^{2-}$之间的静电能进行了估算．因为表面 $A—O^{2-}$，$A'—O^{2-}$ 之间的静电能和表面氧键能是有直接关系的．在所研究的六个催化剂中，B 离子为 Mn^{n+} 和 Co^{n+}，均为可以变价的过渡金属离子，在 CO 氧化反应中为活性中心，它们处在正八面体氧配位的中心，在反应过程中和反应物有电子交换，进行氧化还原循环．而在八面体角上的 A，A′ 离子，分别为 La^{3+} 或 Pr^{4+} 和碱土金属离子 Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+} 或 Pb^{2+}．它们在晶格中和氧成十二面体配位，在反应过程中价态不变．在 ABO_3 型化合物中，BO_3 是形成钙鈦矿型结构的基础．另外，A，A′ 离子的能级比 B 离子的能级高得多．一般只考虑 B 离子和氧离子之间的共价结合，就可得到钙鈦矿的能级图[4]．因而将 $A—O^{2-}$，$A'—O^{2-}$ 之间作用力视为纯粹的静电作用力是合理的．对于其中五个 B 离子（Mn^{n+}）相同的催化剂来说，$B^{n+}—O^{2-}$ 之间作用能是等同的，所以 $A—O^{2-}$，$A'—O^{2-}$之间的静电能可以作为表征这五个催化剂的氧表面键能的函数．设理想钙鈦矿型结构为立方晶胞．一个 O^{2-} 联接六个阳离子(4A＋2B)，见图2．若选 B 离子在体心的一个晶胞，则 O^{2-} 占据面心位置．以 a 表示晶格常数．$a = 2(r_{O^{2-}} + r_{B^{n+}})$．$O^{2-}$ 和 A，A′ 离子间假设存在的静电能，可使用库仑近似方程：$E = \frac{Z_1 Z_2}{r} e^2 \left(r = \frac{a}{\sqrt{2}}, E \text{为静电能} \right)$ 采用一级近似．对于 $A_{0.7}A'_{0.3}BO_3$ 组份来说，库仑方程近似表示为

$$E_{(A-O,A'-O)} = \frac{7 \times 4}{10} \sqrt{2} \frac{Z^*_{O^{2-}} Z^*_{B^{n+}}}{a} e^2 + \frac{3 \times 4}{10} \sqrt{2} \frac{Z^*_{O^{2-}} Z^*_{A^{n+}}}{a} e^2$$

（式中 $Z^* e$ 为有效电荷）

由上式算出各催化剂的 $E_{(A-O,A'-O)}$．然后又对 $E_{(A-O,A'-O)}$ 相同的三个样品，进行二级近似极化率的估算：$E_{(A-O,A'-O)}$ 正比于 $\frac{P}{r^3}$，在此，$P = \alpha \varepsilon$（α 为极化率，ε为电场强度）．

假设这三个样品的 ε 相同，则 α 愈大，$E_{A-O,A'-O}$ 也愈大．估算出的静电能和极化率数据见表 1．静电能高，就意味 $A—O^{2-}$，$A'—O^{2-}$ 表面键能高，若交换反应和氧化反应的控制步确实都和氧在表面上键的断裂相关的话，则这五个催化剂的 $A—O^{2-}$，$A'—O^{2-}$ 键能高，就意味着 $^{18}O_2$ 交换能力低和 CO 氧化活性低．表 1 中所估算的静电能数据，大体上和氧同位素交换程度及 CO 氧化活性顺序相一致（A′＝Ca 及 A′＝Ba 两者之间顺序有些出入，

可能和制备条件控制有关）．由此可以看到在复合氧化物中，非活性中心的A（稀土离子），A′（碱土离子）和晶格氧之间的结合强弱对于CO完全氧化活性和氧同位素交换反应的影响．

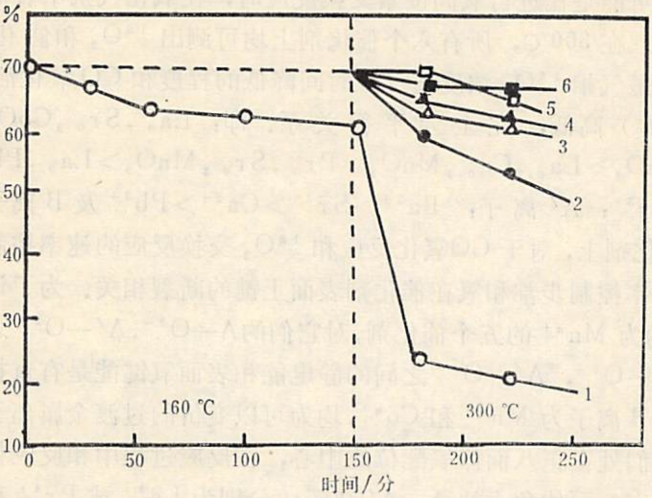


图 1　钙钛矿型复合氧化物中晶格氧和 $^{18}O_2$ 交换反应的 $^{18}O\%$ 随时间的变化．

1．$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$，2．$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$，
3．$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$，4．$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$，
5．$Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$，6．$La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$．

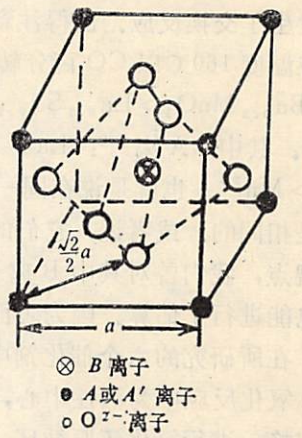


图 2　理想钙钛矿结构晶胞示意．

表 1．催化剂的 $A—O^{2-}$，$A'—O^{2-}$ 的静电能和极化率

催化剂	静电能（J/离子对×10^{19}）$E_{(A-O^{2-},A'-O^{2-})}$	极化率（×$10^{-24}cm^3$）α
$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	22.0	1.1
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	22.0	1.6
$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$	22.0	2.5
$Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	22.9	/
$La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$	29.0	/

参　考　文　献

［1］ Boreskov, G. K., *Advance. Catalysis*, **15** (1964), 286; *Discussions Faraday Soc*, **41** (1966), 263.

［2］ Nováková, J., *Catalysis Review*, 4(1977), 77.

［3］ 林培琰、于敏，化学通报，**3** (1985)，13.

［4］ Ramadass, N., *Mater. Sci. Eng.*, **36** (1978), 231.

Isotopic Exchange Reaction between Lattice Oxygen and $^{18}O_2$ in Gas Phase

Lin Peiyan   Yu Min   T.Okuhara   M.Misono

(*Chin. Vniv. Sci. Tech*)   (*University of Tokyo*)

第17卷第2期
1987年6月

中国科学技术大学学报
OURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Vol.17, No.2
Jun. 1987

EVA-VC和EVA-PVC形态的研究

陈顺喜　　刘景江　　赵劲松

（中国科技大学）　（长春应化所）　（重庆合成化工厂）

目前，在聚合物科学中，聚合物共混体系已成为研究的中心内容．聚合物共混产品的普遍使用，显示出它们在工业上现行的及潜在的重要性．全世界都在广泛地研究聚氯乙烯(PVC)的共混改性．Hardt[1] 曾研究过EVA（乙烯一醋酸乙烯酯共聚物)改性PVC的微粒结构，以叔丁醇腐蚀磨光的样品，其中只有EVA受腐蚀，继而用透射电镜（TEM）进行观察；Jyo和Bassevitz[1] 则将EVA中的VAc水解成醇，并以OsO_4将其染色而进行观察．本工作以扫描电镜（SEM）观察了EVA—VC接枝共聚物和EVA—PVC共混物的形态．

1 实验

1.1 样品及试样的制备

PVC江苏徐州电化厂产品，白色细粉未，牌号XJ—3型，批号5006，经Perkin—Elmer 240C元素分析仪测定：C%＝38·05%，H%＝4.78%；其理论值：C%＝38.44%，H%＝4.84%。

EVA江苏徐州电化厂提供，日本三井产品，牌号P—1405，乳白色颗粒，VAc含量为14%，经Perkin—Elmer240C元素分析测定：C%＝81.79%，H%＝13.51%．

EVA—VC接枝共聚物：江苏徐州电化厂产品，白色较粗粉未，EVA含量7%，EVA中VAc含量14%，经Perkin—Elmer 240C元素分析仪测定：C%＝41.10%，H%＝5.30%．

以上三种样品及EVA%＝7%的EVA—PVC共混物均配制成10%（g/ml）的四氢呋喃溶液。PVC室温时即成均相透明溶液；EVA和EVA—VC接枝共聚物室温时成乳白色混浊液，40℃以上成均相透明溶液；EVA—PVC共混物室温时EVA成凝胶状浮于液面，下面为PVC的均相透明液，40℃以上整个成均相透明液，样品薄膜经Perkin-Elmer 240C元素分析仪测定：C%＝42.03%，H%＝5.47%。

1.2 红外光谱测试

将上述四种样品溶液加热至40℃以上使成均相体系，涂于NaCI晶片上，在红外灯下将

1986年3月25日收到。

溶液挥发干净．以 Perkin-Elmer 577 红外分光光度计进行测定．

1.3 扭辫分析测试

将上述四种样品溶液在40℃以上浸辫，在100℃真空干燥箱中干燥6小时，以 SJH-751 扭辫分析仪进行测试，升温速度2℃/分．

1.4 线膨胀测定

将上述四种样品溶液在40℃以上在平板玻璃上流延成膜，室温下溶剂挥发干后进100℃真空干燥箱中干燥6小时，经140℃退火3小时以消除内应力．用长春应化所自制的线膨胀仪测试，测试时升温速度为1℃/分．

1.5 应力—应变曲线的测定

将流延成膜的样品在长春非金属材料试验机厂产 LD-1000B 型电子拉力试验机上测试，拉速100mm/分，纸速60mm/分，满格5kg．

1.6 射线衍射及扫描电子显微镜的测定

以 D/MAX-YA 转靶X射线衍射仪进行X射线衍射，用 X-650 扫描电子显微镜进行拍照，样品均为溶液流延而成的薄膜．

2 结果与讨论

PVC、EVA、EVA-VC 及 EVA-PVC 的红外光谱见图1．EVA-VC 与 EVA-PCV 在 $1755cm^{-1}$ 处出现明显的差异．它们的动态力学谱如图2．EVA-VC、EVA-PVC中两个组分各自玻璃化温度 $T_{g(TBA)}$ 的出现说明这两种组分是不相容的．由于 EVA 中的 VCc 对 PVC起了软化作用[2]，致使PVC的 $T_{g(TBA)}$ 由84℃降至80℃（共聚）及81℃（共混）．其

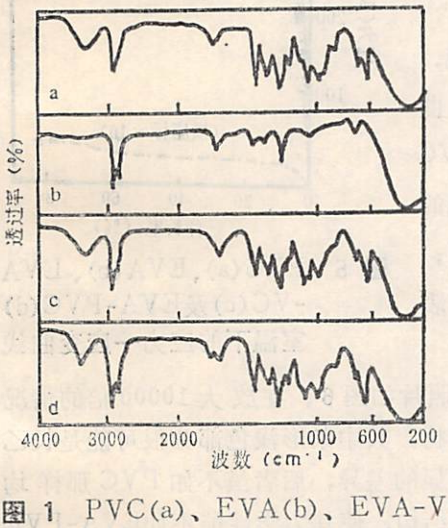


图1 PVC(a)、EVA(b)、EVA-VC(c) 及EVA-PVC(d)的红外光谱

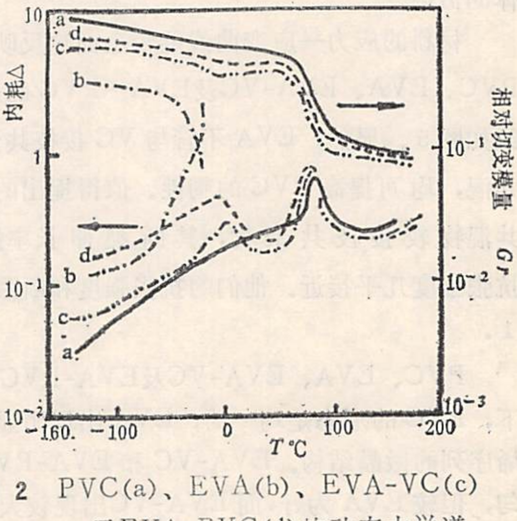


图2 PVC(a)、EVA(b)、EVA-VC(c) 及EVA-PVC(d)的动态力学谱

$T_{g(TB.)}$ 如表1．它们的线膨胀和温度间的关系见图3，不但EVA-VC、EVA-PVC出现两个 $T_{g(LD)}$ 且连同EVA还出现结晶熔融，它们的 $T_{g(LD)}$ 及熔融温度 T_m 见表1．

Nielsen[3] 指出许多普通聚合物在频率成10倍变化时其 T_g 移动约为7℃，因此用不同方法所测出的 T_g，其间差异就会更大。

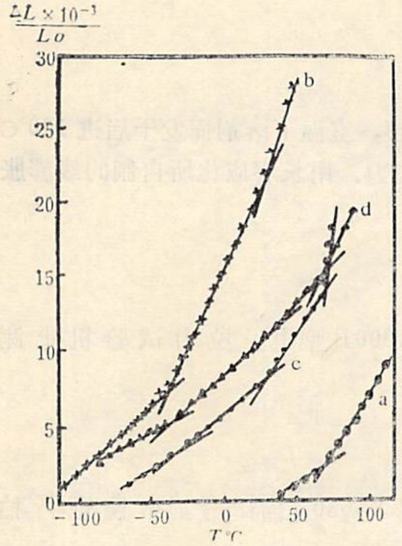


图 3 PVC(a)、EVA(b)、EVA-VC(c)及EVA-PVC(d)线膨胀与温度的关系

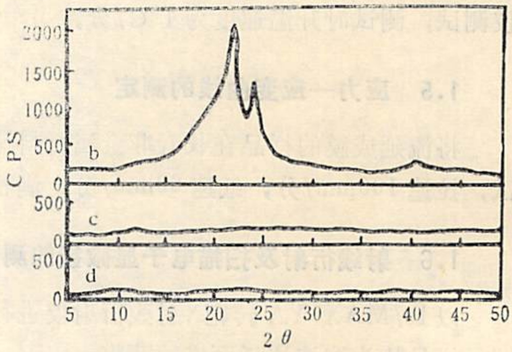


图 4 EVA(b)、EVA-VC(c)及EVA-PVC(d)的X射线衍射图

EVA、EVA-VC及EVA-PVC的X射线衍射如图4所示．EVA出现明显的晶体衍射．EVA-VC及EVA-PVC中由于EVA含量较少（7%），其中PE（聚乙烯）晶体的含量可能已低于仪器的检测灵敏度，因而出不了晶体的衍射。

材料的应力—应变曲线能较全面地反映其力学性能．PVC、EVA、EVA-VC及EVA—PVC的应力—应变曲线如图5．显然，EVA不管与VC接枝共聚还是与PVC共混，均可提高PVC的韧性．值得提出的是组成相同的共混物较接枝共聚物，其断裂伸长率提高59.7%；抗张强度几乎接近．他们的抗张强度和断裂伸长率见表1．

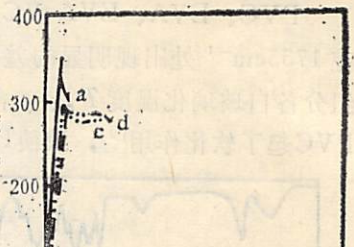


图 5 PVC(a)、EVA(b)、EVA-VC(c)及EVA-PVC(d)室温下的应力—应变曲线

PVC、EVA、EVA-VC及EVA-PVC的扫描电镜照片如图6．在放大10000倍的情况下，PVC的形态是均一的，EVA出现明显的不均匀结构，其中条形浅色部分很可能是长乙烯序列的微晶结构．EVA-VC和EVA-PVC间存在明显的差异，后者虽不如PVC那样均匀，但较EVA为好．而EVA-VC出现较大尺寸的微粒结构．使其力学性能不如EVA-PVE的好．

表1 PVC、EVA、EVA-VC及EVA-PVC的$T_{g(TBA)}$、$T_{g(LD)}$、T_m、抗张强度和断裂伸长率

样　　品	PVC	EVA	EVA-VC	EVA-PVC
$T_{g(TBA)}$（℃）	84	−20	5.80	−2.81
$T_{g(DL)}$（℃）	72	−38	−38.72	−38.70
T_m（℃）		29	29	29
抗张强度(kg/cm²)	364	48	294	298
断裂伸长率（%）	8.3	811.1	13.9	22.2

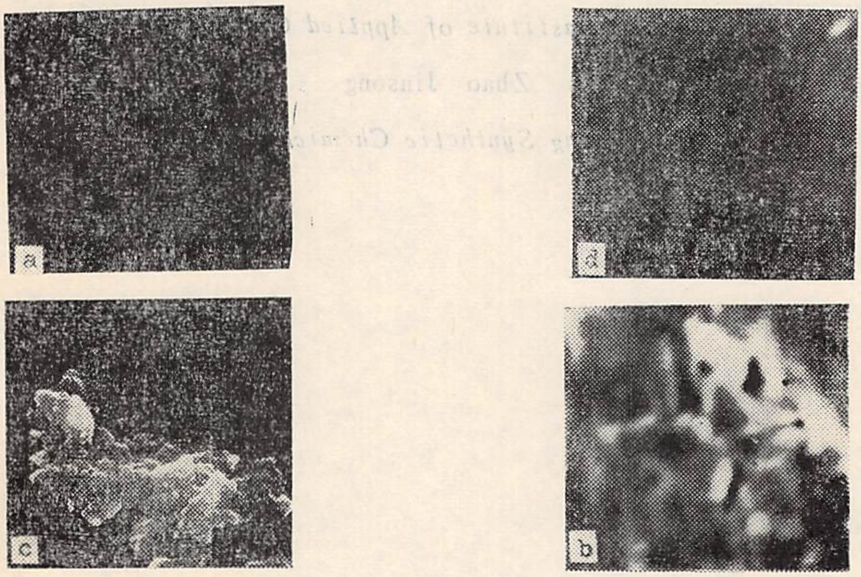


图 6　PVC(a)、EVA(b)、EVA-VC(c)及EVA-PVC(d)的扫描电镜照片 X10K

EVA-VC 的制备是将 EVA 溶于 VC 单体中进行接枝共聚合的．首先 VC为极性溶剂，能否将EVA完全溶解，是值得考虑的．再者 PVC 在 VC 中是不溶解的，并且在聚合反应中析出，而与所使用的聚合方法无关[4]．可能正由于这样的原因造成 EVA-VC 如此程度的不均匀性．

王昌燧同志代测 X射线衍射，徐力、元洁同志代测电镜，特此致谢．

参　　考　　文　　献

[1] Karel Solc ed., Polymer Compatibility and Incopatibility, Michigan Molecular Institute Press, New York, (1982), 324.

[2] Harrison I. R. and Runt J., *J Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **18**(1980), 2257-2261.

[3] Nielsen L. E., Mechanical Properties of Polymers, Reinhold Publishing Corporation, New York, (1962), 162.

[4] Hardt D., *Br. Polym. J.*, **1** (1969), 225.

Study on the Morphology of EVA-VC and EVA-PVC

Chen Shunxi

Chin. Unir. Sci. Tech.

Liu Jingjiang

(Changchun Institute of Applied Chemistry)

Zhao Jinsong

(Chongqing Synthetic Chemical Plant)

第17卷第2期　中国科学技术大学学报　Vol.17, No.2
1987年6月　JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY　Jun. 1987

悬浮聚氯乙烯颗粒形态观察

范成高　　赵劲松

（中国科技大学）　　（重庆合成化工厂）

悬浮 PVC 颗粒形态，既受聚合工艺条件的影响，又影响加工工艺，因而对它的研究从来为人们所重视.

1　实验

1.1　树脂制备

树脂分别在16立升、70立升实验用聚合釜和7立方米生产用聚合釜中制备，分别采用偶氮二异丁睛—明胶体系生产紧密型树脂，和过氧化二碳酸二环巳酯——纤维素醚类生产疏松型树脂. 采集浑浊的树脂离心母液进行观察.

1.2　电镜观察

分别用DX—3A型扫描电镜（SEM）、日立HU—11透射电镜（TEM）和日立H—800分析电镜（带有TEM、SEM和STEM等附件），对悬浮PVC树脂或母液进行直接、复型、超薄切片等透射电镜观察和电子衍射分析，也进行了SEM和STEM的观察分析.

2　结果和討论

通过电镜观察，我们认为悬浮PVC树脂颗粒应分为树脂颗粒、亚颗粒、附聚体、原粒子、区域结构和大分子凝聚体六种基本结构单元.

2.1　树脂颗粒（rlsin grain）

又称三次粒子，粒径为50—250μ，平均130μ，它是树脂存在的基本形式. 它可以是单细胞结构，也可以是多细胞结构. 按树脂视比重划分，可分为疏松型(视比重<0.55克/毫升)和紧密型（视比重$\geqslant$0.55克/毫升）.

经过SEM观察表明，紧密型树脂颗粒的皮很厚，从外皮根本看不到树脂颗粒的内部结构，而疏松型树脂颗粒的皮很薄，可以透过皮看到树脂颗粒的内部结构，还发现有的树脂颗粒无皮（图1）.

经对树脂颗粒的超薄切片TEM和STEM观察，进一步确证有的树脂有皮（图2a），而有的树脂颗粒则完全无皮（图2b）. 同时进一步证实了我们过去的一种看法：称为“玻

1986年6月17日收到.

璃球”的紧密型树脂颗粒里原粒子紧密堆积，粒子间距小于可见光波长，而疏松型树脂颗粒里原粒子疏松堆积，粒子间距大于可见光波长.

图 1　无皮树脂颗粒 SEM 照片

图 2a　有皮树脂颗粒超薄切片 TEM 照片

图 2b　无皮树脂颗粒超薄切片 TEM 照片

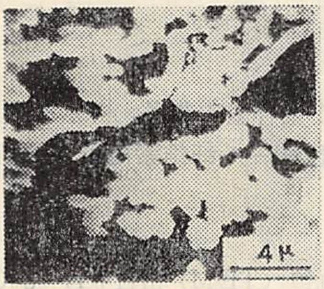


图 3　无皮亚颗粒之间有界面的 TEM 照片

图 4a　附聚体吸附在树脂颗粒表面的 SEM 照片

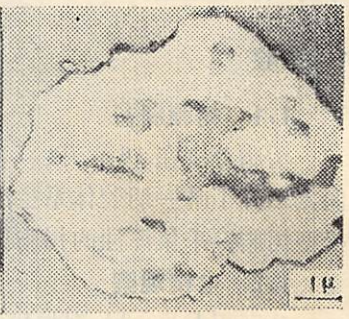


图 4b　附聚体超薄切片 STEM 照片

2.2　亚颗粒（sub—grain）

10—150μ，平均 40μ. 对单细胞树脂颗粒来说不存在亚颗粒的问题，它是指多细胞树脂颗粒中的每个细胞单元而言. 我们还观察到亚颗粒凝聚成多细胞树脂颗粒时，亚颗粒之间有界面存在的照片（图 3），箭头所示处为界面.

其实亚颗粒早已为人们所观察到，但是把它作为一个重要的结构单元，并引起足够重视是近几年的事. 亚颗粒存在与否，取决于聚合工艺条件. 现在我们已基本弄清亚颗粒存在与否和聚合工艺条件的相依关系.

2.3　附聚体（agglomerant）

1—10μ，平均 5μ. 它由原粒子凝聚而成，它继续发生凝聚则生成亚颗粒或单细胞树脂颗粒.

从一个无皮树脂颗粒的 SEM 照片和一个用机械分开的单个的附聚体的 TEM 照片，可以清楚地看到它们是由许多大小不等的附聚体组成. 附聚体的大小，也就是凝聚的原粒子的数量，视聚合工艺条件而定，同时也发现原粒子并不凝聚成附聚体而直接凝聚生成亚颗粒或单细胞树脂颗粒的现象[1].

最近我们发现附聚体可以单独存在，松散地吸附在树脂颗粒的表面（图 4a）. 超薄切

片 STEM 观察表明，它的内部结构和树脂颗粒或亚颗粒毫无本质的区别（图 4*b*）．因而我们认为，附聚体是一个小小的树脂颗粒，而不只是内部结构单元，它可单独存在于水相，或在水相停留相当一段时间后再凝聚成亚颗粒或单细胞树脂颗粒．

就目前的认识水平看，附聚体的大小对氯乙烯的脱除，对树脂的加工性能都存在明显的影响．

2.4 原粒子（primary particle）

又称二次粒子或初级粒子，直径 0.6—0.8μ，平均 0.7μ．它是液态氯乙烯经搅拌作用而分散在水中的基本微粒，这个理论曾为我们系统地阐述过[2-4]．更为而后我们和 Krzewki 教授所获得的原粒子外表有皮的照片所肯定[5]（图 5）．

原粒子是一个承上启下的关键性结构单元，随着聚合条件的不同，它可以经过附聚体的中间阶段而生成亚颗粒或单细胞树脂颗粒，也可以直接凝聚成亚颗粒或单细胞树脂颗粒．

我们不仅在树脂颗粒中观察到了它（图 6），还在氯乙烯悬浮聚合母液中找到了它的存在，二者几乎是一样的．

原粒子里面紧密地堆积着区域结构（图 5 和图 7）．

图 5 原粒子外面有皮的 SEM 照片

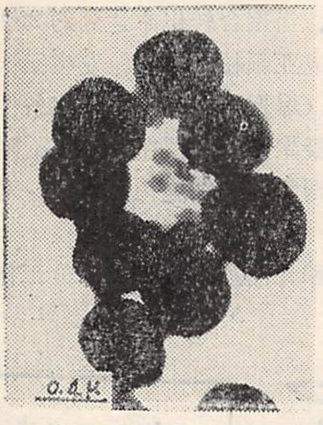


图 6 树脂颗粒内的原粒子 TEM 照片

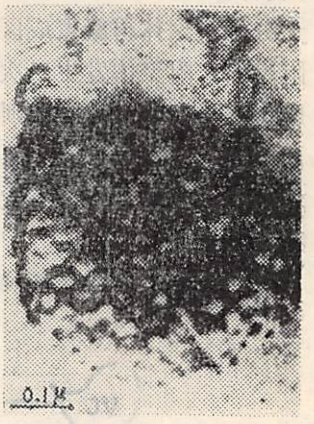


图 7 原粒子复型的 TEM 照片

2.5 区域结构（domain）

图 8 母液中区域结构和大分子凝聚体的 TEM 形貌图和对应晶体电子衍射图

又称一次粒子，直径 0.02—0.03μ，平均 0.025μ.它是在聚合过程中在原粒子内由大分子凝聚体凝聚而成。

有的人在树脂里对它进行观察[4]，有人则在 PVC 加工中发现了它。我们则在氯乙烯聚合母液中发现了它的存在，图 8 中的小黑点便是。经电子衍射实验表明，区域结构里有单晶存在。

2.6 大分子凝聚体（macromolecule agglomerant）

有人把它称作微区域结构，据称直径为 0.01—0.02μ，大约由 50 个PVC大分子组成．我们从聚合动力学推断，此结构单元只有 50—100 Å，它是由一个引发剂活性中心通过链引发和链转移所产生的十多个 PVC 大分子凝聚而成。我们在氯乙烯聚合水相里发现了它的存在（图 8 中箭头所指的灰色小点），其几何尺寸和动力学推断的结果基本一致．我们认为把它称作大分子凝聚体更为合适。

基于上述结构研究，以我们过去所提的悬浮 PVC 颗粒形成理论为基础，提出一个更为完善的颗粒形成机理，如图 9 所示．

借助于机械搅拌的剪切作用，氯乙烯液体以 0.7μ 的微滴分散在水中，聚合作用在这些微滴内进行。一个引发剂分子所生成的十多个 PVC 大分子家族就近凝聚成大分子凝聚体；大分子凝聚体再凝聚成区域结构。当聚合转化率达到约 25%时，原粒子发生一次凝聚生成附聚体；附聚体发生二次凝聚生成亚颗粒；亚颗粒发生三次凝聚生成多细胞树脂颗粒；多细胞树脂再发生四次凝聚则结大块（爆聚）．在特殊工艺条件下，原粒子可以不发生一次凝聚而直接生成亚颗粒，甚至根本不凝聚一直保留在水相中；附聚体也可以不发生凝聚而保留在水相中；而亚颗粒如不发生凝聚则称为单细胞树脂颗粒，对紧密型树脂而言，它是更主要的存在形式。

中国科技大学康连娣、徐力和元洁等同志参加部分工作，深表谢意。

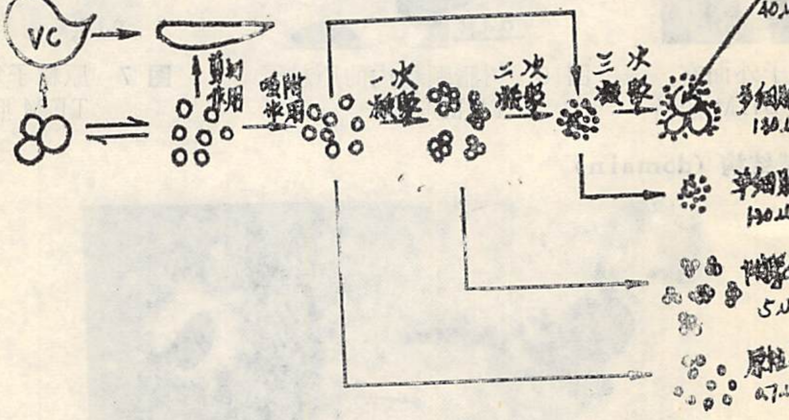


图 9 悬浮 PVC 树脂颗粒形成机理

参 考 文 献

[1] E. L., Zichy, J., Macromol., *Scl*. —*Chem*., **A11** (1977) No.7, 1205.
[2] 赵劲松等，聚氯乙烯，(1980) No.1,28.
[3] 赵劲松等，高分子通讯， (1981) No.4, C. A. 96: 181904y. 39.
[4] 赵劲松等，现代化工， (1983) No.4, C. A. 100: 52366b. 26.
[5] Krzewki, R. J., *Poly. Eng. Sci.*, **18** (1978). No.15, 1174.
[6] Allsopp, M., V., *Pure & Appl. Chem.* **53** (1981). 449.

Studies of Suspension PVC Particles Morphology

Fan Chenggao Zhao Jinsong

(*Chin. Univ. Sci. Tech.*) (*Chongqing Synthetic Chemical Factory*)

* Chongqing Synthetic Chemical Factory

A Explanation

Su Chun

(*Department of Machematics*)

The concept "continuity of probability distributions" usualy may be underatood either as the "continuity of corresponding probability measures" which means "probability measures have not atoms", or as the "cntinuity of corresponding distribution functions" which means "distribution functions have the continuous analytic property„. As we (Dr. Bai Zhidong and I) pointed out in [2] (1980), there exists an interesting fact that these two understadings are equivalent for the one-dimensional probability distributions but are not equivalent for the multidimensional probability distributions. In fact, for the latter the continuity of distribution functions imply the continuity of probability measures, and does not conversely, ths making the researches on the conditions for the multidimensional distribution functions to be continuous more difficult then that for the multidimensional probability measures. Therefore, we discussed many problems on the continuous analytic properties of multi-dimensional quasi-distribution functions and multidimensional infinitely divisible istribution functions in [2], where we decompose these functions into more kinds than that for onedimensional quasi-distributions. For example, we decompose two-dimensio-nal quasi-distribution functions into 5 different kinds, et al. I think these discussions in [2] are useful and interesting, and my article [1] are the continuation and complement of article [2].

Howevery, there exists in [1] a unfair critisism of article [3] written by Hudson, W. N. and Mason, J. D. (1975), and now I am willing make correctness about it. The thing is that the authors of [3] did not explain the meaning of the concept "continuity of multidimensional probability distributions" used by them in thier article [3] and I subjectively thought that they meaned the "contunuity of multidimensional distribution functions" in using the concept "continuity of multidimensional probability distributions", so I considered that they made some mistakes in [3]. Recently, in a letter which they send to the editors of Journal CUST, the authors of [3] state that the meaning of "continuity of probability distributions" used by them in [3] is the "continuity of probability measures". Depending on this fact, I now apologize to the authos of [3] for my misunderstanding and I state that the articles [3] and [1] discussed different problems and got the correct conclusions respectively.

References

[1] Su Chun (1984): On the necessary and sufficient conditions for multidimensional infilitely divisible distributions to be continuous, *J. Chin. Univ. sci. Tech.* (*J. CUST*) Vol. 14, No. 1, 23—27.

[2] Bai Zhidong & Su Chun: (1980) On the Lebesque decomposition of the multidimensional infinitely divisible distributions, *J. Chin. Univ. Sei. Tech.*, Vol. 10, No. 4, 76—95.

[3] Hudson, W. N. & Mason, J. D. (1975): More on equivalence of infinitely divisible distributions, *Ann. Probab.*, Vol. 3, 563—568.

JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY
OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

(Quarterly)

Vol. 17 No. 2 1987

Hefei, Anhui

The People's Republic of China

中国科学技术大学学报

(季 刊)

第17卷 第2期（总第54期）

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24号）

印 刷：中国科学技术大学印刷厂

国内总发行：合肥市邮局

訂购处：全国各地邮局

国外总发行：中国国际图书貿易总公司
（中国国际书店，北京2820信箱）

安徽省报刊登记证：055　　1987年6月出版

邮政代号：26—31　　定价：1.20元

国外代号：Q 527