

ISSN 0253-2778

中国科学技术大学学报

第21卷

第2期

JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY
OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Vol.21

No.2

2

1991

中国科学技术大学学报

第 21 卷 第 2 期 (总第 73 期)

目 录

- Logistic 回归中的变量选择 白志东 P. R. Krishnaiah 赵林城(137)
- 单束激光势阱中的瑞利粒子..... 韩正甫 郭光灿(146)
- Dressed 原子与多模弱压缩光场的单光子相互作用 吴 强 郭光灿 王延帮(152)
- 流动注射分析系统中的准数及其物理意义..... 曹振景 文 平 张懋森 温路新(159)
- 原白头翁素生物活性中心的研究
..... 伍越环 朱霄远 席 英 刘 雷 吴荣谦 张 超(163)
- 离子束—等离子体中电磁波的受激 Brillouin 背散射 陈银华(171)
- 流动重力模不稳定性..... 王 水(177)
- 无机化合物红外和拉曼光谱振动频率与元素价态电负性关系的一种新的表达式
..... 徐晓龙 刘清亮(183)
- DV-X α 计算 MgO: V²⁺ 晶体场谱 杨金龙 夏上达 邓开明(190)
- 光学活性 4(S)-2-甲基-4-甲氧羰基-2-噁唑啉的合成和开环聚合
..... 吴承保 杨 光 潘才元(198)
- 统计参数估值方法在检测中应用..... 张是魁(205)

研究简报

- 循环码的同构..... 邢朝平(212)
- 关于重对数率收敛速度及小参数问题 王启应 M. V. Gafurov(217)
- 幕律流体在同心环形空间中流动的稳定性..... 岳湘安 郝江平(227)
- 6×1000T 人造金刚石压机的微机控制系统 张国柱 张绍平 张玉斌(234)
- 曲六面体 Hermite 型等参数单元的讨论 吕文朝(241)
- 森林覆盖对大气边界层风速的影响..... 孙德军 尹协远(248)
- 木材燃烧火焰传播的实验研究..... 王海晖 王清安 黄 强(254)
- 高效液相色谱法测定血清中茶碱和速尿..... 屈 建 宋宇红 林长山 张孝松(260)

**JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY**

Vol. 21 No. 2 (Sum No. 73)

CONTENTS

- Variable Selection in Logistic Regression Bai Zhidong, P. R. Krishnaian, Zhao Lincheng (137)
- The Rayleigh Particles in Single Laser Trapping Han Zhenfu, Guo Guangcan (146)
- The One—photon Interaction Between the Dressed Atom and Weak Multi—mode Squeezed
Light Fields Wu Qiang, Guo Guangcan, Wang Yanbang (152)
- The Numbers in FIA System and Their Physical Significance
..... Cao Zhenjing, Wen Ping, Zhang Maosen, Wen Luxin (159)
- Study on the Bioactivity Centre of Protoanemonin
..... Wu Yuehuan, Zhu Zhouyuan, Xi Ying, Liu Lei, Wu Gongqian, Zhang Chao (163)
- Stimulated Brillouin Backscattering of an Electromagnetic Wave in Ion Beam—plasma System
..... Chen Yinhua (171)
- Streaming Gravity Mode Instability Wang Shui (177)
- A New Expression of the Relation of Vibration Frequencies of IR and RAMAN Spectrum for
Inorganic Compounds to the Electronegativities of Elements in Valence
..... Xu Xiaolong, Liu Qingliang (183)
- DV— $X\alpha$ Calculations for the Crystal—field Spectra of $MgO:V^{2+}$ Crystal
..... Yang Jinlong, Xia Shangda, Deng Kaiming (190)
- Synthesis and Ring—Opening Polymerization of Optically Active 4(S)—2—Methyl—4—
Methoxycarbonyl—2—Oxazoline Wu Chengpei, Yang Guang, Pan Caiyuan (198)
- Application of Statistical Parameter Estimation Methods to Measurements Zhang Shimian (205)

Research Notes

- The Isomorphisms of Cyclis Codes Xing Chaoping (212)
- Further Research for Convergence Rates of the L. I. L and the Question of Small Parameter
..... Wang Qiyang, M. V. Gafurov. (217)
- The Flow Stability for Power—law Fluid Through Concentric Annuli

.....	Yao Xiangnan, Hao Jiangping	(227)
Microprocessor Autoregulator Systems of $6 \times 1000T$ Pressurizer for Artificial Dimond Makers		
.....	Zhang Guozhu, Zhang Shaoping, Zhang Yubin	(234)
Coved Hexahedral Three-Dimensional Hermite's Isoparametric Element		
.....	Lü Wencao	(241)
The Effect of Forest Conopies on Atmospheric Boundary Layer Velocity		
.....	Sun Dejun, Yin Xieyuan	(248)
Experimental Study on Flame Spread Over Wood	Wang Haihui, Wang Qingan, Huang Qiang	(254)
Determination of Theophylline and Furosemide in Serum by High-performance Liquid Chromatography	Qu Jian, Song Yuhong, Lin Changshan, Zhang Xiaosong	(260)

Vol. 21 No. 2 (Sum No. 78)

CONTENTS

Variable Selection in Logistic Regression	Lin Xiaodong, P. B. Rishman, Xiao Jiancheng	(132)
The Rayleigh Particles in Single Laser Trapping	Han Xuefei, Guo Guangyan	(146)
The One-photon Interaction Between the Dressed Atom and Weak Multi-mode Squared Light Fields	Wu Guang, Guo Guangyan, Wang Yanfang	(152)
The Numbers in FIA System and Their Physical Significance	Guo Xiaoping, Wen Ping, Zhang Minzhen, Wu Lixian	(153)
Study on the Bioactivity Centre of Probenemoin	Wu Yashun, Zhu Xiangjun, Xi Ying, Liu Lai, Wu Guojun, Zhang Chao	(163)
Stimulated Brillouin Backscattering of an Electromagnetic Wave in Ion Beam-plasma System	Chen Yantian	(171)
Streaming Gravity Mode Instability	Wang Shun	(177)
A New Expression of the Relation of Vibration Frequencies of IR and RAMAN Spectrum for Inorganic Compounds to the Electronegativities of Elements in Valence	Xu Xuefeng, Liu Qiyang	(183)
DV-X α Calculations for the Crystal-field Spectra of MgO, V ³⁺ Crystal	Yang Jialou, Xu Shengda, Peng Kunyong	(190)
Synthesis and Ring-Opening Polymerization of Optically Active 4(S)-2-Methyl-1-Methoxyacryloyl-2-Oxazoline	Wu Chengyi, Yang Guang, Fan Guoyun	(198)
Application of Statistical Parameter Estimation Methods to Measurements	Zhang Shizhen	(205)
Research Notes			
The Isomorphisms of Cyclic Codes	Xiang Guoping	(212)
Further Research for Convergence Rates of the L. I. I. and the Question of Small Parameter	Wang Qiyun, M. V. Gafurov	(217)
The Flow Stability for Power-law Fluid Through Concentric Annuli		

Variable Selection in Logistic Regression

Bai Zhidong

P. R. Krishnaiah

(University of Science
and Technology of China)

(University of Pittsburgh, USA)

Zhao Lincheng

(University of Science and Technology of China)

Abstract

In many situation, we are interested in selection of important variables which are adequate for prediction under a logistic regression model. In this paper, some selection procedures based on the information theoretic criteria are proposed, and these procedures are proved to be strongly consistent.

Key words: Consistency, information theoretic criterion, logistic discrimination, logistic regression, maximum likelihood, model selection.

AMS: 62H12, 62H15.

1 Introduction

Logistic regression is the most used form of binary regression (see Berkson (1951), Cox (1970), and Efron (1975)). The investigation of this aspect has had an important impact on disease diagnostics (refer to Gordon and Kannel (1968), Pregibon (1981) and Stefanski and Carroll (1985)). One of the important aspects related to logistic regression is logistic discrimination (refer to J. A. Anderson (1982)).

The model to be considered is given by

$$P_r\{Y = 1|X\} = \{1 + \exp(-\beta_0 - \beta_1 X^{(1)} - \dots - \beta_r X^{(r)})\}^{-1} \quad (1.1)$$

$$P_r\{Y = 0|X\} = 1 - P_r\{Y = 1|X\}$$

where $X' = (X^{(1)}, \dots, X^{(r)})$ is a $p \times 1$ random vector.

In some situations there are many potential variables $X^{(i)}$'s. This may represent the experimenter's lack of knowledge, his caution, or both. One objective of the statistician must be to

Received March 12, 1990.

* The research is supported by the U. S. Air Force of Scientific Resesach under Contract F49620-85-C-0008.

These authors are also supported by National Natural Science Foundation of China.

choose a set of good predictor variables from the set of possible variables. A similar problem may also be met in logistic discrimination. In this paper, we are interested in selection of important variables that are adequate for prediction in the regression model (1.1). Using an information theoretic criterion, we propose some selection procedures which are strongly consistent.

In Section 2, the above problem is formulated, and the main methods and results are stated. Some lemmas are introduced in Section 3, and the Section 4 is devoted to the proof of the theorems.

2. Problem and Main Results

Let (X, Y) be a random vector such that X is a p -vector and Y is Bernoulli variable with

$$P_r\{Y = 1 | X\} = p(Z' \beta) \triangleq \{1 + \exp(-Z' \beta)\}^{-1} \quad (2.1)$$

where $\beta' = (\beta_0, \dots, \beta_p)$, $Z' = (1, X') = (1, X^{(1)}, \dots, X^{(p)})$. Assume that F , the distribution of X , satisfies the following conditions:

(i) If $\beta \neq \gamma$, then

$$F\{X : p(Z' \beta) \neq p(Z' \gamma)\} > 0 \quad (2.2)$$

(ii) $E(X'X) < \infty$.

Put $A = \{0, 1, \dots, p\}$. It is easily seen that, there exist a unique subset B_0 of A such that $\{0\} \subset B_0$, and, $i \in B_0, i \neq 0$ if and only if $\beta_i \neq 0$. Call B_0 the best subset of A . Note that if $\beta_i = 0$ for some $i \in A - \{0\}$, then Y is independent of $X^{(i)}$.

In this paper, we want to determine the best subset B_0 of A . To this end, suppose that $(X_1, Y_1), \dots, (X_n, Y_n)$ are iid. Observations of (X, Y) . A step-wise selection method based on testing a series of hypotheses is proposed by J. A. Anderson (1982), pp. 169-191). But it is difficult to seek for the conditional limit distribution of the test statistic for latter hypothesis after the former hypothesis was tested. In this paper, we propose a method based on the information theoretic criterion, and establish the strong consistency of this method under some mild condition.

Let $\{0\} \subset B \subset A$, write

$$M_B = \{\beta \in R^{p+1} : \beta_i = 0 \text{ for all } i \in A - B\} \quad (2.3)$$

Let $L_n(\beta)$ be the likelihood function. Then

$$\log L_n(\beta) = \sum_{i=1}^n [Y_i \log p(Z'_i \beta) + (1 - Y_i) \log q(Z'_i \beta)] \quad (2.4)$$

where $q(\cdot) = 1 - p(\cdot)$, $Z'_i = (1, X'_i) = (1, X_i^{(1)}, \dots, X_i^{(p)})$. Put

$$G_n(B) = \sup_{\beta \in M_B} \log L_n(\beta) \quad (2.5)$$

and

$$I_n(B) = G_n(B) - \#(B) C_n \quad (2.6)$$

where C_n satisfies the following conditions:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} C_n/n = 0 \quad \text{and} \quad \lim_{n \rightarrow \infty} C_n/\log \log n = \infty \quad (2.7)$$

Choose \hat{B} such that $\{0\} \subset \hat{B} \subset A$ and

$$I_n(\hat{B}) = \max \{I_n(B), B : \{0\} \subset A \subset B\} \quad (2.8)$$

and use \hat{B} as an estimate of the best subset B_0 of A . We have the following

Theorem 2.1 Under the condition (2.2), \hat{B} is a strongly constant estimate of the best subset B_0 of $A = \{0, 1, 2, \dots, p\}$.

Note that the above consistency means that with probability one for n large, \hat{B} coincides with the best subset of A .

For simplicity of calculation, we can use another alternative method. To this end, put

$$A^{(i)} = A - \{i\}, \quad i = 1, 2, \dots, p.$$

There is one subset, either A or $A^{(i)}$, written as $B^{(i)}$, which satisfies

$$I_*(B^{(i)}) = \max\{I_*(A), I_*(A^{(i)})\}, \quad I = 1, \dots, p \quad (2.9)$$

Put

$$\hat{B} = \bigcap_{i=1}^p B^{(i)}$$

then we can use \hat{B} as an estimate of the best subset B_0 of A . In the same way, we have

Theorem 2.2 Under the condition (2.2), \hat{B} is strongly consistent.

In the following sections, we will only give a proof for the theorem 2.1. The proof of the theorem 2.2 is similar and is omitted.

3 Asymptotic Expansion of Some Statistics

Now we assume that $\beta = (\beta_0, \dots, \beta_p)$ is the true parameter. Put

$$\frac{1}{n} \log L_n(\gamma) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [Y_i \log p(Z'_i, \gamma) + (1 + Y_i) \log q(Z'_i, \gamma)] \quad (3.1)$$

$$H(\gamma) = \int [p(z', \beta) \log p(z', \gamma) + q(z', \beta) \log q(z', \gamma)] dF \quad (3.2)$$

$$H_*(\gamma) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [p(z'_i, \beta) \log p(z'_i, \gamma) + q(z'_i, \beta) \log q(z'_i, \gamma)]$$

since $|\log p(u)| \leq 2 + |u|$, $|\log q(u)| \leq 2 + |u|$ for any real u , $H(\gamma)$ is finite for any $\gamma \in R^{p-1}$. For fixed β , functions $\frac{1}{n} \log L_n(\gamma)$, $H_*(\gamma)$ and $H(\gamma)$ are all concave in γ .

We need the following lemmas:

Lemma 3.1 Let E be an open convex subset of R^p and let f_1, f_2, \dots be a sequence of random concave functions such that $\forall x \in E, f_n(x) \rightarrow f(x)$ a. s. as $n \rightarrow \infty$, where f is some real function on E . then f is also concave and for all compact $D \subset E$,

$$\sup_{x \in D} |f_n(x) - f(x)| \rightarrow 0 \quad \text{a. s.} \quad \text{as } n \rightarrow \infty.$$

Lemma 3.2 Suppose that $\{f_n\}$ and f satisfy the conditions of the above lemma, and f has a unique maximum at $\hat{x} \in E$. Let \hat{x}_n maximize f_n . then $\hat{x}_n \rightarrow \hat{x}$ a. s. as $n \rightarrow \infty$.

For a proof of the above two lemmas, the reader is referred to Rockafellar (1970, Theorem 10.8), P. K. Anderson and R. D. Gill (1982, Theorem II. 1. Corollary II. 2).

Lemma 3.3 Let $\hat{\beta}_n$ be a maximum likelihood estimate of β . If (i) of (2.2) and the following condition are satisfied;

$$E \|X\| < \infty \text{ with } \|X\| = (X'X)^{1/2} \quad (3.3)$$

Then,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \hat{\beta}_n = \beta \quad \text{a. s.}, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \log L_n(\hat{\beta}_n) = H(\beta) \quad \text{a. s.} \quad (3.4)$$

Proof. By Jensen's inequality.

$$H(\gamma) \leq H(\beta) \quad \text{for any } \gamma \in R^{p+1}$$

and the equality holds if

$$F(X : p(Z' \gamma) = p(Z' \beta)) = 1$$

Thus, by the condition (i) of (2.2), $H(\gamma)$ has a unique maximum at β .

Now let $\hat{\beta}_n$ maximize $\frac{1}{n} \log L_n(\gamma)$. By (3.3) and the strong law of large numbers (SLL)

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \log L_n(\gamma) = H(\gamma) \quad \text{a. s.} \quad (3.5)$$

for any $\gamma \in R^{p+1}$, and (3.4) follows from Lemmas 3.1 and (3.2).

Note that $\hat{\beta}_n$ satisfies the likelihood equation, that is

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [Y_i - p(Z_i' \hat{\beta}_n)] Z_i = 0 \quad (3.6)$$

We have the following lemma.

Lemma 3.4 Suppose that the conditions of (2.2) are satisfied, then with probability one for n large,

$$\hat{\beta}_n - \beta = S(\beta)^{-1} (1 + o(1)) \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - p(Z_i' \beta)) Z_i \quad (3.7)$$

where

$$S(\gamma) = \int p(Z' \gamma) q(Z' \gamma) Z' Z dF > 0 \quad (3.8)$$

From this, $\hat{\beta}_n - \beta$ obeys the law of iterated logarithm, i. e.

$$\hat{\beta}_n - \beta = O \left(\sqrt{\frac{1}{n} \log \log n} \right) \quad \text{a. s.} \quad (3.9)$$

Proof. At first we show that $S(\gamma) > 0$. Otherwise, there exists some constant $(p+1)$ -vector $C \neq 0$ such that $E(C' Z)^2 p(Z' \gamma) q(Z' \gamma) = 0$, i. e.,

$$F\{X : C' Z = 0\} = 1$$

which implies

$$C \neq 0 \text{ and } F\{X : p(Z' C) = p(Z' 0)\} = 1$$

This contradicts to the condition (i) of (2.2).

Put $f_1(u) = 3 \log p(u) + 3q(u)$, $f_2(u) = f_1(u) - p(u)q(u)$

$$S_n^*(\gamma) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f_1(Z_i' \gamma) Z_i Z_i' \quad (3.10)$$

$$S^{**}(\gamma) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f_2(Z_i' \gamma) Z_i Z_i' \quad (3.10)$$

$$S^*(\gamma) = \int f_1(Z' \gamma) Z Z' dF$$

$$S^{**}(\gamma) = \int f_2(Z' \gamma) Z Z' dF$$

It is easily seen that, the above four functions are all concave functions of γ . Under (ii) of (2.2), by SLLN,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S_n^*(\gamma) = S^*(\gamma) \quad \text{a. s.} \quad (3.11)$$

Put

$$S_n^{**}(\gamma) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n p(\mathbf{Z}_i' \gamma) q(\mathbf{Z}_i' \gamma) \mathbf{Z}_i \mathbf{Z}_i' \quad \text{a. s.} \quad (3.12)$$

We have

$$S_n(\gamma) = S_n^*(\gamma) - S_n^{**}(\gamma), \quad S(\gamma) = S^*(\gamma) - S^{**}(\gamma)$$

For any matrix $A = (a_{ij})$ $0 \leq i, j \leq p$, write

$$\|A\| = \left(\sum_{i,j=0}^p a_{ij}^2 \right)^{1/2}.$$

Using (3.11) and Lemma 3.1, we get for all compact $D \subset R^{p+1}$,

$$\sup_{r \in D} \|S_n(\gamma) - S(\gamma)\| \rightarrow 0 \quad \text{a. s.} \quad \text{as } n \rightarrow \infty \quad (3.13)$$

Since $\hat{\beta}_n$ satisfies (3.6), we have

$$\begin{aligned} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [Y_i - p(\mathbf{Z}_i' \hat{\beta}_n)] \mathbf{Z}_i &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [p(\mathbf{Z}_i' \hat{\beta}_n) - p(\mathbf{Z}_i' \beta)] \mathbf{Z}_i \\ &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n p(\mathbf{Z}_i' \beta_*) q(\mathbf{Z}_i' \beta_*) \mathbf{Z}_i \mathbf{Z}_i' (\hat{\beta}_n - \beta) \\ &= S_n(\beta_*) (\hat{\beta}_n - \beta) \end{aligned} \quad (3.14)$$

where $\beta_* = \lambda \beta + (1-\lambda) \hat{\beta}_n$ with some $\lambda \in (0, 1)$. By (3.4) and (3.13),

$$S_n(\beta_*) - S(\beta) \rightarrow 0 \quad \text{a. s.} \quad \text{as } n \rightarrow \infty. \quad (3.15)$$

From (3.8) and (3.15), it follows that with probability one for n large, $S_n(\beta_*) > 0$ and

$$S_n^{-1}(\beta_*) = S^{-1}(\beta) (1 + o(1)) \quad \text{a. s.} \quad (3.16)$$

From (3.14) and (3.16), (3.7) follows. Lemma 3.4 is proved.

Lemma 3.5 Define $H_n(\gamma)$ and $H(\gamma)$ by (3.2). Under conditions (i) and (ii) of (2.2), we have

$$H_n(\hat{\beta}_n) - H_n(\beta) = -\frac{1}{2} (\hat{\beta}_n - \beta)' S(\beta) (\hat{\beta}_n - \beta) + o(\|\hat{\beta}_n - \beta\|^2) \quad \text{a. s.}$$

as $n \rightarrow \infty$, where $S(\gamma)$ is defined by (3.8).

Proof. By (3.2),

$$\frac{\partial H_n}{\partial \gamma'} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [p(\mathbf{Z}_i' \beta) q(\mathbf{Z}_i' \gamma) - q(\mathbf{Z}_i' \beta) p(\mathbf{Z}_i' \gamma)] \mathbf{Z}_i', \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial^2 H_n}{\partial \gamma \partial \gamma'} = -\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n p(\mathbf{Z}_i' \gamma) q(\mathbf{Z}_i' \gamma) \mathbf{Z}_i \mathbf{Z}_i' = -S_n(\gamma),$$

which implies

$$\frac{\partial H_n}{\partial \gamma'}(\beta) = 0 \quad (3.18)$$

By the Taylor expansion,

$$\begin{aligned}
 H_n(\hat{\beta}_n) - H_n(\beta) &= \frac{\partial H_n}{\partial \gamma'}(\beta)(\hat{\beta}_n - \beta) + \frac{1}{2}(\hat{\beta}_n - \beta)' \frac{\partial^2 H_n}{\partial \gamma \partial \gamma'}(\beta^*)(\hat{\beta}_n - \beta) \\
 &= -\frac{1}{2}(\hat{\beta}_n - \beta)' S_n(\beta^*)(\hat{\beta}_n - \beta)
 \end{aligned} \quad (3.19)$$

where $\beta^* = \lambda\beta + (1-\lambda)\hat{\beta}_n$ for some $\lambda \in (0, 1)$. Similar to (3.15), we have

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S_n(\beta^*) = S(\beta) > 0 \quad \text{a. s.} \quad (3.15')$$

as $n \rightarrow \infty$. The lemma follows from (3.19) and (3.15').

lemma 3.6 Under the conditions (i) and (ii) of (2.2), we have

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{n} \log L_n(\hat{\beta}_n) &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [Y_i - p(Z_i' \beta)] Z_i' \beta + H_n(\beta) \\
 &+ \frac{1}{2}(\hat{\beta}_n - \beta)' S(\beta)(\hat{\beta}_n - \beta) + o(\|\hat{\beta}_n - \beta\|^2) \quad \text{a. s.}
 \end{aligned} \quad (3.20)$$

as $n \rightarrow \infty$, where,

$$S(\beta) = \int p(Z' \beta) q(Z' \beta) Z Z' dF > 0 \quad (3.21)$$

and $H_n(\gamma)$ is defined in (3.2).

Proof. By (3.1), (3.2) and (2.1),

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{n} \log L_n(\hat{\beta}_n) - H_n(\hat{\beta}_n) &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - p(Z_i' \beta)) Z_i' \hat{\beta}_n \\
 &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [Y_i - p(Z_i' \beta)] Z_i' \beta \\
 &+ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [Y_i - p(Z_i' \beta)] Z_i' (\hat{\beta}_n - \beta)
 \end{aligned} \quad (3.22)$$

By (3.14), (3.15), (3.16), (3.17), (3.18), (3.19), (3.20), (3.21), (3.22), (3.23), (3.24), (3.25), (3.26), (3.27), (3.28), (3.29), (3.30), (3.31), (3.32), (3.33), (3.34), (3.35), (3.36), (3.37), (3.38), (3.39), (3.40), (3.41), (3.42), (3.43), (3.44), (3.45), (3.46), (3.47), (3.48), (3.49), (3.50), (3.51), (3.52), (3.53), (3.54), (3.55), (3.56), (3.57), (3.58), (3.59), (3.60), (3.61), (3.62), (3.63), (3.64), (3.65), (3.66), (3.67), (3.68), (3.69), (3.70), (3.71), (3.72), (3.73), (3.74), (3.75), (3.76), (3.77), (3.78), (3.79), (3.80), (3.81), (3.82), (3.83), (3.84), (3.85), (3.86), (3.87), (3.88), (3.89), (3.90), (3.91), (3.92), (3.93), (3.94), (3.95), (3.96), (3.97), (3.98), (3.99), (4.00), (4.01), (4.02), (4.03), (4.04), (4.05), (4.06), (4.07), (4.08), (4.09), (4.10), (4.11), (4.12), (4.13), (4.14), (4.15), (4.16), (4.17), (4.18), (4.19), (4.20), (4.21), (4.22), (4.23), (4.24), (4.25), (4.26), (4.27), (4.28), (4.29), (4.30), (4.31), (4.32), (4.33), (4.34), (4.35), (4.36), (4.37), (4.38), (4.39), (4.40), (4.41), (4.42), (4.43), (4.44), (4.45), (4.46), (4.47), (4.48), (4.49), (4.50), (4.51), (4.52), (4.53), (4.54), (4.55), (4.56), (4.57), (4.58), (4.59), (4.60), (4.61), (4.62), (4.63), (4.64), (4.65), (4.66), (4.67), (4.68), (4.69), (4.70), (4.71), (4.72), (4.73), (4.74), (4.75), (4.76), (4.77), (4.78), (4.79), (4.80), (4.81), (4.82), (4.83), (4.84), (4.85), (4.86), (4.87), (4.88), (4.89), (4.90), (4.91), (4.92), (4.93), (4.94), (4.95), (4.96), (4.97), (4.98), (4.99), (5.00), (5.01), (5.02), (5.03), (5.04), (5.05), (5.06), (5.07), (5.08), (5.09), (5.10), (5.11), (5.12), (5.13), (5.14), (5.15), (5.16), (5.17), (5.18), (5.19), (5.20), (5.21), (5.22), (5.23), (5.24), (5.25), (5.26), (5.27), (5.28), (5.29), (5.30), (5.31), (5.32), (5.33), (5.34), (5.35), (5.36), (5.37), (5.38), (5.39), (5.40), (5.41), (5.42), (5.43), (5.44), (5.45), (5.46), (5.47), (5.48), (5.49), (5.50), (5.51), (5.52), (5.53), (5.54), (5.55), (5.56), (5.57), (5.58), (5.59), (5.60), (5.61), (5.62), (5.63), (5.64), (5.65), (5.66), (5.67), (5.68), (5.69), (5.70), (5.71), (5.72), (5.73), (5.74), (5.75), (5.76), (5.77), (5.78), (5.79), (5.80), (5.81), (5.82), (5.83), (5.84), (5.85), (5.86), (5.87), (5.88), (5.89), (5.90), (5.91), (5.92), (5.93), (5.94), (5.95), (5.96), (5.97), (5.98), (5.99), (6.00), (6.01), (6.02), (6.03), (6.04), (6.05), (6.06), (6.07), (6.08), (6.09), (6.10), (6.11), (6.12), (6.13), (6.14), (6.15), (6.16), (6.17), (6.18), (6.19), (6.20), (6.21), (6.22), (6.23), (6.24), (6.25), (6.26), (6.27), (6.28), (6.29), (6.30), (6.31), (6.32), (6.33), (6.34), (6.35), (6.36), (6.37), (6.38), (6.39), (6.40), (6.41), (6.42), (6.43), (6.44), (6.45), (6.46), (6.47), (6.48), (6.49), (6.50), (6.51), (6.52), (6.53), (6.54), (6.55), (6.56), (6.57), (6.58), (6.59), (6.60), (6.61), (6.62), (6.63), (6.64), (6.65), (6.66), (6.67), (6.68), (6.69), (6.70), (6.71), (6.72), (6.73), (6.74), (6.75), (6.76), (6.77), (6.78), (6.79), (6.80), (6.81), (6.82), (6.83), (6.84), (6.85), (6.86), (6.87), (6.88), (6.89), (6.90), (6.91), (6.92), (6.93), (6.94), (6.95), (6.96), (6.97), (6.98), (6.99), (7.00), (7.01), (7.02), (7.03), (7.04), (7.05), (7.06), (7.07), (7.08), (7.09), (7.10), (7.11), (7.12), (7.13), (7.14), (7.15), (7.16), (7.17), (7.18), (7.19), (7.20), (7.21), (7.22), (7.23), (7.24), (7.25), (7.26), (7.27), (7.28), (7.29), (7.30), (7.31), (7.32), (7.33), (7.34), (7.35), (7.36), (7.37), (7.38), (7.39), (7.40), (7.41), (7.42), (7.43), (7.44), (7.45), (7.46), (7.47), (7.48), (7.49), (7.50), (7.51), (7.52), (7.53), (7.54), (7.55), (7.56), (7.57), (7.58), (7.59), (7.60), (7.61), (7.62), (7.63), (7.64), (7.65), (7.66), (7.67), (7.68), (7.69), (7.70), (7.71), (7.72), (7.73), (7.74), (7.75), (7.76), (7.77), (7.78), (7.79), (7.80), (7.81), (7.82), (7.83), (7.84), (7.85), (7.86), (7.87), (7.88), (7.89), (7.90), (7.91), (7.92), (7.93), (7.94), (7.95), (7.96), (7.97), (7.98), (7.99), (8.00), (8.01), (8.02), (8.03), (8.04), (8.05), (8.06), (8.07), (8.08), (8.09), (8.10), (8.11), (8.12), (8.13), (8.14), (8.15), (8.16), (8.17), (8.18), (8.19), (8.20), (8.21), (8.22), (8.23), (8.24), (8.25), (8.26), (8.27), (8.28), (8.29), (8.30), (8.31), (8.32), (8.33), (8.34), (8.35), (8.36), (8.37), (8.38), (8.39), (8.40), (8.41), (8.42), (8.43), (8.44), (8.45), (8.46), (8.47), (8.48), (8.49), (8.50), (8.51), (8.52), (8.53), (8.54), (8.55), (8.56), (8.57), (8.58), (8.59), (8.60), (8.61), (8.62), (8.63), (8.64), (8.65), (8.66), (8.67), (8.68), (8.69), (8.70), (8.71), (8.72), (8.73), (8.74), (8.75), (8.76), (8.77), (8.78), (8.79), (8.80), (8.81), (8.82), (8.83), (8.84), (8.85), (8.86), (8.87), (8.88), (8.89), (8.90), (8.91), (8.92), (8.93), (8.94), (8.95), (8.96), (8.97), (8.98), (8.99), (9.00), (9.01), (9.02), (9.03), (9.04), (9.05), (9.06), (9.07), (9.08), (9.09), (9.10), (9.11), (9.12), (9.13), (9.14), (9.15), (9.16), (9.17), (9.18), (9.19), (9.20), (9.21), (9.22), (9.23), (9.24), (9.25), (9.26), (9.27), (9.28), (9.29), (9.30), (9.31), (9.32), (9.33), (9.34), (9.35), (9.36), (9.37), (9.38), (9.39), (9.40), (9.41), (9.42), (9.43), (9.44), (9.45), (9.46), (9.47), (9.48), (9.49), (9.50), (9.51), (9.52), (9.53), (9.54), (9.55), (9.56), (9.57), (9.58), (9.59), (9.60), (9.61), (9.62), (9.63), (9.64), (9.65), (9.66), (9.67), (9.68), (9.69), (9.70), (9.71), (9.72), (9.73), (9.74), (9.75), (9.76), (9.77), (9.78), (9.79), (9.80), (9.81), (9.82), (9.83), (9.84), (9.85), (9.86), (9.87), (9.88), (9.89), (9.90), (9.91), (9.92), (9.93), (9.94), (9.95), (9.96), (9.97), (9.98), (9.99), (10.00).

as $n \rightarrow \infty$. (3.20) follows from Lemma 3.5 and (3.22), (3.23).

Now we take

$$B = \{0, 2, 3, \dots, p\}$$

and put

$$\begin{aligned}
 \gamma_B' &= (\gamma_0, \gamma_2, \gamma_3, \dots, \gamma_p), \quad X_B' = (X^{(2)}, \dots, X^{(p)}), \quad X_{B'} = (X^{(2)}, \dots, X^{(p)}) \\
 Z_{B'} &= (1, X_{B'}) = (1, X^{(2)}, \dots, X^{(p)}), \quad Z_{B'} = (1, X_{B'})
 \end{aligned}$$

Write

$$\frac{1}{n} \log \tilde{L}_n(\gamma_B) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [Y_i \log p(Z_{B'}' \gamma_B) + (1 - Y_i) \log q(Z_{B'}' \gamma_B)] \quad (3.24)$$

$$\tilde{H}(\gamma_B) = \int [p(Z' \beta) \log p(Z_{B'}' \gamma_B) + q(Z' \beta) \log q(Z_{B'}' \gamma_B)] dF$$

where

$$(1.1) \quad p(u) = \frac{1}{1 + e^{-u}}, \quad q(u) = 1 - p(u)$$

Functions $\frac{1}{n} \log \tilde{L}_n(\gamma_B)$ and $\tilde{H}(\gamma_B)$ are all concave functions on R^p . Further

$$(3.24) \quad \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \gamma_B} = \int [p(\mathbf{Z}'_B \beta)q(\mathbf{Z}'_B \gamma_B) - q(\mathbf{Z}'_B \gamma_B)] \mathbf{Z}_B dF \quad (3.25)$$

$$(3.25) \quad \frac{\partial^2 \tilde{H}}{\partial \gamma_B \partial \gamma_B'} = - \int (\mathbf{Z}_B' \gamma_B) q(\mathbf{Z}_B' \gamma_B) \mathbf{Z}_B \mathbf{Z}_B' dF \quad (3.26)$$

Similar to the argument used in establishing (3.8), by (i) of (2.2) we have

$$(3.27) \quad \tilde{S}(\gamma_B) = - \frac{\partial^2 \tilde{H}}{\partial \gamma_B \partial \gamma_B'} > 0$$

Thus, $\tilde{H}(\gamma_B)$ is strictly concave. Since

$$(3.28) \quad \tilde{H}(\gamma_B) < \int [p(\mathbf{Z}'_B \beta) \log p(\mathbf{Z}'_B \beta) + q(\mathbf{Z}'_B \beta) \log q(\mathbf{Z}'_B \beta)] dF < \infty$$

$\tilde{H}(\gamma_B)$ has a unique maximum at some γ_B^* .

Assume that $\hat{\gamma}_B$ maximizes $\frac{1}{n} \log \tilde{L}_n(\gamma_B)$. By SLLN, for any $\gamma_B \in R^p$,

$$(3.29) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \log \tilde{L}_n(\gamma_B) = \tilde{H}(\gamma_B) \quad \text{a. s.}$$

By Lemmas 3.1 and 3.2, for any compact $D \subset R^p$,

$$(3.30) \quad \sup_{\gamma_B \in D} \left| \frac{1}{n} \log \tilde{L}_n(\gamma_B) - \tilde{H}(\gamma_B) \right| \rightarrow 0 \quad \text{a. s.} \quad \text{as } n \rightarrow \infty$$

and

$$(3.31) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \hat{\gamma}_B = \gamma_B^* \quad \text{a. s.}$$

From (3.30) and (3.31), it follows that

$$(3.32) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \log \tilde{L}_n(\hat{\gamma}_B) = \tilde{H}(\gamma_B^*) \quad \text{a. s.}$$

Similar to the argument used in the beginning of the proof of Lemma 3.3, we get the following

Lemma 3.7 Suppose that $\beta = (\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_p)$ is the true parameter, $\beta_1 \neq 0$ and $B = \{0, 2, 3, \dots, p\}$. Define $G_n(B)$ by (2.5). Then, under the conditions (i) and (ii) of (2.2), we have

$$(3.33) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} G_n(B) \stackrel{\text{a. s.}}{=} \tilde{H}(\gamma_B^*) < H(\beta)$$

4 The proof of the theorems

In the following, we only give the proof of the theorem 2.1. The proof of the theorem 2.2 is similar.

Assume that β is the true parameter and B_0 is the best subset of A , $\{0\} \subset B_0$.

For any B , A , $B = \{j_0, j_1, \dots, j_s\}$, where $j_0 = 0 < j_1 < \dots < j_s$; put

$$X_B' = (X^{(j_1)}, \dots, X^{(j_s)}), \quad X_{B_0}' = (X^{(j_1)}, \dots, X^{(j_s)})$$

$$\begin{aligned} \beta_{B'} &= (\beta_0, \beta_{j_1}, \dots, \beta_{j_s}), & \gamma_{B'} &= (\gamma_0, \gamma_{j_1}, \dots, \gamma_{j_s}), \\ \mathbf{Z}_{B'} &= (1, X_{B'}), & \mathbf{Z}_{B_0'} &= (1, X_{B_0'}), \end{aligned} \tag{4.1}$$

and denote by F_B the distribution of X_B . It is easily seen that, if $\beta_B \neq \gamma_B$, then

$$F_B\{X_B : p(\mathbf{Z}_{B'} \beta_B) \neq p(\mathbf{Z}_{B'} \gamma_B)\} > 0 \tag{4.2}$$

Now assume that $B_0 \subset B \subset A, B \neq B_0$, then $\#(B) > \#(B_0)$. By (4.2) and (ii) of (2.2), using Lemmas 3.4 and 3.6, we have

$$\begin{aligned} G_n(B_0) &= n W_{n, B_0}(\beta_{B_0}) + n H_{n, B_0}(\beta_{B_0}) + O(\log \log n) \quad \text{a. s.} \\ G_n(B) &= n W_{n, B}(\beta_B) + n H_{n, B_0}(\beta_{B_0}) + O(\log \log n) \quad \text{a. s.} \end{aligned} \tag{4.3}$$

where

$$\begin{aligned} W_{n, B}(\beta_B) &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [Y_i - p(\mathbf{Z}_{B_0'} \beta_B)] \mathbf{Z}_{B_0'} \beta_B \\ H_{n, B}(\beta_B) &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [p(\mathbf{Z}_{B_0'} \beta_B) \log p(\mathbf{Z}_{B_0'} \beta_B) \\ &\quad + q(\mathbf{Z}_{B_0'} \beta_B) \log q(\mathbf{Z}_{B_0'} \beta_B)] \end{aligned} \tag{4.4}$$

Since $\beta_i = 0$ for $i \in B_0$, we have

$$W_{n, B}(\beta_B) = W_{n, B_0}(\beta_{B_0}), \quad H_{n, B}(\beta_B) = H_{n, B_0}(\beta_{B_0}) \tag{4.5}$$

By (2.6), (2.7), (4.3) and (4.5), with probability one for n large,

$$\begin{aligned} I_n(B_0) - I_n(B) &\geq G_n(B_0) - G_n(B) + C_n \\ &= O(\log \log n) + C_n > 0 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Further, using (4.5) and Lemma 3.3, we have

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} G_n(B_0) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} G_n(A) = H(\beta) \quad \text{a. s.} \tag{4.7}$$

Now we assume that $\{0\} \subset B \subset A$ and there exists some integer i such that $i \in B_0$ and $i \in B$.

Without loss of generality, we can assume that $i=1$.

Put

$$B_1 = \{0, 2, 3, \dots, p\}$$

By Lemma 3.7, we have

$$\begin{aligned} \limsup_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} G_n(B) &\leq \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} G_n(B_1) \\ &= \tilde{H}(\gamma_{B_1}^*) < H(\beta) \quad \text{a. s.} \end{aligned} \tag{4.8}$$

where $\gamma_{B_1}^*$ maximizes $\tilde{H}(\gamma_{B_1})$. By (4.7), (4.8) and $\lim_{n \rightarrow \infty} C_n/n = 0$, with probability one for n large,

$$\begin{aligned} I_n(B_0) - I_n(B) &> G_n(B_0) - G_n(B_1) + O(C_n) \\ &\geq \frac{n}{2} (\tilde{H}(\beta) - \tilde{H}(\gamma_{B_1}^*)) + O(C_n) > 0 \end{aligned} \tag{4.9}$$

From (4.6) and (4.9), it follows that, with probability one for n large

$$\hat{\beta} = B_0$$

That is the desired.

References

- [1] Anderson J A, Logistic discrimination, *Handbook of Statistics* (P. R. Krishnaiah and L. N. Kanal, eds.), North-Holland Publishing Company, 2(1982), 169-191.
- [2] Anderson P K, Gill R D, *Ann. Statist.*, 10(1982), 1100-1120.
- [3] Berkson J, *Biometrics*, 7(1951), 327-339.
- [4] Cox D R, *Analysis of binary Data*. Chapman and Hall, London.
- [5] Efron B, *J. Amer. Statist. Assoc.*, 70(1975), 892-898.
- [6] Gordon T, Kannel W E. *Introduction and General Background in the Framingham Study-The Framingham Study, Sections 1 and 2*. National Heart, Lung, and Blood Institute, Bethesda, Maryland, (1968.)
- [7] Pregibon D, *Ann. Statist.*, 9(1981), 705-724
- [8] Rockafellar R T, *Convex Analysis*, Princeton University Press, Princeton, (1970).
- [9] Stefanski L A, Influence and measurement error in logistic regression, *Institute of Statistics Mimeo Series*, University of North Carolina, Chapel Hill, (1983), No. 1548.

Logistic 回归中的变量选择

白志东

(中国科学技术大学)

P. R. Krishnaiah*

(美国匹兹堡大学)

赵林城

(中国科学技术大学)

摘 要

在许多情况中, 我们需要对 logistic 回归模型中的重要变量进行选择, 这适用于预测问题, 本文从信息论准则出发提出了一种选择程序, 并且证明了这些程序是强相合的。

关键词: 相合性, 信息论准则, logistic 判决, logistic 回归, 最大似然, 模型选择。

AMS: 62H12, 62H15

中图法分类号: O212.7

单束激光势阱中的瑞利粒子

韩正甫 郭光灿

(物理系)

摘 要

用瑞利散射理论导出了强聚焦 TEM₀₀ 高斯光束中球状和椭球状粒子的受力公式,指出了吸收对俘获瑞利球、椭球、圆柱和圆片状粒子的重要影响及可俘获的条件,并讨论各种非球粒子在偏振和非偏振光束中的取向。

关键词: 激光势阱, 瑞利散射, 光压力

中图法分类号: O431

1 引言

用单束 TEM₀₀ 高斯光束来俘获小粒子已在实验中得到证实^[1,2]对球状和柱状粒子均俘获,利用此种势阱可以实现分离、固定活体生物粒子^[2]。文献[1]中 Ashkin 从瑞利散射理论出发分析了 $d \ll \lambda$ 的瑞利球状粒子的单光束势阱的结构及其稳定性,给出了在实验上俘获瑞利粒子的参数选择范围。然而实际中的大多数粒子对入射光存在一定的吸收。同时大多数生物粒子并非球状而是椭球状的。本文从瑞利散射理论出发,讨论在有吸收的场合下球状粒子和椭球粒子在单光束激光势阱中的行为,指出了椭球粒子在势阱中的取向和俘获各种粒子的条件。

2 吸收的影响

对于球状瑞利粒子其线度满足 $r \ll \lambda$ (r 为球的半径),若不计及吸收,则可以将其视为点

状偶极子,因而它在光场中同时受散射力和梯度力的作用^[1],散射力为

$$F_{\text{scat}} = \frac{I_0}{C} \frac{128\pi^5 r^6}{3\lambda^2} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right| n_b \quad (1)$$

光场不均匀引起的梯度力为

$$F_{\text{grad}} = \frac{n_b^2 r^3}{2} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \nabla E^2 \quad (2)$$

为了考虑轴向的稳定性, Ashkin 定义了这样一个稳定因子:

$$R = \frac{F_{\text{grad}}}{F_{\text{scat}}} = \frac{3\sqrt{3}}{64\pi^5} \frac{n_b^2}{\left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)} \frac{\lambda^5}{r^3 \omega_0^2} \quad (3)$$

n_b 为粒子外媒质的折射率, m 为粒子相对周围媒质的折射率, ω_0 是光束腰半宽度, λ 为光波长, E, I_0 分别是场强和对应的光强. 并认为要稳定地俘获粒子, R 应满足 $R \geq 3$, 即当给定实验参数后, 只有 r 小于一定值的粒子才能稳定地被俘获, 但这一结论与实验结果符合的并不好.

事实上大多数粒子都不是完全透明的, 必然存在一定的吸收; 对某些特定的入射波长吸收率可能很大, 根据瑞利散射理论^[3], 吸收截面为

$$Q_{\text{abs}} = \frac{8\pi r}{\lambda} \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (4)$$

吸收所引起的光场作用力为

$$F_{\text{abs}} = \frac{I_0}{C} \frac{8\pi^2 r^3}{\lambda} \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) n_b \quad (5)$$

以下讨论均在光强轴向梯度最大处 $Z = \pi\omega_0^2 / \sqrt{3}\lambda$. 对瑞利粒子有 $r \ll \lambda$, 比较(1)、(5)式不难看出只要 m 中的虚部不十分小, 则可能 $F_{\text{abs}} \sim F_{\text{scat}}$ 不妨设 $\frac{2\pi r}{\lambda} = 0.1$ (一般认为的瑞利近似的上限)、 m 的虚部 $m_2 = 10^{-5}$, 不难得到 $F_{\text{scat}} = 1.75F_{\text{abs}}$, 吸收所引起的光压力可以与散射所引起的光压力相比拟了, 因而对瑞利粒子忽略吸收的作用力是不恰当的.

与文献[1]相同, 我们定义这样一个稳定因子' (设 $|m_1| \gg |m_2|$)

$$\begin{aligned} \frac{1}{R'} &= \frac{F_{\text{scat}} + F_{\text{abs}}}{F_{\text{grad}}} = \frac{1}{R} + \frac{F_{\text{abs}}}{F_{\text{grad}}} \\ &= \frac{1}{R} + \frac{4\sqrt{3}\pi^2\omega_0^2}{3\lambda^2 n_b^2} \cdot \frac{6m_1 m_2}{(m_1^2 + 2)(m_1^2 - 1)} \end{aligned} \quad (6)$$

其中 R 由式(3)定义.

若按 Ashkin^[1]认为的稳定俘获条件, 应有 $R' \geq 3$, 显然(6)式右边第二项至少应满足:

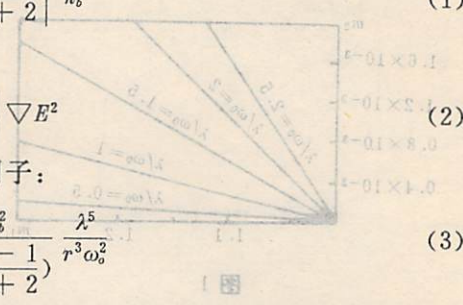
$$\frac{4\sqrt{3}\pi^2\omega_0^2}{3n_b^2\lambda^2} \cdot \frac{6m_1 m_2}{(m_1^2 + 2)(m_1^2 - 1)} \leq \frac{1}{3} \quad (7)$$

粒子才可能被俘获, 即

$$m_2 \leq \frac{\sqrt{3}n_b^2\lambda^2}{4\pi^2\omega_0^2} \frac{(m_1^2 + 2)(m_1^2 - 1)}{18m_1} \quad (7)$$

则只要 m_2 不满足(7)式, 不论粒子大小如何均无法俘获. 在 $d \ll \lambda$ 的条件下, 决定粒子能否被俘获主要是粒子吸收率而不是粒子大小. 这与文献[1]的理论结果完全不同.

图 1 中曲线右下方是可俘获区, 左上方是不可俘获区. 事实上这个区域的划分与 n_b 及



λ/ω_0 有关,且两者所起的作用完全相同(图中未画出关于 n_0 的部分). 当然这里的条件并不是可俘获的充分条件. 对于吸收非常小或体积较大的粒子还必须考虑散射力的影响,可从(6)式得到:

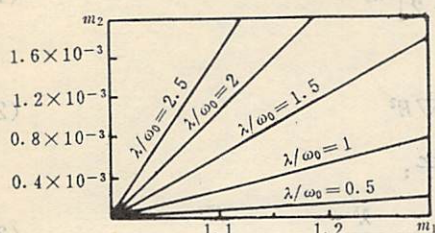


图 1

$$r^3 \leq \frac{\sqrt{3} n_0^2 \lambda^5}{64 \pi^5 \left(\frac{m_1^2 - 1}{m_1^2 + 2} \right) \omega_0^2} - \frac{9 m_1 m_2}{8 \pi^2 (m_1^2 - 1)^2} \quad (8)$$

实际上这里给定的条件过于苛刻,实验上已证实^[1,2]较大的粒子(不满足(8)式)也可俘获,主要原因是[1,2]中的大粒子超出了瑞利区范围,而且吸收的作用比散射的作用大得多. 对于大粒子可用几何光学处理^[5], (7)式的结论比文献[1]中的结论更能符合实验结果.

3 椭球粒子

球状粒子由于其对称性,在电磁场中可以被视为点状的偶极子,而对于椭球粒子,由于其各方向的不对称性,故可以被看成在三个方向极化的偶极子,设入射光沿 Z 轴方向入射,且在 X 方向偏振. 因而椭球相对于光场的方位不同所受的作用力也不同.

3.1 椭球取向

设光场中的电场方向与椭球各轴之间的夹角分别为 α, β, γ , 电场在各轴方向的分量分别为

$$E_x = E \cos \alpha; E_y = E \cos \beta; E_z = E \cos \gamma \quad (9)$$

因而各轴向的感应偶极矩分别为

$$P_x = \gamma_1 E_x; P_y = \gamma_2 E_y; P_z = \gamma_3 E_z \quad (10)$$

γ_i 为:

$$\gamma_i = \frac{V}{4\pi} \frac{m^2 - 1}{1 + (m^2 - 1)L_i} \quad (i = 1, 2, 3)$$

式中 V 为椭球的体积, m 为椭球相对于周围媒质的折射率, L_i 为每个方向对应的椭圆积分^[4], 满足:

$$L_1 + L_2 + L_3 = 1$$

偶极子与电场之间的相互作用能

$$\begin{aligned} \bar{W} &= -\mathbf{P} \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{2} [\gamma_1 E_x^2 + \gamma_2 E_y^2 + \gamma_3 E_z^2] \\ &= -\frac{V}{8\pi} E_0^2 (m^2 - 1) \left\{ \frac{\cos^2 \alpha}{1 + (m^2 - 1)L_1} + \frac{\cos^2 \beta}{1 + (m^2 - 1)L_2} + \frac{\cos^2 \gamma}{1 + (m^2 - 1)L_3} \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

式中 $E_0 = |\mathbf{E}|$

利用关系: $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$

得

$$\bar{W} = -\frac{V}{8\pi} E_0^2 \frac{m^2 - 1}{1 + (m^2 - 1)L_3} \cdot \left\{ \frac{(L_3 - L_1) \cos^2 \alpha}{1 + (m^2 - 1)L_1} + \frac{(L_3 - L_2) \cos^2 \beta}{1 + (m^2 - 1)L_2} \right\} \quad (12)$$

若 $L_1 \neq L_2 \neq L_3$ 时, 不难得到: 仅当: $\alpha = \begin{cases} 0 \\ \pi/2 \end{cases}; \beta = \begin{cases} 0 \\ \pi/2 \end{cases}$ 时 \bar{W} 才取极值, 因此位于激光束中的任一椭球在平衡时必有两个主轴分别在电场方向和光轴方向上。

三个不同主轴之一位于电场方向的势能为

$$W_x = -\frac{1}{2} \frac{V}{4\pi} \frac{m^2 - 1}{1 + (m^2 - 1)L_x} E_0^2 \quad (13)$$

由(13)不难看出 L_x 越小则 W_x 越低, 由能量最低原理, 椭球只有最长轴位于电场方向(垂直于光轴)才是稳定平衡的位置, 也就是说在单光束势阱中椭球状粒子总是长轴垂直于光轴且与电场方向平行。这一结论与文献[2]中的实验结果完全相同。对于长旋转椭球, 对称轴垂直于光束, 对于扁旋转椭球, 对称轴则平行于光束, 若入射光为非偏振光, 则椭球之长也一定垂直于光束轴。

3.2 椭球粒子在势阱中的稳定性

大多数俘获对象都是旋转对称椭球, 为简便起见我们也只讨论旋转椭球的情形, 且假定椭球已在势阱中处于稳定状态。

3.2.1 偏振光入射

前面分析知, 稳定时椭球的长轴与电场平行, 电场在 X 方向, 其所受散射力为:

$$F_{sca} = \frac{I_0}{C} \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 |\gamma_1|^2$$

其中 γ_1 是在电场方向上的椭球极化率。

$$F_{sca} = \frac{I_0}{C} \frac{128\pi^5}{3\lambda^4} \left(\frac{V}{4\pi} \right)^2 \left| \frac{m^2 - 1}{1 + (m^2 - 1)L_x} \right|^2 = \frac{I_0}{C} \frac{8\pi^3 V^2}{3\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{1 + (m^2 - 1)L_x} \right|^2 n_0 \quad (14)$$

同理

$$F_{grad} = \frac{1}{2} \gamma_1 \nabla E^2 = \frac{n_0^2 V}{8\pi} \left(\frac{m^2 - 1}{1 + (m^2 - 1)L_x} \right) \nabla E_0^2 \quad (15)$$

$$R = \frac{F_{grad}}{F_{sca}} = \frac{3\sqrt{3}}{16\pi^4} \frac{n_0^2}{\left(\frac{m^2 - 1}{1 + (m^2 - 1)L_x} \right)^2} \frac{\lambda^5}{V\omega_0^2} \quad (16)$$

各种特殊椭球对应的 L_i 值见表 1 [4]

表 1

形状	轴间关系	L_1	L_2	L_3
长椭球	$a > b, b = c$	$\frac{1 - e^2}{e^2} \left\{ \frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right\}$	$\frac{1}{2}(1 - L_1)$	$\frac{1}{2}(1 - L_1)$
扁椭球	$a < b, b = c$	$\frac{1 + f^2}{f^2} \left\{ 1 - \frac{1}{f} \operatorname{tg}^{-1} f \right\}$	$\frac{1}{2}(1 - L_1)$	$\frac{1}{2}(1 - L_1)$
片状体	$b = c, b \gg a$	1	0	0
圆柱体	$b = c, a \gg c$	0	1/2	1/2

e 为偏心率, $e^2 = -f^2$

a 长椭球和圆柱体

长椭球的 $L_x < \frac{L_1 + L_2 + L_3}{3} = \frac{1}{3}$ 故此同体积的无吸收球状粒子难以俘获, 若在其他参

数给定的条件下,在不考虑吸收时用波长较长的光波有利于俘获. 对于柱状粒子 $L_x = 0$,若给定 $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, $\omega_c = 0.2 \mu\text{m}$, $m_1 = 1.2$, $n_0 = 1.33$ 可稳定俘获的粒子体积为

$$V \leq (101 \text{ \AA})^3$$

b 扁椭球和片状体.

对扁椭球和长椭球情形相差不大, $L_x < \frac{1}{3}$ 对于片状体 $L_x = 0$ 只不过是前者对称轴在电场方向而后者在光轴方向. 与文献[2]中的实验结果比较,发现实验与理论的差别很大,与球状粒子相同,原因有两个:其一是实验中有些粒子并非完全的 Rayleigh 粒子,不适用于这里的公式,更重要的原因可能是 Rayleigh 粒子吸收比散射的作用大得多,

3.3 吸收对俘获椭球粒子的影响

仍假设偏振光入射,与(6)相比易得到

$$\frac{1}{R'} = \frac{1}{R} + \frac{4\sqrt{3}\pi^2\omega_c^2}{3n_0^2\lambda^2} \frac{\text{Im}\left(\frac{m^2-1}{1+(m^2-1)L_x}\right)}{\left|\frac{m^2-1}{1+(m^2-1)L_x}\right|} \quad (17)$$

若要稳定俘获长椭球至少应满足

$$\frac{4\sqrt{3}\pi^2\omega_c^2}{3n_0^2\lambda^2} \frac{\text{Im}\left(\frac{m^2-1}{1+(m^2-1)L_x}\right)}{\left|\frac{m^2-1}{1+(m^2-1)L_x}\right|} \leq \frac{1}{3} \quad (18)$$

对柱状粒子和片状粒子

$$\frac{4\sqrt{3}\pi^2\omega_c^2}{3n_0^2\lambda^2} \frac{2m_1m_2}{|m_1^2-1|} \leq \frac{1}{3} \quad (19)$$

$$m_2 \leq \frac{\sqrt{3}n_0^2\lambda^2}{4\pi^2\omega_c^2} \frac{|m^2-1|}{6m_1}$$

因而吸收的影响与球状相差不大. 对于扁球的情形也基本相同. 若入射光是非偏振光:

$$F_{\text{scat}} = \frac{1}{2} \frac{n_0^2 V}{8\pi} \left\{ \frac{m^2-1}{1+(m^2-1)L_x} + \frac{m^2-1}{1+(m^2-1)L_y} \right\} \nabla E_0^2 \quad (20)$$

$$F_{\text{abs}} = \frac{1}{2} \frac{I_0}{C} \frac{6\pi V}{\lambda} \left\{ \text{Im}\left(\frac{m^2-1}{1+(m^2-1)L_x}\right) + \text{Im}\left(\frac{m^2-1}{1+(m^2-1)L_y}\right) n_0 \right\} \quad (21)$$

稳定俘获至少应满足

$$\frac{F_{\text{abs}}}{F_{\text{scat}}} = \frac{4\sqrt{3}\pi^2\omega_c^2}{3n_0^2\lambda^2} \frac{\text{Im}\left\{\frac{m^2-1}{1+(m^2-1)L_x} + \frac{m^2-1}{1+(m^2-1)L_y}\right\}}{\left|\frac{m^2-1}{1+(m^2-1)L_x}\right| + \left|\frac{m^2-1}{1+(m^2-1)L_y}\right|} \leq \frac{1}{3} \quad (22)$$

对柱状粒子: $L_x = 0, L_y = \frac{1}{2}$

$$\frac{4\sqrt{3}\pi^2\omega_c^2}{3n_0^2\lambda^2} \frac{2m_1m_2}{(m_1^2-1)(m_1^2+3)} \leq \frac{1}{3} \quad (23)$$

对片状粒子: $L_x = L_y = 0$

同理得

$$\frac{4\sqrt{3}\pi^2\omega_c^2}{3n_0^2\lambda^2} \frac{2m_1m_2}{|m_1^2-1|} \leq \frac{1}{3} \quad (24)$$

比较(23)、(24)不难看出片状粒子比柱状粒子更易于俘获,但目前未能见到关于后者的实验报道:

参 考 文 献

[1] Ashkin A *et al.*, *Opt. Lett.*, **11**(1986), 288

[2] Ashkin A, Dziedzic J M, *Science*, **235**(1987), 1517

[3] Bayvel L P, Jones A R, *Electromagnetic Scattering and Its Applications*, Applied Science, London, 1981: 47.

[4] Kerker M, *The Scattering of Light*, Academic Press, New York, 1969

[5] 韩正甫, 郭光灿, 中国激光, 待发表

The Rayleigh Particles in Single Laser Trapping

Han Zhenfu Guo Guangcan

(Department of Physics)

Abstract

The formulas of the force applied by a strongly focused TEM₀₀ Gaussian laser beam on spheres and spheroids are derived from Rayleigh theory. The importance of absorption to trapping Rayleigh spheres, spheroids, circular cylinder and flat circular disc was pointed out. The orientation of the non-sphere particles in the polarized and non-polarized laser beams was also discussed.

Key words: Laser trapping, Rayleigh scattering, optical pressure

摘要: 本文从瑞利理论出发, 推导出强聚焦 TEM₀₀ 高斯激光束对球、球扁体、圆柱体和圆片状粒子施加的力。指出吸收对俘获瑞利球、球扁体、圆柱体和圆片状粒子的重要性。讨论了非球形粒子在极化及非极化激光束中的取向问题。

Dressed 原子与多模弱压缩光场的 单光子相互作用

吴 强

郭光灿

王延帮

(基础物理中心)

(物理系)

摘 要

采用 dressed 原子的方法, 处理了 dressed 原子与多模压缩光场之间的单光子相互作用。计算了各 dressed 原子本征态之间的跃迁速率, 并讨论了在稳定时, 弱光场的存在对共振荧光的影响以及 dressed 原子对弱光场的吸收和辐射。

关键词: Dressed 原子, 压缩光场, 量子光学

中图分类号: O431

1 引言

自从 dressed 原子方法被成功地用来处理两能级单原子与强光场的相互作用问题以来^[1], 这种方法已经成为量子光学领域中解决光场与原子相互作用的有效方法。最近我们曾将这种方法推广到多能级原子与单模场的相互作用问题上^[2-5], 构造了多光子泵浦过程的 Dressed 原子态, 并用之求出了 k 光子 Jagne-Cummings 模型的精确解^[6]。近来 dressed 原子方法又被用来解决热库存在条件的多原子集体辐射的共振动荧光^[7]。但是, 有关强光场泵浦下的单原子与多模弱光场之间的相互作用问题研究得甚少。本文将采用 dressed 原子的方法来研究 dressed 原子与多模压缩光场之间的单光子相互作用, 并讨论在稳定时弱光场的存在对共振荧光的影响以及 dressed 原子对弱光场的吸收和辐射。

2 跃迁速率

我们首先研究在 dressed 原子与多模压缩光场的单光子相互作用时, 各 dressed 原子本征态之间的跃迁速率。这时整个系统的哈密顿量为

$$\begin{aligned}
 (2) H &= \hbar\omega a^+ a + \hbar\omega_0 s_z + \hbar g(a^+ s^- + a s^+) + \sum_k \hbar g_k(a_k s^+ + a_k^+ s^-) \\
 &= H_0 + \sum_k \hbar g_k(a_k s^+ + a_k^+ s^-) = H_0 + V
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

式中 a^+, a 为强光场的产生、湮灭算符, a_k^+, a_k 为多模弱压缩光场的产生、湮灭算符, s_z, s^\pm 为描述单原子的粒子数反转、上升、下降算符, g, g_k 分表表征原子与强光场和弱光场的耦合系数.

为了在 dressed 原子本征态构成的表象中求解, 我们把 dressed 原子本征态记为 (i, n) , ($i = 1, 2$)

$$H_0 |i, n\rangle = E_i^0 |i, n\rangle, \quad (n = 0, 1, 2, \dots, \infty)$$

其中 $E_i^0 = \hbar \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \omega \pm \frac{1}{2} \sqrt{\delta^2 + \omega_1^2} \right]$, $\delta = \omega_0 - \omega$, $\omega_1 = 2g \sqrt{n+1}$

二能级之间的间隔为 $\hbar\omega_{12} = \hbar \sqrt{\delta^2 + \omega_1^2}$.

中其

(3) dressed 原子的本征态也可以展开为裸原子态的迭加

$$\begin{aligned}
 |1, n\rangle &= \cos\phi |e, n\rangle + \sin\phi |g, n+1\rangle \\
 |2, n\rangle &= -\sin\phi |e, n\rangle + \cos\phi |g, n+1\rangle
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

其中 $|e, n\rangle = |e\rangle |n\rangle$, $|g, n+1\rangle = |g\rangle |n+1\rangle$

$s_z |e\rangle = \frac{1}{2} |e\rangle$, $s_z |g\rangle = -\frac{1}{2} |g\rangle$; $a^+ a |e\rangle = n |e\rangle$, $a^+ a |g\rangle = (n+1) |g\rangle$

$$\tan 2\phi = \omega_1 / \delta$$

当强光场满足 $\langle a^+ a \rangle = N \gg \Delta n \gg 1$ 时(即准经典近似), (2) 中的展开系数及 dressed 原子本征态的能级图均与 n 无关(见图 1). 由能级图可知, dressed 原子本征态之间的跃迁将产生三条光谱线 ($\omega_1 = \omega - \omega_{12}$, $\omega_2 = \omega$, $\omega_3 = \omega + \omega_{12}$). 下面我们把 V 作为微扰项来计算 dressed 原子本征态之间的跃迁速率.

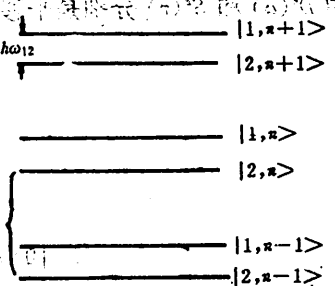


图 1

利用公式^[3],

$$\begin{aligned}
 |C_A^{(1)}(f, t | i, t_0)|^2 &= \frac{1}{\hbar^2} \times \text{Tr}_B \left\{ \int_0^t dt_1 e^{i\omega_1 t_1} U_B^{\dagger+}(t_1) \langle A' | V_{AB} | A' \rangle U_B^{\dagger-}(t_1) (\rho_B(t_0)) \right. \\
 &\quad \times \left. \int_0^t dt_2 e^{-i\omega_2 t_2} U_B^{\dagger+}(t_2) \langle A' | V_{AB} | A' \rangle U_B^{\dagger-}(t_2) \right\}
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

我们可以求解由 $|2, n\rangle$ 到 $|1, n-1\rangle$ 的跃迁几率(记为 Γ_{12}^b).

$$\begin{aligned}
 (4) \quad \Gamma_{12}^b &\equiv |C(1, n-1; t | 2, n; 0)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \\
 &\times \text{Tr}_k \left\{ \int_0^t T dt_1 e^{i\omega_1 t_1} U_k^{\dagger+}(t_1) \langle 1, n-1 | V | 2, n \rangle U_k^{\dagger-}(t_1) \rho_k(0) \right. \\
 &\quad \times \left. \int_0^t dt_2 e^{-i\omega_2 t_2} U_k^{\dagger+}(t_2) \langle 2, n | V | 1, n-1 \rangle U_k^{\dagger-}(t_2) \right\}
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

其中 $\hbar\omega_1 = (E_1^{-1} - E_2) = -(\omega - \omega_{12})$, $U_k^{\dagger\pm}(t) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \sum_k \hbar\omega_k a_k^{\dagger\pm} a_k t \right]$, $\rho_k(0)$ 为频率为 ω_k 的弱光场在初始时刻的约化密度算符. 由简单计算可得,

将式(4)中的 $U_k^{\dagger\pm}(t) \langle 2, n | \sum_k \hbar g_k (a_k s^+ + a_k^+ s^-) | 1, n-1 \rangle U_k^{\dagger\pm}(t)$ 展开, 可得

$$\dot{\rho}_{1, n-1} = -\sin^2 \phi \sum_k g_k a_k e^{-i\omega_k t} \rho_{2, n} + \dots = \Lambda(5)$$

(4)

由式(4)可得跃迁速率 $\Gamma_{1, n-1}^{2, n}(t) = \langle 1, n-1 | \dot{\rho}_{1, n-1} | 2, n \rangle U_0^+(t)$

$$= -\sin^2 \phi \sum_k g_k a_k^+ e^{i\omega_k t} \rho_{2, n} + \dots \quad (6)$$

运算中用到公式(2). 把(5)、(6)代入(4)则有

$$\Gamma_{1, n-1}^{2, n} = \sin^4 \phi \sum_k g_k g_k \left[\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{i(\omega_1(t_1-t_2) + (\omega_2 t_1 - \omega_1 t_2))} \right. \\ \left. \times \text{Tr}_1 a_k a_k^+ \rho_k(0) \right] \quad (7)$$

其中

$$\text{Tr}_1 a_k a_k^+ \rho_k(0) = \langle a_k a_k^+ \rangle_0 = (\bar{n}_k + 1) \delta_{k, \omega} \quad (8)$$

$\bar{n}_k = \langle a_k^+ a_k \rangle_0$ 为初始时刻 ω_k 模弱光场的平均光子数. 假设初始弱光场为压缩光场, 并记为 $|a, \tau\rangle_k$

$$|a, \tau\rangle_k = D^k(a) S^k(\tau) |0\rangle_k$$

其中 $D^k(a)$ 和 $S^k(\tau)$ 分别是平移算符和压缩算符(假定压缩角为零).

$$D^k(a) \equiv \prod_i \exp(a_i a_i^+ - a_i^2 a_i) \quad (9)$$

$$S^k(\tau) \equiv \prod_i \exp\left[\frac{1}{2} r_i (a_i^+{}^2 - a_i^2)\right]$$

$$|0\rangle_k \equiv \text{真空态光场}, \quad a_k = |a_k| e^{i\theta_k}$$

不难求出

$$\bar{n}_k = \text{sh}^2 r_k + |a_k|^2$$

将(8)、(9)代入(7)积分后得

$$\Gamma_{1, n-1}^{2, n} = \sin^4 \phi \sum_k g_k^2 (\text{sh}^2 r_k + |a_k|^2 + 1) \frac{4 \sin^2 \frac{1}{2} (\omega_1 + \omega_2) t}{(\omega_1 + \omega_2)^2} \quad (10)$$

由 $|2, n\rangle$ 到 $|1, n-1\rangle$ 的跃迁速率的稳定解记为 $\Gamma_{1, n-1}^{2, n}$, 并定义为

$$\Gamma_{1, n-1}^{2, n} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \Gamma_{1, n-1}^{2, n}(t) \quad (11)$$

将(10)代入(11)式, 则有

$$\Gamma_{1, n-1}^{2, n} = \sin^4 \phi \sum_k g_k^2 (\text{sh}^2 r_k + |a_k|^2 + 1) \delta(\omega_1 + \omega_2) \quad (12)$$

设多模弱光场为连续谱, 将对 k 求和改为积分得到

$$\Gamma_{1, n-1}^{2, n} = \sin^4 \phi \int_0^\infty \rho(\omega_k) d\omega_k g_k^2 (\text{sh}^2 r_k + |a_k|^2 + 1) \delta(\omega_1 + \omega_2) \\ = \sin^4 \phi g_{\omega_1}^2 \rho(\omega_1) (\text{sh}^2 r_1 + |a_1|^2 + 1) \quad (13)$$

用类似的步骤, 我们可以求解其余的跃迁速率的稳定解 $\Gamma_{1, n}^{2, n+1}, \Gamma_{1, n-1}^{2, n}, \Gamma_{1, n-2}^{2, n}, \Gamma_{1, n-3}^{2, n}, \Gamma_{1, n-4}^{2, n}, \Gamma_{1, n-5}^{2, n}$ 分别代表不同的 dressed 态之间的跃迁(见图 2, 图 3). 结果为

$$(71) \quad \Gamma_{\bar{1}} = g_3^2 \rho(\omega_3) \cos^4 \phi (\text{sh}^2 r_3 + |a_3|^2 + 1)$$

$$(81) \quad \Gamma_{\bar{1}} = g_2^2 \rho(\omega_2) \sin^2 \phi \cos^2 \phi (\text{sh}^2 r_2 + |a_2|^2 + 1) = \Gamma_{\bar{2}}$$

$$(91) \quad \Gamma_{\bar{2}} = g_1^2 \rho(\omega_1) \sin^4 \phi (\text{sh}^2 r_1 + |a_1|^2)$$

$$\Gamma_{\bar{1}} = g_3^2 \rho(\omega_3) \cos^4 \phi (\text{sh}^2 r_3 + |a_3|^2)$$

$$\Gamma_{\bar{1}} = g_2^2 \rho(\omega_2) \sin^2 \phi \cos^2 \phi (\text{sh}^2 r_2 + |a_2|^2) = \Gamma_{\bar{2}} \quad (14)$$

在以上计算的各个跃迁速率中,向下的跃迁包含了 dressed 原子自发辐射和受激辐射两种机制,向上的跃迁引起对弱光场光子的吸收。各种跃迁速率不但与 dressed 原子的性质有关,还由弱光场的平均光子数决定。

3 dressed 原子的约化粒子数及裸原子激发态粒子数的稳定解

我们定义 S 为 dressed 原子的约化密度算符,在 $\omega_{12} \gg \Gamma$ 的条件下,采取久期近似可写出简化的 dressed 原子的约化密度算符的主方程^[7]。在这里我们只写出 S 在 dressed 表象中的对角元,即 dressed 原子能级的粒子数的运动方程。假设

$$\pi_{i,n} = \langle i, n | S | i, n \rangle, (i = 1, 2)$$

$\pi_{i,n}$ 称为 dressed 原子处于 $|i, n\rangle$ 态的粒子数。由主方程我们可以写出 $\pi_{2,n}$ 的运动方程 $\dot{\pi}_{2,n} = -[\Gamma_{\bar{2}} + \Gamma_{\bar{1}} + \Gamma_{\bar{2}} + \Gamma_{\bar{1}}] \pi_{2,n} + [\pi_{1,n+1} \Gamma_{\bar{1}} + \pi_{2,n+1} \Gamma_{\bar{2}} + \Gamma_{\bar{2}} \pi_{2,n-1} + \Gamma_{\bar{1}} \pi_{1,n-1}]$ (15)

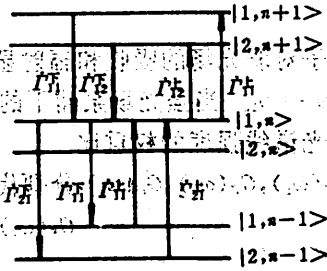
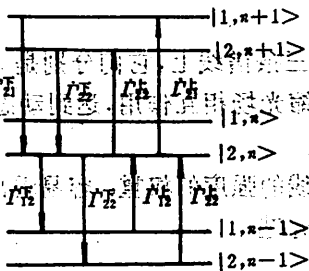


图 2 图 3

由图 2 我们可以清楚地看出(15)式的物理意义。(其中第一项为离开 $|2, n\rangle$ 的跃迁,引起 $\pi_{2,n}$ 的减少;第二项表示指向 $|2, n\rangle$ 的跃迁使 $\pi_{2,n}$ 增加。所以 $\pi_{2,n}$ 的变化应为二项之差。由于久期近似,跃迁只发生在相邻 dressed 原子本征态组之间。

在强光场满足准经典近似时,可作周期性近似^[9],即

$$P_0(n) \approx P_0(n+1); \pi_{i,n+1} \approx \pi_{i,n} = P_0(n) \pi_i \quad (16)$$

这里 $P_0(n)$ 为强光场初始时刻处于 Fock 态 $|n\rangle$ 的几率, π_i 为 dressed 原子的约化粒子数。将(16)代入(15),则有

$$\dot{\pi}_2 = -(\Gamma_{12}^{\bar{}} + \Gamma_{21}^{\bar{}})\pi_2 + (\Gamma_{21}^{\bar{}} + \Gamma_{12}^{\bar{}})\pi_1 \quad (17)$$

同样可写出

$$\dot{\pi}_1 = -(\Gamma_{21}^{\bar{}} + \Gamma_{12}^{\bar{}})\pi_1 + (\Gamma_{12}^{\bar{}} + \Gamma_{21}^{\bar{}})\pi_2 \quad (18)$$

图 3 描述了(18)式各项跃迁的情况. 令 $\dot{\pi}_1 = \dot{\pi}_2 = 0$, 得到 π_1, π_2 稳定解的方程

$$\begin{cases} \pi_1 + \pi_2 = 1 \\ (\Gamma_{21}^{\bar{}} + \Gamma_{12}^{\bar{}})\pi_1 = (\Gamma_{12}^{\bar{}} + \Gamma_{21}^{\bar{}})\pi_2 \end{cases} \quad (19)$$

由上式可解出

$$\pi_1 = \frac{(\Gamma_{12}^{\bar{}} + \Gamma_{21}^{\bar{}})}{(\Gamma_{21}^{\bar{}} + \Gamma_{12}^{\bar{}}) + (\Gamma_{12}^{\bar{}} + \Gamma_{21}^{\bar{}})} \quad (20)$$

$$\pi_2 = \frac{(\Gamma_{21}^{\bar{}} + \Gamma_{12}^{\bar{}})}{(\Gamma_{21}^{\bar{}} + \Gamma_{12}^{\bar{}}) + (\Gamma_{12}^{\bar{}} + \Gamma_{21}^{\bar{}})}$$

设 π_e 表示裸原子激发态粒子数, 显然有

$$\pi_e = \sum_n \langle e, n | S | n, e \rangle = (\cos^2 \phi \pi_1 + \sin^2 \phi \pi_2) \sum_n \rho_0(n) = \cos^2 \phi \pi_1 + \sin^2 \phi \pi_2$$

将(20)与(13)、(14)式代入上式, 可得到

$$\pi_e = \frac{g_{\omega_1}^2 \rho(\omega_1) \sin^4 \phi (\text{sh}^2 r_1 + |\alpha_1|^2 + \cos^2 \phi) + g_{\omega_3}^2 \rho(\omega_3) \cos^4 \phi (\text{sh}^2 r_3 + |\alpha_3|^2 + \sin^2 \phi)}{g_{\omega_1}^2 \rho(\omega_1) \sin^4 \phi (2\text{sh}^2 r_1 + 2|\alpha_1|^2 + 1) + g_{\omega_3}^2 \rho(\omega_3) \cos^4 \phi (2\text{sh}^2 r_3 + 2|\alpha_3|^2 + 1)} \quad (21)$$

经简单计算容易看出, 当 $g_{\omega_1}^2 \rho(\omega_1) \sin^4 \phi > g_{\omega_3}^2 \rho(\omega_3) \cos^4 \phi, \cos 2\phi > 0$ 或 $\cos 2\phi > 0, g_{\omega_1}^2 \rho(\omega_1) \sin^4 \phi < g_{\omega_3}^2 \rho(\omega_3) \cos^4 \phi$ 时, $\pi_e > \frac{1}{2}$, 裸原子处于稳定的粒子数反转. 可见, 稳定的粒子数反转与弱光场平均光子数无关.

4 Dressed 原子的辐射与吸收

dressed 原子对弱光场的吸收和辐射显然只发生在三条谱线上, 它们分别是 $\omega_1 = \omega - \omega_{12}$, $\omega_2 = \omega, \omega_3 = \omega + \omega_{12}$. 当强光场泵浦下的单原子与压缩光场相互作用, 达到动态平稳后, 我们可以求出三条光谱线强度的权重比.

我们用 $G_r(\omega_1), G_r(\omega_2), G_r(\omega_3)$ 分别代表三条光谱线的强度的权重. 容易看出,

$$G_r(\omega_1) = \pi_2 \Gamma_{12}^{\bar{}} - \pi_1 \Gamma_{21}^{\bar{}}$$

$$G_r(\omega_2) = \pi_1 \Gamma_{11}^{\bar{}} - \pi_1 \Gamma_{11}^{\bar{}} + \pi_2 \Gamma_{22}^{\bar{}} - \pi_2 \Gamma_{22}^{\bar{}} \quad (22)$$

$$G_r(\omega_3) = \pi_1 \Gamma_{21}^{\bar{}} - \pi_2 \Gamma_{12}^{\bar{}}$$

(22) 式的物理意义是很明显的. 例如(22) 第一式右边的第一项表示频率为 ω_1 的光子的辐射正比于从 $|2, n+1\rangle \rightarrow |1, n\rangle$ 跃迁的 dressed 原子的粒子数, 而它的吸收正比于从 $|1, n\rangle \rightarrow |2, n+1\rangle$ 的粒子数. 将(13)、(14)和(20)代入(22)得到

$$G_r(\omega_1) = \frac{g_{\omega_1}^2 g_{\omega_3}^2 \rho(\omega_1) \rho(\omega_3) \cos^4 \phi \sin^4 \phi (\text{sh}^2 r_1 + \text{sh}^2 r_3 + |\alpha_1|^2 + |\alpha_3|^2 + 1)}{g_{\omega_1}^2 \rho(\omega_1) \sin^4 \phi (2\text{sh}^2 r_1 + 2|\alpha_1|^2 + 1) + g_{\omega_3}^2 \rho(\omega_3) \cos^4 \phi (2\text{sh}^2 r_3 + 2|\alpha_3|^2 + 1)}$$

$$G_r(\omega_2) = g_2^2 \rho(\omega_2) \sin^2 \phi \cos^2 \phi$$

The One-photon interaction Hamiltonian is

$$G_r(\omega_2) = G_r(\omega_1) \quad (23)$$

由(23)式可以得出以下几个结论:

第一,当 dressed 原子与弱光场相互作用时,dressed 原子将通过自发辐射,受激辐射机制发射弱光子,同时也会吸收弱光场光子,但发射总是大于吸收.

第二,频率为 ω_2 的光谱线强度单纯由自发辐射所决定,受激辐射和吸收互相抵消,而两条边带光谱线强度是对称的.

第三,两条边带光谱线的强度与压缩光场的平均光子数有关.当 $\bar{n}_1 = \bar{n}_3$ 时,情况与无弱光场存在时的共振荧光情况相同;当 $\bar{n}_1 \neq \bar{n}_3$ 时,边带强度发生变化.

另外,如果 dressed 原子与压缩光场不是单光子相互作用,而是双光子或多光子作用,则光谱线的强度不仅取决于压缩光场平均光子数,还将取决于压缩光场的其它参量.我们将在另一篇文章中阐述这个问题.

参 考 文 献

- [1] Cohen-Tannoudji C, and Reynaud S, *J. Phys. B*, **10**(1977), No. 3, 345.
- [2] 罗耕贤、郭光灿,量子电子学, **4**(1987), 285.
- [3] 罗耕贤、郭光灿,中国科学技术大学学报, **17**(1987), 38.
- [4] 罗耕贤、郭光灿,光学学报, **8**(1988), 494.
- [5] 罗耕贤、郭光灿,物理学报, **37**(1988), 1956.
- [6] 罗耕贤、郭光灿,科学通报, **33**(1988), 1297.
- [7] Le Hong Lan *et al.*, *Physica A*, **158**(1989), 656.
- [8] W. H. 路易塞尔著,陈水、于照令译,辐射的量子统计性质,科学出版社,北京,1982: 100.
- [9] Cohen-Tannoudji C and Rrynand S, *Multiphoton Processes*, (ed. by J. H. Eberly *et al.*), John Wiley & Sons, Lnc. 1978: 103-118.

The One-photon Interaction Between the Dressed Atom and Weak Multi-mode Squeezed Light Fields

摘 要 本文研究了 dressed 原子 (DA) 与弱多模压缩光场 (SLF) 的相互作用。

首先计算了不同 dressed 原子本征态之间的跃迁速率，然后讨论了弱光场对共振荧光的影响。最后考虑了 dressed 原子的辐射和吸收光子的过程。

Wu Qiang

Gu Guangcan

Wang Yanfang

(Centre For Fundamental Physics)

(Department Of Physics)

Abstract

With the dressed atom method, a study is made of one-photon interaction between the dressed atom and multi-mode squeezed light field. First the rate of transition is calculated between different dressed atom eigenstates and, then, the effects are discussed of the existence of weak light field on the resonance fluorescence of one-photon interaction. Finally, the radiation and absorption of the photons of weak light field by the dressed atom are considered.

Key words: quantum optics, dressed atom, squeezed light field

- [1] ...
- [2] ...
- [3] ...
- [4] ...
- [5] ...
- [6] ...
- [7] ...
- [8] ...
- [9] ...
- [10] ...
- [11] ...
- [12] ...
- [13] ...
- [14] ...
- [15] ...
- [16] ...
- [17] ...
- [18] ...
- [19] ...
- [20] ...
- [21] ...
- [22] ...
- [23] ...
- [24] ...
- [25] ...
- [26] ...
- [27] ...
- [28] ...
- [29] ...
- [30] ...
- [31] ...
- [32] ...
- [33] ...
- [34] ...
- [35] ...
- [36] ...
- [37] ...
- [38] ...
- [39] ...
- [40] ...
- [41] ...
- [42] ...
- [43] ...
- [44] ...
- [45] ...
- [46] ...
- [47] ...
- [48] ...
- [49] ...
- [50] ...
- [51] ...
- [52] ...
- [53] ...
- [54] ...
- [55] ...
- [56] ...
- [57] ...
- [58] ...
- [59] ...
- [60] ...
- [61] ...
- [62] ...
- [63] ...
- [64] ...
- [65] ...
- [66] ...
- [67] ...
- [68] ...
- [69] ...
- [70] ...
- [71] ...
- [72] ...
- [73] ...
- [74] ...
- [75] ...
- [76] ...
- [77] ...
- [78] ...
- [79] ...
- [80] ...

流动注射分析系统中的准数及其物理意义

曹振景 文平 张懋森 温路新

摘要 本文首次将准数概念引入流动注射分析领域中,利用因次分析方法推导出四个具有明确物理意义的无因次数群——准数,并且对这些准数的物理意义作了简要说明。

关键词: 流动注射分析,分散度,准数。

中图分类号: O657

流动注射分析(Flow Injection Analysis 简称 FIA)是七十年代中期发展起来的一种新型分析技术。它具有重现性好,分析速度快,自动化程度高等特点。适合批样微量分析和工业在线分析。流动注射分析技术是一种前景广阔的现代分析技术^[1]。

流动注射分析系统中的分散度(D)是 FIA 领域中的重要概念之一,它是指产生检测信号的液流组分在扩散过程发生前和发生后的浓度比值。其大小直接影响分析结果的灵敏度。在不同的分析项目中往往需要选择不同的分散度,因此,确定 FIA 系统的分散度就显得格外重要。另外,由于分散度的影响因素复杂,因此,选择适合某一分析项目的样品分散度需要大量的实验工作。为了简化实验操作,人们已经将单因素试验法和正交试验法引入了与 FIA 系统分散度相关的条件优选中^[2]。因次分析方法是在众多影响因素的条件优选中简化实验的一种有效方法。此方法在化学工程学实验条件优选中已得到了广泛的应用,在 FIA 分析条件优选中采用因次分析方法设计实验尚未见报道。本文利用因次分析方法将 FIA 系统分散度的七个主要影响因素归结为四个准数。

所谓准数是指由若干个物理量组成的具有特定物理意义的无因次数群。它是化学工程学

中的一个概念, 将其引入流动注射分析领域中, 不仅可以使分散度的众多影响因素具有更加明确的物理意义, 而且可以大大减少流动注射分析条件优选过程中的实验次数, 对流动注射分析的理论 and 实验研究均有重要意义.

流动注射分析系统的分散度主要受以下七个因素的影响^[2]:

- (1) 载流粘度 μ ($\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$), (2) 反应管道长度 l (m), (3) 进样体积 V_s (m^3),
- (4) 混合室体积 V_m (m^3), (5) 反应管道内径 d (m), (6) 载流平均流速 u (ms^{-1}); (7) 载流密度 ρ (kgm^{-3})

将影响 FIA 系统分散度的以上七个主要因素用物理过程的函数形式表示如下:

$$f(D, \mu, l, V_s, V_m, d, u, \rho) = 0 \quad (1)$$

因为此问题是流体力学的问题, 所以我们可以选择时间 T, 长度 L, 质量 M 作为基本因次, 其它物理量的因次均用这三个基本因次表示^[3]($[\]$ 表示该量的因次).

$$[D] = [M^0L^0T^0], \quad [\mu] = [ML^{-1}T^{-1}], \quad [l] = [L], \quad [V_s] = [L^3]$$

$$[V_m] = [L^3], \quad [d] = [L], \quad [u] = [LT^{-1}], \quad [\rho] = [ML^{-3}]$$

在这八个变量中, d, u, ρ 这三个变量之间不能组成无因次数群, 即它们是独言变量. 所以, 我们可以选择这三个变量作为初始变量, 然后, 使其它变量无因次化.

下面以 μ 的无因次化为例进行说明.

$$\text{令: } \frac{\mu}{d^2 \cdot u^2 \cdot \rho} = [T^0L^0M^0] \quad (2)$$

将各变量的因次代入上式得

$$\frac{[M \cdot L^{-1} \cdot T^{-1}]}{[L^2 \cdot L^{-1} \cdot T^{-2} \cdot M^2 \cdot L^3]} = [T^0L^0M^0]$$

整理, 得

$$[M^{-1} \cdot L^3 \cdot T^{-1}] = [TLM]$$

根据因次一致性原则应有

$$\begin{cases} 1 - x = 0 \\ 3z - x - y - 1 = 0 \\ y - 1 = 0 \end{cases}$$

解方程组得

$$x = 1, \quad y = 1, \quad z = 1$$

因此得到以下无因次数群

$$d \cdot u \cdot \rho$$

其倒数就是雷诺准数 Re .

同样, 令:

$$\frac{D}{d^2 \cdot u^2 \cdot \rho^2} = [T^0L^0M^0] \quad (3)$$

$$\frac{l}{d^2 \cdot u^2 \cdot \rho^2} = [T^0L^0M^0] \quad (4)$$

$$\frac{V_s}{d^3 \cdot u^3 \cdot \rho^3} = [T^0L^0M^0] \quad (5)$$

$$\frac{V_m}{d^2 \cdot u^2 \cdot \rho_z} = [T^0 L^0 M^0] \quad (6)$$

以同样方法处理, 求出

$$\begin{aligned} x_1 = 0, & \quad y_1 = 0, & \quad z_1 = 0, & \quad x_2 = 1, & \quad y_2 = 0, & \quad z_2 = 0 \\ x_3 = 3, & \quad y_3 = 0, & \quad z_3 = 0, & \quad x_4 = 3, & \quad y_4 = 0, & \quad z_4 = 0 \end{aligned}$$

因此, 可得到另外三个无因次数群

D —— 流动注射分析系统的分散度, 已有定义

l/d —— 反应器 (Reaction Tube, R_t) 准数

V_s/d —— 进样量 (Sample Volume, S_s) 准数

V_m/d —— 混合室 (Chamber Volume, C_r) 准数

以上将影响 FIA 分散度的七个主要因素归结为四个准数。在考虑分散度的影响因素时这些准数可以作为一个整体来考虑。这样, 在 FIA 分析系统条件优选时大大简化了实验。

这些准数在流动注射分析系统中具有明确的物理意义。

D 是样品的分散度, 已经有明确定义^[1]。

Re 是雷诺准数, 它表示载流流动形态对分散度的影响。

R_t 准数, 表示反应管道尺寸对分散度的影响。

S_s 准数, 表示进样体积对分散度的影响。它可以简化为 l_s/d (l_s —试样塞长度)。由此看出, 它表示试样塞长径比对样品分散度的影响。或者说, 进样体积虽然很小, 如果管内径也很小, S_s 可能较大, 这样也能保持样品低分散状态, 得到较高的分析灵敏度。

C_r 准数, 表示混合室体积对分散度的影响。对球状混合室而言, 可表示为 d_m/d (d_m —球状混合室内径)。若 $d_m = d$, 即无混合室存在时, V_m 对分散度无贡献。 V_m 越大, 其分散度越大。 $d_m < d$ 无意义。

Key words: flow injection analysis (FIA), dispersion coefficient, number.

参 考 文 献

- [1] Ruzicha J, Hansen E H, Flow Injection Analysis, John Weley & Sons. Inc., New York, 1981,
 [2] 李永生等, 流动注射分析, 北京大学出版社, 1986,
 [3] 陈敏恒等, 化工原理(上), 化学工业出版社, 1985,

The Numbers in FIA System and Their Physical Significance

Cao Zhenjing Wen Ping Zhang Maosen

(Department of Modern Chemistry)

Wen Luxin

(Liaocheng Teacher's College)

Abstract

The conception of numbers are introduced in to the FIA field and four numbers are first derived with dimensional analysis method. The definite physical significance is discussed.

Key words: flow injection analysis(FIA), dispersion coefficient, number.

原白头翁素生物活性中心的研究

朱青远, 席甲英, 刘洪雷, 伍越环, 吴恭谦, 张超
(中国科学技术大学)

吴恭谦 张超

(安徽农学院)

(微生物学)

摘 要

根据原白头翁素的结构是带 γ -亚甲基的共轭不饱和五元环内酯 (I) 设计合成了五种辅助化合物: α -当归内酯 (II), β -当归内酯 (III), α -亚甲基- γ -丁内酯 (IV), β -亚甲基- γ -丁内酯 (V), γ -亚甲基- γ -丁内酯 (VI) 以研究原白头翁素的结构与其生物活性的关系。

通过五种辅助化合物和原白头翁素的生物活性实验, 得出了原白头翁素的抗菌生物活性中心为连在五元环内酯上的亚甲基 (甲叉, methylene, CH_2) 的结论。

关键词: 抗菌活性物质, 原白头翁素, 合成生物活性中心
中图分类号: 0621.29

1 引言

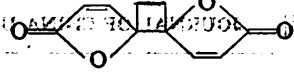
在前期工作中我们曾报道^[1]原白头翁素 (I) 对小麦赤霉病菌和水稻白叶枯病菌有很好的抑菌活性^[1], 但在室温下很不稳定, 易聚合成白头翁素 (II) 而使其活性大大降低。研究原白头翁素的结构与其生物活性的关系, 找出其抗菌活性的有效结构——生物活性中心, 将为模

1990 年 7 月 2 日收到。
* 国家自然科学基金资助课题。

拟合成高效、安全、具有一定稳定性的新型农药提供结构依据



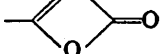
(I)
(Protoanemonin)



(I)
(anemonin)

2 辅助化合物的设计

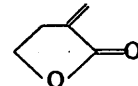
原白头翁素 (I) 的结构是连有亚甲基的五元环不饱和内酯, 我们在设计辅助化合物时, 保留了五元环内酯的基本结构, 研究环外双键(亚甲基)、环内双键和共轭性质对原白头翁素抗菌活性的影响, 并与原白头翁素相比较, 从而确定其生物活性中心. 设计合成的化合物为 (II-VII)



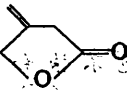
(II) α-当归内酯
(α-angelolactone)



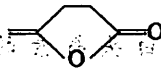
(IV) β-当归内酯
(β-angelolactone)



(V) α-亚甲基-γ-丁内酯
(α-methylene-γ-butyrolactone)



(VI) β-亚甲基-γ-丁内酯
(β-methylene-γ-butyrolactone)



(VII) γ-亚甲基-γ-丁内酯
(γ-methylene-γ-butyrolactone)

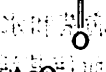
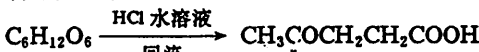
化合物 (II、IV) 是具有环内双键的共轭体系, 化合物 (V、VI) 是具有环外双键的共轭体系, 化合物 (VII) 是具有环外双键的非共轭体系

3 实验方法和结果

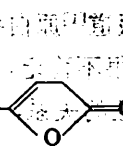
熔点测定用毛细管法. 红外光谱的获得用 IR440 型(日本岛津), 液膜法(液体样品)或溴化钾盐窗法(固体样品). 核磁共振谱在 EM360L(60MHz)核磁共振仪上测定, CCl₄ 为溶剂(除特别说明外), TMS 作内标.

3.1 α-当归内酯(II)的合成

合成路线



(VI)



(II)

1981年11月15日

中国科学技术大学化学系

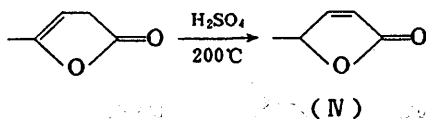
3.1.1 γ -乙酰氧基- γ -戊内酯(Ⅷ)^[2]: 10.2g 新蒸的醋酐酐和 11.6g 乙酰丙酸^[1], 在 40℃ 搅拌下, 滴入二滴浓硫酸, 搅拌 20 分钟, 冷却, 有大量白色晶体析出。抽滤, 水洗至中性, 真空干燥。乙醚重结晶得无色晶体(Ⅷ) 12.2g, 产率 77% (70%^[2]), m. p. 76-78℃ (76-77℃)。

3.1.2 α -当归内酯(Ⅲ)^[2]: 5.4g (Ⅷ) 在 160-170℃ 保持 20 分钟, 减压蒸馏得无色液体(Ⅲ) 1.8g, 产率 45%, b. p. 41-43℃/8mmHg (72-74℃/35mmHg^[2]), IR 1780cm⁻¹ (C=O), 1675cm⁻¹ (C=C). NMR_{CDCl₃} δ : 1.93(3H), δ : 1.5(2H), δ : 5.5(1H)。

在(Ⅷ)的合成中, 改进了文献[2]用碳酸氢钠中和, 再真空蒸发以除去醋酸和醋酸酐的方法, 采用操作简便的水洗来纯化产品, 克服了产物中常含无机杂质的缺点, 且产率从 70% 提高到 77%。

3.2 β -当归内酯(Ⅳ)的合成

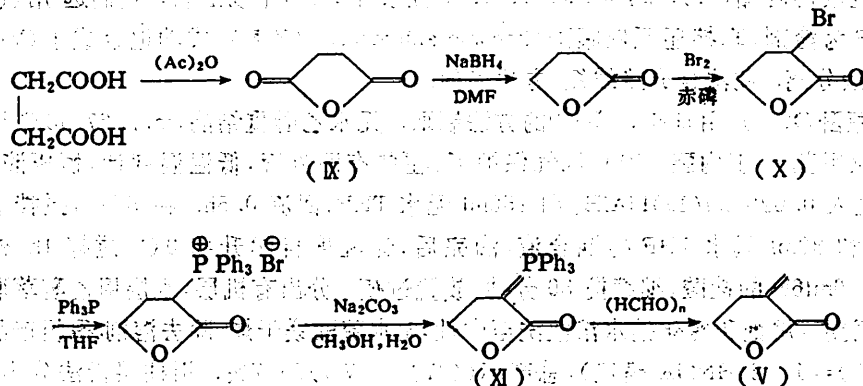
合成路线



2.7g (Ⅲ) 加一滴浓硫酸, 在 190-200℃ 保持至溶液不再沸腾为止, 减压蒸馏, 得无色液体(Ⅳ) 0.42g, 产率 16%, b. p. 77-82℃/7mmHg, IR^[8a]: 1750cm⁻¹ (C=O), 1590cm⁻¹ (C=C 弱)。

3.3 α -亚甲基- γ -丁内酯(Ⅴ)的合成

合成路线



3.3.1 丁二酸酐(Ⅸ): 0.871mol (102.5g) 丁二酸和新蒸的 1.5mol (139ml) 乙酸酐混合, 回流 15 分钟, 冰水冷却, 析出大量白色晶体。抽滤, 无水乙醚洗涤, 干燥, 得白色固体(Ⅸ) 76m. p. 118-119℃ (文献值 119℃), 产率 87.3%, IR^[8b] 1860cm⁻¹ (C=O), 1780cm⁻¹ (C=O), 1700cm⁻¹ (烯醇 C=C)。

3.3.2 α -溴代- γ -丁内酯(X)^[9]: 100ml 三颈瓶上装有回流冷凝管, 恒压滴液漏斗和气体出口(后接溴化氢吸收装置)。三颈瓶中加入 0.136mol (11.7g) γ -丁内酯(以(Ⅸ)为原料, 用 Bailef 等^[3]的方法制取)和 1.53g 红磷, 冰浴、磁搅拌下, 滴加 0.147mol (7.58ml) 溴, 恒温 70℃ 下再滴加 0.147mol (7.58ml) 溴, 滴完后升温至 80℃ 持续搅拌 3h, 冷却。向溶液里吹气, 使溴化氢和多余的溴被吹出, 大约需 1h。再升温到 80℃, 搅拌下滴入约 30ml 水。反应很剧烈, 待停止后, 加

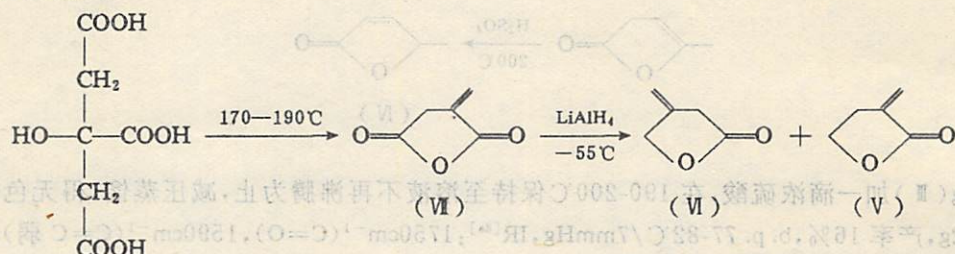
30ml 水回流 4h, 冷却. 用乙醚萃取, 无水硫酸镁干燥, 浓缩, 并减压蒸馏, 得无色液体(X) 8.39g, 产率 38% (55%^[9]). b. p. ^[9]124-126°C/11mmHg, IR^[8c]1780cm⁻¹(C=O). 进一步研究, 不详细.

3.3.3 Wittig 试剂(XI)^[10]: 在氮气保护和磁搅拌下, 28.5mmol(4.7g)(X)中滴入 28.5mmol(7.5g)三苯基磷和 20ml 无水四氢呋喃的混合液. 回流 3h, 冰水冷却. 抽滤反应生成的固体, 将固体用 100ml 30%的甲醇水溶液溶解, 过滤, 滤液用 3%碳酸钠水溶液碱化成弱碱性, 抽滤生成的沉淀, 干燥得(XI)1.32g, 产率 13.4%(30%^[10]), IR: 1640cm⁻¹(C=O).

3.3.4 α -亚甲基- γ -丁内酯(γ)^[10]: 3.4mmol(1.17g)(XI)和 7mmol(0.21g)多聚甲醛, 50ml 无水 THF, 氮气保护下回流 2.5h, 蒸去 2/3 的 THF, 加入少量石油醚(b. p. 60-90°C), 然后过一硅胶 G 短柱, 以石油醚(b. p. 60-90°C)为洗脱剂, 得淡黄色液体(γ)55mg, 产率 16.5%. IR^[12]: 1760cm⁻¹(C=O), 1660cm⁻¹(C=C).

3.4 β -亚甲基- γ -丁内酯(VI)的合成

合成路线



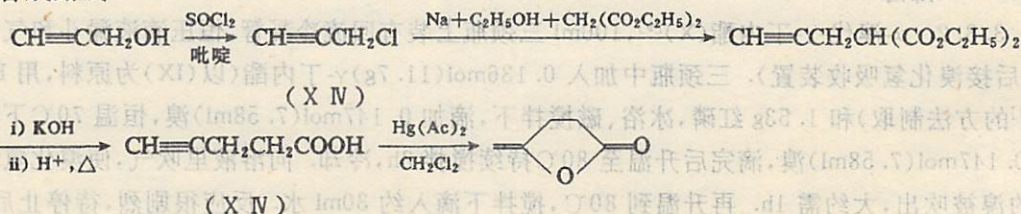
Haslouin^[4]等曾用硼氢化钠还原酸酐(X I)后, 在高温(550°C), 低压(0.01Torr)下进行逆 Diels-Alder 反应获得内酯(VI). 此逆 Diels-Alder 反应条件苛刻, 不易进行. 我们选用氢化铝锂作还原剂, THF 为溶剂, 直接还原依康酐(itaconic anhydride)(X I), 成功地合成了(VI), 最后产物用柱层析法分离. 此法合成路线短, 方法简便.

3.4.1 依康酐(X I): 用 shriver 等^[13]的方法制取. 无水乙醚重结晶, m. p. 67-68°C^[13].

3.4.2 β -亚甲基- γ -丁内酯(VI): 氮气保护下, 在装有回流管, 低温温度计, 恒压滴液漏斗的三颈瓶中, 注入 0.026mol(1g)LiAlH₄ 和 150ml 无水 THF, 回流 0.5h. 在-55°C, 搅拌下, 滴加 0.05mol(X I)和 80ml 无水 THF 的混合液, 滴完后, 让温度自然升到 0°C, 搅拌 1h, 然后在-20°C 慢慢滴加 40ml 6N 的盐酸, 继续搅 30 分钟, 放置过夜. 分出有机层, 水层用乙醚萃取三次, 合并有机层和醚层, 用饱和氯化钠水溶液洗至中性, 无水硫酸镁干燥, 除去溶剂, 得粗产品 5.0g, 其中(VI):(V)=1:2(HNMR 确定), 总产率((VI)+(V))85.7%. 用柱层析法分出(VI)1.4g. IR: 1780cm⁻¹(C=O), 1690cm⁻¹(C=C), NMR: $\delta_{3.14(2H)}$, $\delta_{4.80(2H)}$, $\delta_{5.14(2H)}$ (文献^[4]: IR: 1778cm⁻¹, 1680cm⁻¹, NMR: $\delta_{4.75(2H)}$, $\delta_{5.03(2H)}$).

3.5 γ -亚甲基- γ -丁内酯(VII)的合成

合成路线



3.5.1 3-氯丙炔(XIV): 1.1mol(31g)新蒸 SOCl_2 盛于 500ml 三颈瓶中,三颈瓶装温度计、带干燥管的回流冷凝管和恒压滴液漏斗。磁搅拌下,滴入 1mol(59ml)丙炔醇和 80ml 新蒸吡啶的混合液,滴加速度控制在反应温度 40°C 左右,滴完后继续搅拌几分钟。蒸馏,收集 100°C 以下的所有馏出物,依次用水、碳酸钠溶液及水洗一次,氯化钙干燥,蒸馏得无色液体 40.4g,产率 54.2%, b. p. $56\text{--}57^\circ\text{C}$, IR: 3250cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2100cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$)。

3.5.2 4-戊炔酸(XV)^[7]: 在装有带干燥管的顺流冷凝管和滴液漏斗的三颈瓶中加入 180ml 绝对乙醇,磁搅拌下加入小颗粒的 0.3mol(6.9g)钠,待钠全部溶解且反应液冷却后,加入 0.3mol(48g)新蒸的丙二酸二乙酯,然后滴加 0.326mol(24.3g)丙炔氯,滴完回流 2.5h。蒸出大部分乙醇,冷却。用冰溶解反应析出的盐,分出有机层,水层用乙醚萃取三次,无水硫酸钠干燥。浓缩,减压蒸馏得无色液体(XV) 44.1g,产率 74.2%(50%^[7]), b. p. $114\text{--}116^\circ\text{C}/12\text{mmHg}$ ($129^\circ\text{C}/22\text{mmHg}$ ^[7]), IR: 3250cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2950cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$), 1720cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 2100cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$ 弱)。

参照文献^[7]的方法处理(XV)得(XVI)。 b. p. $94\text{--}96^\circ\text{C}/15\text{mmHg}$ ($110^\circ\text{C}/20\text{mmHg}$ ^[7]), m. p. $55\text{--}56^\circ\text{C}$ (57°C ^[7])。

3.5.3 α -亚甲基- γ -丁内酯(VII)^[14]: 2.26g(XVI), 130ml 二氯甲烷和 0.33g 醋酸汞混合,在 $25\text{--}27^\circ\text{C}$ 搅搅 27h。溶液由原来的浑浊变澄清,用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤,分出有机层,氯化钙干燥,除去溶剂。用 40% 乙醚和石油醚($60\text{--}90^\circ\text{C}$)在硅胶 G 柱上分离,以除去醋酸汞。得无色液体(VII) 1.6g,产率 71%。 IR^[14] 1800cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1670cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 1130cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$), 880cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$), NMR CDCl_3 δ_{H} 4.63(1H), δ_{H} 2.23(1H), δ_{H} 2.66(4H)^[14]。

在制取(XV)时,严格地处理乙醇为绝对乙醇,并用新蒸的丙二酸酯进行反应,使产率从文献的 50%^[7]提高到 74.2%。

3.6 原白头翁素(I)的提取

照文献^[1]的方法提取。 b. p. $52\text{--}53^\circ\text{C}/12\text{mmHg}$, UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}} = 260\text{nm}$ 。

3.7 生物活性测定结果

以上合成的化合物(III-VI)以及原白头翁素,均进行了对小麦赤霉病菌和水稻白叶枯病菌的抗菌活性实验。实验用不同浓度的水溶液进行。其结果列于表(1-3)。

表 1 对小麦赤霉病菌的抑菌实验结果(25°C 48h)

测试物		浓度/ppm			
		1250	625	312.5	156.3
α -当归内酯	菌落直径(mm)	27.59	27.25	27.59	28.67
	抑菌率(%)	6.3	7.4	6.3	2.6
β -当归内酯	菌落直径(mm)	20.92	23.05	28.75	29.50
	抑菌率(%)	28.9	21.7	3.05	0.0
原白头翁素	菌落直径(mm)	0.0	0.0		
	抑菌率(%)	100	100		
空白		29.44			

表2 对小麦赤霉病菌的抑菌实验结果(26±1℃ 48h)

α-亚甲基-T-丁内酯	浓度(ppm)	1000	500	250	125	62.5
	菌落直径(mm)	20.5	19.11	33.22	33.33	38.89
	抑菌率(%)	47.4	51.3	15.3	15	0.82
β-亚甲基-T-丁内酯	浓度(ppm)	1000	500	250	125	62.5
	菌落直径(mm)	0	0	16.33	28.28	29.44
	抑菌率(%)	100	100	58.4	27.9	24.9
γ-亚甲基-T-丁内酯	浓度(ppm)	200	100	50	5	
	菌落直径(mm)	19.34	26.05	27.83	33.28	
	抑菌率(%)	50.7	33.6	29.0	15.1	
原白头翁素	浓度(ppm)	200	100	50		
	菌落直径(mm)	22.39	27.39	30.39		
	抑菌率(%)	43.0	30.1	22.5		
空白		39.21				

表3 对水稻白叶枯病菌的抑菌实验结果(26±1℃ 72h)

α-亚甲基-T-丁内酯	浓度(ppm)	1000	500	250	125	62.5
	抑菌圈直径(mm)	43.6	38.8	34.0	46.3	43.0
β-亚甲基-T-丁内酯	浓度(ppm)	1000	500	250	125	62.5
	抑菌圈直径(mm)	52.7	41.4	46.8	47.8	53.0
γ-亚甲基-T-丁内酯	浓度(ppm)	400	200	100	50	5
	抑菌圈直径(mm)	55.6	50.4	53.7	39.1	31.5
原白头翁素	浓度(ppm)	200	100	50	10	5
	抑菌圈直径(mm)	45.3	45.1	32.9	41.7	37.9
“402” (对照物)	浓度(ppm)	400	200	100	50	25
	抑菌圈直径(mm)	50.4	54.9	47.6	42.1	24.8

4 讨论

从表1中可见,同浓度时,α-当归内酯和β-当归内酯的抑菌率远远小于原白头翁素,且抑菌率数值也很小,因此,它们无抑菌活性.表2中显示出浓度近似时,α-亚甲基-T-丁内酯、β-亚甲基-T-丁内酯、γ-亚甲基-T-丁内酯与原白头翁素的抑菌率近似,且表3也显示出类似的结果.因此,这三个化合物具有抑菌活性.

对上述生物活性测定结果进行分析比较,得出以下结论:

1. 不含亚甲基的α-当归内酯和β-当归内酯均无抑菌活性,而含有亚甲基的α-亚甲基-T-丁内酯、β-亚甲基-T-丁内酯、γ-亚甲基-T-丁内酯和原白头翁素都有抑菌活性.因此,原白头翁

素的生物活性中心为连在五元环内酯上的亚甲基。此类五元环具有很大的内应力,使亚甲基具有高度的活性。

2. 无共轭效应的 β -亚甲基- γ -丁内酯具有抑菌活性,说明共轭效应并不是活性结构所必须的。

3. 当对表 2 的数据近似地作线性处理时(这种处理是很粗略的),见图 1,可以粗略地对几种化合物的生物活性进行比较。从图 1 可见生物活性次序为 VI > VI₂ > V > IV。

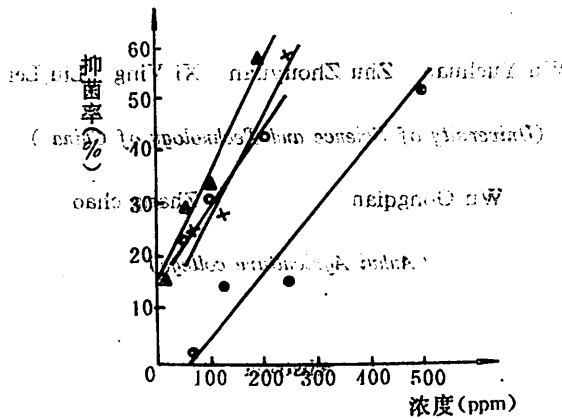


图 1 对小麦赤霉病菌的抑菌实验结果

● α -亚甲基- γ -丁内酯
○ β -亚甲基- γ -丁内酯
▲ γ -亚甲基- γ -丁内酯
○ 原白头翁素

从结构分析, α -亚甲基与吸电子的羰基共轭,使其电子云密度降低, γ -亚甲基与给电子的氧共轭,使其电子云密度增加, (I) 中的亚甲基受羰基吸电子及氧给电子共轭双重作用,其结果与孤立的 β -亚甲基差别不大,故可以认为电子效应是影响亚甲基活性的重要因素。

参 考 文 献

[1] 朱育远等,中国科学技术大学学报,17(1987),No. 3, 336.

[2] Wineberg J P ,Abrams C,Swern D ,J. Hetero. Chem. ,12(1975),749.

[3] Bailey D, Johnson R E ,J. Org. Chem. , 35(1970),No. 10,3574.

[4] Haslouin J,Rousessac F, Tetrahedron Letters, 50 (1976),4651

[5] Bloomfield J J, Lee S L , J. Org. Chem. , 32(1967),3919.

[6] Kayser M M, Morand P , Can. J. Chem. , 58(1980), 2484.

[7] Colonge J, et R. Gelin, Memoires Presentes a la Societe Chimique,1954,208,797.

[8] Sadtler Research Laboratories, INC. (Editors & Publishers), The Sadtler Standard Spectra (Prism),USA 1967, (a)18902,(b)5150,(c)6852,(d)18580.

[9] Price C c , judgu J M , Org. Syn. Con. 5 (1973),255.

[10] Fliszar S. Hudson R F , Salvadori G , Helv. Chem. Acta: , 46(1963),1580.

[11] Grieco P A Pogonowski C S , J. Org. Chem. , 39(1974),No. 13,1958.

- [12] Shriner R L, Ford S G, Roll L J, *Org. Syn.*, **11** (1931), 700.
 [13] Beil. VIII/IV, 17 (1975), 5913.
 [14] Amos R A, Katzenellenbogen, *J. Org. Chem.*, **43** (1978), No. 4, 560.

Study on the Bioactivity Centre of Protoanemonin


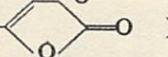


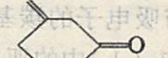
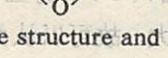
Wu Yuehuan Zhu Zhouyuan Xi Ying Liu Lei

(University of Science and Technology of China)

Wu Gongqian Zhang chao

(Anhui Agriculture college)

Abstract

Based on the structure of protoanemonin—five member cyclical unsaturated lactone with γ -methylene () , five complementary compounds are designed and synthesized α -angelolactone () , β -angelolactone () , α -methylene- γ -butyrolactone () , β -methylene- γ -butyrolactone () , γ -methylene- γ -butyrolactone () . to study the relations between the structure and bioactivity of protoanemonin. A conclusion is drawn as that the antibiotic activity centre of protoanemonin is the methylene ($\text{CH}_2=$) which lies in the five member cyclical lactone.

Key words: antibiotic active substance, protoanemonin, synthesis, bioactive center.

离子束-等离子体中电磁波的受激 Brillouin 背散射

陈银华 陈银华 陈银华 陈银华 陈银华 陈银华 陈银华 陈银华 陈银华 陈银华

(1) $0 = (\text{陈银华} + \frac{86}{36})$

(2) $\nabla \cdot \frac{\mathbf{T}}{m} - \frac{\mathbf{B} \times \nabla \cdot \mathbf{v}}{mc} \quad (\text{近代物理系}) = \nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot \nabla \cdot \mathbf{v}) + \frac{76}{36}$

(3) $0 = (\nabla \cdot \mathbf{v}) \cdot \nabla + \frac{76}{36}$

(4) $\nabla \cdot \frac{\mathbf{T}}{m} - \frac{\mathbf{B} \times \nabla \cdot \mathbf{v}}{mc} + \frac{e\mathbf{E}}{m} = \nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot \nabla \cdot \mathbf{v}) + \frac{76}{36}$

(5) 本文研究离子束-等离子体系统中传播的电磁波的受激 Brillouin 背向散射。我们导出该系统中的参量过程的色散关系, 得到不稳定性增长率公式和激发参量不稳定性所需的泵波功率阈值表达式。最后, 给出增长率和阈值功率随束速度及束密度变化的数值计算。数值结果表明, 束的存在对该参量激发过程有显著影响。

(6) $\nabla \cdot \frac{\mathbf{T}}{m} + \frac{1}{m} \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{B} \times \nabla$

关键词: 离子束-等离子体系统, 参量不稳定性, Brillouin 背散射

中国法分类号: O533

1 引言

(7) $E = E_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + c.c.$

对于等离子体中的参量不稳定性, 人们已经作了广泛的研究。^[1,2] 这些研究都假定平衡等离子体是静止的。然而在电离层, 磁层及实验室等离子体中, 往往存在多种带电粒子组元, 并且一些粒子组元相对于本底等离子体以一定速度运动。所以, 研究离子束-等离子体系统中的参量过程对于电离层加热及聚变研究更具有实际意义。Gremov 等人^[3] 在实验中发现电子束能使参量不稳定性的阈值功率降低, 并提高了加热过程的效率。Sinka^[4] 和 Nakach^[5] 从理论上研究了静电泵波场对电子束-等离子体系统中静电波的参量激发。Willett^[6] 等人研究了电子束-等离子体中电磁波的受激散射过程。

(8) 本文研究离子束-等离子体中电磁泵波的受激 Brillouin 背向散射过程。我们采用本离子体和束离子的连续性方程, 动量方程及麦克斯韦方程组来描述上述参量衰变过程。我们导出存在电磁泵波 (ω_0, \mathbf{k}_0) 及离子束时背向散射电磁波 (ω_-, \mathbf{k}_-) 和低频离子声波 (ω, \mathbf{k}) 的色散关系, 得到衰变波的增长率公式和激发不稳定性所需的泵波功率阈值公式。最后, 我们给出增长率和

泵波阈值功率随束速度及束密度的变化的数值计算。数值结果表明,离子束对参量衰变过程的影响与电子束的影响^[6]显著不同。在存在离子束的情况下,对于我们所取的等离子体参量,增长率低于无束时的数值,且随束速度增加而减少;功率阈值大于无束时的值,且随束速度增加而增加。

2 基本方程组

我们采用三成份等离子体的磁流体力学方程组来描述参量过程

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \nabla \cdot (n_e V_e) = 0 \tag{1}$$

$$\frac{\partial V_e}{\partial t} + (V_e \cdot \nabla) V_e = -\frac{e}{m} E - \frac{e V_e \times B}{mc} - \frac{v_e T_e}{m n_e} \nabla n_e \tag{2}$$

$$\frac{\partial n_i^a}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i^a V_i^a) = 0 \tag{3}$$

$$\frac{\partial V_i^a}{\partial t} + (V_i^a \cdot \nabla) V_i^a = \frac{e E}{M^a} + \frac{e V_i^a \times B}{M^a C} - \frac{v_i^a T_i^a}{M^a n_i^a} \nabla n_i^a \tag{4}$$

$$\nabla \cdot E = 4\pi e (n_i^a + n_i^b - n_e) \tag{5}$$

$$\nabla \cdot E = -\frac{1}{C} \frac{\partial B}{\partial t} \tag{6}$$

$$\nabla \times B = \frac{1}{C} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{4\pi}{C} j \tag{7}$$

这里上标 a 表示等离子体离子, b 表示束离子;其他各字母的含义是常规的,假设电磁泵波的波矢 k_0 沿 Z 轴,离子束速度 V_0 与 k_0 夹角为 θ ,泵波电场指向 X 方向,于是电磁泵波的电场表示成

$$E_0 = E_0 e_x \exp[i(k_0 z - \omega_0 t)] + c. c. \tag{8}$$

其中 $c. c.$ 表示前项的复共轭,等离子体电子对于泵波场的响应速度为

$$V_e = -\frac{ieE_0}{m\omega_0} e_x \exp[i(k_0 z - \omega_0 t)] + c. c. \tag{9}$$

等离子体离子和束离子对高频泵波不能响应,于是 $V_i^a = 0$ 。另外,假设入射到等离子体的泵波是等离子体的本征模,它满足如下色散关系

$$\omega_0^2 = \omega_{pe}^2 + k_0^2 C^2 \tag{10}$$

我们考察电磁泵波 (ω_0, k_0) 衰变为背向散射电磁波 (ω_-, k_-) 和低频离子声波 (ω_+, k_+) 。在衰变过程中,三波的频率和波数满足如下联接条件

$$\omega_- = \omega - \omega_0, \quad k_- = k - k_0 \tag{11}$$

这里 $R_+ \omega_-$ 是正的,而 $R_+ \omega_0, k_0, k_-$ 及 k_+ 是正的。系统的未扰动态谓是电子在泵波场中以速度 V_e 运动和离子束以速度 V_0 通过本底等离子体。而衰变波看成是小扰动,我们用下标 $-$ 和 $+$ 分别表示背向散射电磁波和离子声波有关的量。

把所有量写成平衡值(用下标 0 表示)与扰动部分之和,而扰动部分又写成高频分量和低频分量之和,并且代入三成份等离子体磁流体力学方程组(1)-(7),线性化后,我们得到扰动的

高频部分(背向散射电磁波)所满足的方程组为

$$\frac{\partial V_{z-}}{\partial t} = -\frac{e}{m} E_{-} \quad (12)$$

$$\nabla \times E_{-} = -\frac{1}{C} \frac{\partial B_{-}}{\partial t} \quad (13)$$

$$\nabla \times B_{-} = \frac{1}{C} \frac{\partial E_{-}}{\partial t} + \frac{4\pi e}{C} (-V_{00} n_{00} - V_{-} n_{-}) \quad (14)$$

扰动的低频部分(离子声散射波)所满足的方程组为

$$\frac{\partial n_{00}}{\partial t} + n_0 \nabla \cdot V_{00} = 0 \quad (15)$$

$$\frac{\partial V_{00}}{\partial t} + (V_{00} \cdot \nabla) V_{00} + (V_{00} \cdot \nabla) V_{00} = -\frac{a_0^2}{n_0} \nabla n_{00} - \frac{e}{m} E_{-} - \frac{e}{mc} V_{00} \times B_{-} - \frac{e}{mc} V_{-} \times B_0 \quad (16)$$

$$\frac{\partial n_{10}}{\partial t} + n_0 \nabla \cdot V_{10} = 0 \quad (17)$$

$$\frac{\partial V_{10}}{\partial t} = -\frac{a_1^2}{n_0} \nabla n_{10} + \frac{e}{M} E_{-} \quad (18)$$

$$\frac{\partial n_{20}}{\partial t} + (V_{00} \cdot \nabla) n_{20} + n_0 \nabla \cdot V_{20} = 0 \quad (19)$$

$$\frac{\partial V_{20}}{\partial t} + (V_{00} \cdot \nabla) V_{20} = -\frac{a_2^2}{n_0} \nabla n_{20} + \frac{e}{M} E_{-} \quad (20)$$

$$\nabla \cdot E_{-} = 4\pi e (n_{-} - n_0) \quad (21)$$

其中 a_e, a_i, a_b 分别表示等离子体电子、等离子体离子及束离子的热速度, B_0 为电磁泵波的磁场分量 $B_0 = \frac{Ck_0 E_0}{\omega_0} e_z \exp[i(k_0 z - \omega t)] + c.c.$ 将扰动量写成富里哀分量形式

$$(V_{-}, E_{-}) = (V_{-}, E_{-}) e_z \exp[i(k_{-} z - \omega_{-} t)] + c.c. \quad (22)$$

$$(n_{00}, n_{10}, n_{20}) = (n_{00}, n_{10}, n_{20}) \exp[i(kz - \omega t)] + c.c. \quad (23)$$

$$(V_{00}, V_{10}, V_{20}, E_{-}) = (V_{00}, V_{10}, V_{20}, E_{-}) e_z \exp[i(kz - \omega t)] + c.c. \quad (24)$$

$$B_{-} = B_{-} e_z \exp[i(k_{-} z - \omega_{-} t)] + c.c. \quad (25)$$

将(22)-(25)代入方程组(12)-(21),考虑到联接条件,经过冗长的计算,最后我们求得如下色散关系

$$(\omega^2 - k^2 C^2 - \omega_p^2) [\omega_p^2 + Q(\omega^2 - a_i^2 k^2)] = \omega_p^2 k^2 U_i^2 \quad (26)$$

$$Q = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - a_i^2 k^2} + \frac{(\omega_p^2 Q - 1)}{(\omega - V_0 k \cos \theta)^2 - a_i^2 k^2} \quad (27)$$

3 增长率公式和功率阈值表达式

案 说 附 录

为简单计,下面我们假定等离子体离子和束离子是冷的,且离子的种类相同,质量记为 M ,束速度与泵波波矢的交角为零。由于泵波与背向散射电磁波和离子声波的耦合,所以频率 ω

和 ω_- 是虚部相等的复频

由 (26) 式可得 (27) 式 (对虚部作近似) 为

(27) $\omega = Re\omega + iy, \omega_- = iRe\omega_- + iy$ (28)

我们考虑共振衰变, 它们的实频部分满足无泵波场时的线性色散关系. 对于背向散射电磁波线性色散关系为

(29) $(Re\omega_-)^2 = \omega_p^2 + k^2 C^2$

而对于低频离子声波

(30) $1 - \frac{\omega_p^2}{(Re\omega)^2} - \frac{\beta\omega_p^2}{(Re\omega - V_0 k)^2} - \frac{\omega^2}{a_s^2 k^2} = 0$

在 $|Re\omega| \ll \omega_p$, 且 V_0 不接近于 1 的情况下, 由 (31) 式解得

(31) $(Re\omega)^2 = C_s^2 k^2 \left[1 + \frac{\beta}{(1 - V_0)^2} \right]$ (32)

其中, $\beta = n_0^2/n_1^2, \bar{V}_0 = V_0 / \frac{Re\omega}{k}, C_s = \left(\frac{T_e}{M}\right)^{1/2}$ 为声速,

假定 $\gamma \ll (Re\omega, Re\omega_-)$, 并考察 $\bar{V}_0 < 1$ 的情况, 将 (28) 式代入色散方程 (26), 略去高阶小量项, 最后可求得增长率公式

(32) $\gamma = \frac{1}{2} \left[\gamma_1 + \gamma_2 \right]$ (33)

(33) 其中 $Q_1 = f[1 + \beta(1 - \bar{V}_0)^{-2}]$ (34)

(34) $Q_2 = a_s^2 + 4\alpha^{-1}[1 + \beta(1 - \bar{V}_0)^{-2}]^{-1/2} [f + \beta f(1 - \bar{V}_0)^{-2}] + 4a_s^2 \alpha^{-1}[1 + \beta(1 - \bar{V}_0)^{-2}]^{-1/2} [f + \beta f(1 - \bar{V}_0)^{-2}] - 1$ (35)

其中 $f = m/M, \alpha = C_s k / \omega_p, a_s = a_s / C_s / k$

上面讨论的是无耗散的情况, 如果考虑到波的阻尼, 则在 (33) 中的 γ_2 唯象地用 $(\gamma + \Gamma_-)$ ($\gamma + \Gamma_+$) 代之^[9], 其中 Γ_+, Γ_- 是无泵波场时背向散射电磁波和离子声波的阻尼率, 我们求得它们的表达式分别为

(35) $\Gamma_+ = \frac{\omega_p^2 V_0}{2(Re\omega)^2} \Gamma_0 = (\Gamma_0 / 2)$ (36)

(36) $\Gamma_- = \frac{\omega_p^2 V_0}{2(Re\omega_-)^2} \Gamma_0 = (\Gamma_0 / 2)$

(37) $\Gamma_0 = \frac{\nu}{k C_s a_s [\beta + (1 - \bar{V}_0)^2]}$ (37)

其中 ν 为电子平均碰撞频率, 这时对应的增长率公式为

(38) $\gamma = -\frac{1}{2}(\Gamma_+ + \Gamma_-) + \frac{1}{2}[(\Gamma_+ - \Gamma_-)^2 + 4 \frac{k^2 U_0^2 \omega_p^2}{(Re\omega)^2} \cdot \frac{Q_1}{Q_2}]^{1/2}$ (38)

令 $\gamma = 0$, 就可得到发生参量不稳定性是 U_0^2 的阈值 (功率阈值正比于 U_{br}^2)

(39) $U_{br}^2 = \frac{\Gamma_+ \Gamma_- Q_2 (Re\omega)^2}{k^2 Q_1 \omega_p^2 (1 - \omega)} + \frac{\nu^2}{a_s^2 k^2 (1 - \omega)} = 0$ (39)

4 数值结果

考虑参量不稳定性阈值功率计算

考虑氢等离子体, 则 $f = 1/1840$. 取参数 $a_s = 10^2, \nu = 10^6$. 在考察离子束对于增长率的影响时, 假设入射泵波功率远大于阈值功率, 于是可略去波的阻尼率, 并且我们用无束时的增长

率对所求增长率进行归一,由数值计算结果画出归一化增长率随离子束速度及束密度的变化

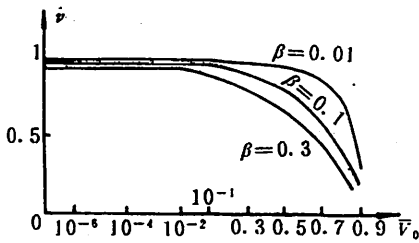


图 1 归一化增长率随离子速度的变化曲线

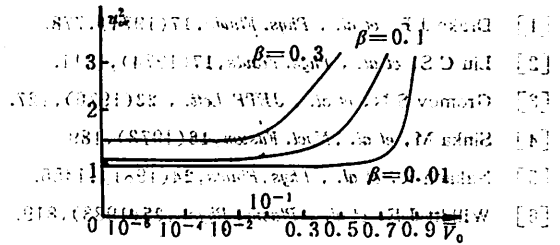


图 2 归一化阈值功率随束速度的变化曲线

曲线,如图 1 所示。同样地,我们用无束时的功率阈值对所求功率阈值归一,而等离子体参数选择如前。由数值计算结果,画出相应的阈值功率随束速度的变化曲线,如图 2 所示,由图 1 知,当束密度一定时(β 一定),归一化束速度 \bar{V}_0 在 $10^{-6} - 10^{-1}$ 之间时,增长率随束速度变化缓慢,而当 $\bar{V}_0 > 10^{-1}$ 时,随束速度的增加而迅速减少。当束速度一定(\bar{V}_0 一定),增长率随 β 的增加而减少。同样,由图 2 知,当束密度一定时,归一化束速度 \bar{V}_0 在 $10^{-6} - 10^{-1}$ 之间变化时,阈值功率随束速度变化较缓慢;而当 $\bar{V}_0 > 10^{-1}$ 时,它随束速度增加而迅速增高。当束速度一定时,阈值功率随束密度的增加而增加。

由上述数值结果表明,离子束的存在对参量过程有较大影响,这种影响性质与电子束^[6]的情况有显著不同,在我们选取的参数值范围内,离子束的存在使不稳定增长率减少而阈值功率增大。

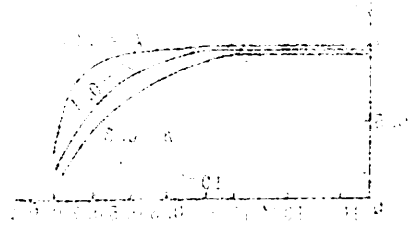
我们求得了离子束-等离子体系统中电磁波的受激 Brillouin 背向散射的一般色散关系(26)式,该色散关系给出了激发波频率及波增长率对束速度束密度及各粒子成份温度等因素的依赖关系。在一般情况下,这种依赖关系是很复杂的。为了能给出较明晰的增长率和频率的表达式,同时也为了突出离子束这个主要因素对参量过程的影响,我们作了一些简化的假定,如束离子和本底离子是冷的,束离子与本底离子是同种类的;等等。只要电子温度远大于离子的温度及束离子的温度,即 $T_e \gg T_i; T_e \gg T_b$, 我们所得到的结论都是成立的。另外,由(26)及(27)式知,束离子种类的影响是通过(27)式表现出来,即式中因子 $\omega_p^2 = \frac{4\pi n_b e^2}{M_b}$, 由于 n_b 较小 M_b (束离子质量)又在分母上,所以(27)式对束离子种类(离子质量)依赖不太敏感,只要束离子和本底等离子体离子质量相差不得悬殊(实验等离子体及空间等离子体往往是如此),我们的结果也是对的。

在得到增长率公式(33)时,我们还假定了 $\gamma \ll \text{Re}\omega$ 。这一假定要求入射波功率不是很高。在当前对于参量过程的理论和实验研究中,都认为这一假定是成立的^[6]。当然,对于功率非常高的入射波,即高强激光入射,这时不仅上述假定不成立,而且还会激起高次谐波,对于这种情况,需要重新讨论和研究。

本工作得到等离子体研究会的支持,在此表示感谢。

参考文献

- [1] Drake J F, et al., *Phys. Fluids*, 17(1974), 778.
- [2] Liu C S, et al., *Phys. Fluids*, 17(1974), 1211.
- [3] Gromov S N, et al., *JETP Lett.*, 23(1976), 127.
- [4] Sinka M, et al., *Nucl. Fusion*, 18(1978), 189
- [5] Nakach R, et al., *Phys. Fluids*, 24(1981), 1456.
- [6] Willdt J-E, et al., *Plasma Phys.*, 25(1983), 819.



Stimulated Brillouin Backscattering of an Electromagnetic Wave in Ion Beam—Plasma System

Chen yinhua

(Department of Modern Physics)

Abstract

In this paper, the stimulated Brillouin backscattering of an electromagnetic wave in ion beam-plasma system is investigated. A dispersion relation of the parametric process in the system is derived. Formulae are obtained for the growth rate of the parametric instability and the threshold power of the pump wave required to excite the instability. Finally, we give numerical results of dependence of the growth rate and the threshold power on the beam velocity and the beam density. The numerical results show that presence of the ion beam has a substantial effect on the parametric process.

Key words: ion beam-plasma system, parametric instability, brillouin backscattering

流动重力模不稳定性

(地球和空间科学系)

摘 要

本文研究了在垂直于磁场和等离子体流动的重力场中具有剪切流动的电流片的稳定性. 这种由剪切流动和重力联合作用所引起的混合模, 称为流动重力模不稳定性. 作为一个例子, 还讨论了弱重力场情况下激发流动重力模不稳定性的临界条件.

关键词: 等离子体, 不稳定性, 剪切流动

中图法分类号: P142.6

1 引 言

在空间物理、太阳物理和实验室等离子体物理的许多应用中, 各种类型的等离子体不稳定性起着重要作用. 例如 Rayleigh-Taylor 不稳定性、Kelvin-Helmholtz 不稳定性、撕裂模不稳定性等^[1]. 近来, 李罗权等^[2]和王水等^[3, 4]研究了在具有超 Alfvén 等离子体流动的电流片中激发的流动腊肠、扭折和撕裂模不稳定性, 并用于解释在地球远磁尾及日球层电流片中等离子体团和扭折波的形成机制.

本文的目的试图讨论重力场对上述各种不稳定性的影响, 当存在一与磁场和等离子体流动相垂直的重力场时, 不稳定性的物理特征和增长率将被重力场修正. 在太阳或地球表面附近的空间中, 重力场一般是不容忽略的. 另一方面, 在空间和实验室等离子体中, 磁力线通常是弯曲的. 在弯曲场线中的等离子体, 作用在沿场线运动的粒子上的离心力起着类似重力的作用. 这个等效重力也会修正各种不稳定性的性质. 这种由剪切流动和重力或等效重力联合作用引起的混合模, 称为流动重力模不稳定性.

1990年4月10日收到.

* 国家自然科学基金资助项目.

2. 基本方程组

为了简化起见,假设等离子体是理想、不可压缩的,则磁流体力学基本方程组可以写为

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0 \tag{1}$$

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \mathbf{V} \right] = -\nabla P + \frac{1}{4\pi} (\nabla \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B} + \rho \mathbf{g} \tag{2}$$

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} \right] = -\nabla P + \frac{1}{4\pi} (\nabla \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B} + \rho \mathbf{g} \tag{3}$$

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \nabla \times (\mathbf{V} \times \mathbf{B}) \tag{4}$$

式中 ρ, P 和 \mathbf{V} 分别是等离子体密度、压力和速度, \mathbf{B} 是磁场, \mathbf{g} 是重力加速度. 初始的一维平衡位形描述为

$$\mathbf{B}_0 = B_{0x}(z)\mathbf{i}_x + B_{0y}(z)\mathbf{i}_y, \tag{5}$$

$$\mathbf{V}_0 = V_0(z)\mathbf{i}_x, \quad \mathbf{g} = -g\mathbf{i}_z \tag{5}$$

$$\rho_0 = \rho_0(z), \quad P_0 = P_0(z)$$

式中 g 为常数. 横向压力平衡条件可写成

$$\frac{d}{dz} \left(P_0 + \frac{B_{0x}^2 + B_{0y}^2}{8\pi} \right) = -\rho_0 g \tag{6}$$

上述带下角标 0 的物理量表示平衡态的值.

为了讨论不稳定性,可以采用通常的简正模方法. 扰动量可表述为 $q_1(z)\exp[i(k_x x + k_y y + \omega t)]$. 那么,方程(1)-(4)的线性化扰动方程组为:

$$ik_x u + ik_y v + \frac{d\omega}{dz} = 0 \tag{7}$$

$$-i\omega^* \rho_1 + \frac{d\rho_0}{dz} \omega = 0 \tag{8}$$

$$-i\omega^* \rho_0 u = -ik_x \varphi - \rho_0 \frac{dV_0}{dz} \omega + \frac{i}{4\pi} (k \cdot \mathbf{B}) b_x + \frac{1}{4\pi} \frac{dB_x}{dz} b_x \tag{9}$$

$$-i\omega^* \rho_0 v = -ik_y \varphi + \frac{i}{4\pi} (k \cdot \mathbf{B}_0) b_y + \frac{1}{4\pi} \frac{dB_y}{dz} b_y \tag{10}$$

$$-i\omega^* \rho_0 w = -\frac{d\varphi}{dz} + \frac{i}{4\pi} (k \cdot \mathbf{B}_0) b_z - \rho_1 g \tag{11}$$

$$i\omega^* b_x = i(k \cdot \mathbf{B}_0) u + \frac{dB_x}{dz} \omega + \frac{dV_0}{dz} b_x \tag{12}$$

$$-i\omega^* b_y = i(k \cdot \mathbf{B}_0) v - \frac{dB_y}{dz} \omega \tag{13}$$

$$-i\omega^* b_z = i(k \cdot \mathbf{b}_0) w \tag{14}$$

式中 u, v, w 和 b_x, b_y, b_z 是扰动等离子体速度 \mathbf{V}_1 及扰动磁场 \mathbf{b}_1 的三个分量, ρ_1 是扰动等离子体密度; Doppler 频移频率 ω^* 、总扰动压力 φ 和波矢量 \mathbf{K} 定义为

$$\omega^* = \omega - k_x V_0$$

$$\varphi = \rho_1 + \frac{1}{4\pi} (\mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{B}_1) \quad (15)$$

$$\mathbf{k} = k_x \mathbf{i}_x + k_y \mathbf{i}_y$$

由方程(7)-(14),可以将所有扰动量用总扰动压力 φ 来表达

$$\rho_1 = -\frac{1}{\alpha^* \omega^*} \frac{d\rho_0}{dz} \frac{d\varphi}{dz} \quad (16)$$

$$u = \frac{k_x}{\alpha} \varphi - \frac{1}{\alpha^* \omega^*} \frac{dv_0}{dz} \frac{d\varphi}{dz} \quad (17)$$

$$v = \frac{k_y}{\alpha} \varphi \quad (18)$$

$$\omega = \frac{1}{i\alpha^*} \frac{d\varphi}{dz} \quad (19)$$

$$b_x = -\frac{k_x}{\alpha\omega^*} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_0) \varphi - \frac{1}{\alpha^* \omega^*} \frac{dB_x}{dz} \frac{d\varphi}{dz} \quad (20)$$

$$b_y = -\frac{k_y}{\alpha\omega^*} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_0) \varphi - \frac{1}{\alpha^* \omega^*} \frac{dB_y}{dz} \frac{d\varphi}{dz} \quad (21)$$

$$b_z = \frac{i}{\alpha^* \omega^*} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_0) \frac{d\varphi}{dz} \quad (22)$$

式中

$$\alpha = \omega^* \rho_0 \left[1 - \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_A)^2}{\omega^{*2}} \right] \quad (23)$$

$$\alpha^* = \alpha + \frac{g}{\omega^*} \frac{d\rho_0}{dz}, \quad V_A = \frac{B_0}{\sqrt{4\pi\rho_0}}$$

而总扰动压力 φ 遵从下列二阶微分方程

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{1}{\alpha^* \omega^*} \frac{d\varphi}{dz} \right) - \frac{k^2}{\alpha\omega^*} \varphi = 0 \quad (24)$$

引入扰动位移量去 ξ

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\partial \xi}{\partial t} + (\mathbf{V}_0 \cdot \nabla) \xi = V_1 \quad (25)$$

注意到 $\xi_z = i\omega/\omega^*$. 由方程(19)和(24),还可以得到对 ξ_z 的微分方程

$$\frac{d}{dz} \left(\alpha\omega^* \frac{d\xi_z}{dz} \right) - k^2 \alpha^* \omega^* \xi_z = 0 \quad (26)$$

方程(24)或(26)就是讨论流动重力模不稳定性的基本方程. 利用交界面处适当的边界条件,即可由方程(24)或(26)得到流动重力模不稳定性的本征函数和增长率. 不难看出,方程(24)和(26)包含了下列两种特殊情况:

(1)若不存在等离子体剪切流动,即 $V_0=0$, $\omega^*=\omega$,则方程(26)简化为

$$\frac{d}{dz} \left[\rho_0 - \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_0)^2}{4\pi\omega^2} \right] \frac{d\xi_z}{dz} - k^2 \left[\frac{g}{\omega^2} \frac{d\rho_0}{dz} + \rho_0 - \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_0)^2}{4\pi\omega^2} \right] \xi_z = 0 \quad (27)$$

此即磁流体力学不可压缩 Rayleigh-Taylor 不稳定性的基本方程^[5].

(2)若不考虑重力场的影响,即 $g=0$, $\alpha^*=\alpha$,则方程(26)简化为:

$$\frac{d}{dz} \left(\alpha\omega^* \frac{d\xi_z}{dz} \right) - k^2 \alpha\omega^* \xi_z = 0 \quad (28)$$

此即磁流体力学不可压缩 Kelvin-Helmholtz 不稳定性与流动腊肠和流动扭折不稳定性的基本方程^[2,6]。显然,方程(24)和(26)反映了上述两种不稳定性模的耦合。

3 流动重力模不稳定性的增长率

为了讨论流动重力模不稳定性的基本性质,我们先限于考察弱重力场下分层均匀的简单情况。假设在 $z > 0$ 和 $z < 0$ 区域中,密度 ρ_0 、速度 V_0 和磁场 B_0 分别为 $\rho_1, \rho_1, V_1, V_1, B_1$ 和 B_1 , 那么在两区中 ω^* 、 α 和 α^* 分别皆为常数。方程(26)将简化为

$$\frac{d^2 \xi_z}{dz^2} - k^2 \xi_z = 0 \tag{29}$$

考虑到 z 时解必须有限,即可得到

$$\begin{cases} \xi_{z1} = A_1 e^{-kz}, & z > 0 \\ \xi_{z1} = A_1 e^{kz}, & z < 0 \end{cases} \tag{30}$$

式中 A_1 和 A_1 为常数。

在两层界面 ($z=0$) 处第一个衔接条件可以写为

$$[\xi_z] = 0 \tag{31}$$

式中 $[\]$ 表示直角坐标系中通过界面的跃变。另一方面,在界面处等离子体密度及其梯度是不连续的,我们必须通过界面在包括间断点的无限小 z 元上对方程(26)进行积分。因此,第二个衔接条件可表达为

$$\left[\alpha \omega^* \frac{d\xi_z}{dz} \right] - gk^2 \xi_z [\rho_0] = 0 \tag{32}$$

由(30)式和衔接条件(31)、(32),即可得到两层模式下流动重力模不稳定性的色散方程

$$\begin{aligned} & (\rho_1 + \rho_1) \omega^2 - 2k_x (\rho_1 V_{1x} + \rho_1 V_{1x}) \omega + k^2 (\rho_1 V_{1x}^2 + \rho_1 V_{1x}^2) \\ & - \frac{1}{4\pi} [(k \cdot B_1)^2 + (k \cdot B_1)^2] + gk(\rho_1 - \rho_1) = 0 \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned} \omega = & \frac{k_x (\rho_1 V_{1x} + \rho_1 V_{1x})}{\rho_1 + \rho_1} \pm \left[\frac{(K \cdot B_1 + K_1 B)^2}{4\pi(\rho_1 \rho_1)} \right. \\ & \left. - \frac{K_x^2 \rho_1 \rho_1 (V_1 - V_1)^2}{(\rho_1 + \rho_1)^2} - \frac{gk(\rho_1 - \rho_1)}{\rho_1 - \rho_1} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \tag{33}$$

由色散关系(33),可以看出流动重力模不稳定性以下几点特性。

(1) 角频率 ω 包含两部分,其中一部分总是实数,另一部分可以变为虚数(取波数 k 为实数)。当第二项为虚数时,相速度 ω/k 趋于某常数值

$$\frac{\omega}{k} = \frac{k_x (\rho_1 V_{1x} + \rho_1 V_{1x})}{\rho_1 + \rho_1} \tag{34}$$

该表达式与 Kelvin-Helmholtz 不稳定性的结果相同,即表明垂直于等离子体流动方向的重力场的存在,对于波动的相速度没有影响。

(2) 若不存在等离子体剪切流动,即 $V_{1x} = V_{1x} = 0$,则方程(33)简化为两层均匀模式下磁流体力学 Rayleigh-Taylor 不稳定性的色散关系^[5]

$$\omega = \pm \left[\frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_1)^2 + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_2)^2}{4\pi(\rho_1 + \rho_2)} - gk \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1 + \rho_2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (35)$$

Rayleigh-Taylor 不稳定性的临界条件可写为

$$gk(\rho_1 - \rho_2) > \frac{1}{4\pi} [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_1)^2 + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_2)^2] \quad (36)$$

(3)若不考虑重力场的影响,即 $g=0$,则方程(33)简化为两层均匀模式下磁流体学 Kelvin-Helmholtz 不稳定性的色散关系

$$\omega = \frac{k_x(\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2)}{\rho_1 + \rho_2} \pm \left[\frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_1)^2 + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_2)^2}{4\pi(\rho_1 + \rho_2)} - \frac{k_x^2 \rho_1 \rho_2 (V_1 - V_2)^2}{(\rho_1 + \rho_2)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (37)$$

kelvin-Helmholtz 不稳定性的临界条件可写为

$$(V_1 - V_2)^2 > \frac{1}{4\pi k_x^2} \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_1)^2 + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_2)^2] \quad (38)$$

(4)当色散关系(33)右端第二项为虚数时,即得到流动重力模稳定性的线性增长率

$$\gamma = \left[\frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_1)^2 + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_2)^2}{4\pi(\rho_1 + \rho_2)} - \frac{k_x^2 \rho_1 \rho_2 (V_1 - V_2)^2}{(\rho_1 + \rho_2)^2} + \frac{gk(\rho_1 - \rho_2)}{\rho_1 + \rho_2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (39)$$

而在两层均匀模式下流动重力模不稳定性的临界条件为

$$(V_1 - V_2)^2 > \frac{1}{4\pi k_x^2} \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_1)^2 + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_2)^2] - \frac{gk}{k_x^2} \left(\frac{\rho_1}{\rho_1} - \frac{\rho_2}{\rho_2} \right) \quad (40)$$

由方程(40)可以看出,对于流动重力模不稳定性,速度剪切依然是引起不稳定的主要因子,磁场的存在起着稳定化的作用.而重力场的影响,则视密度分布情况而定:若 $\rho_1 > \rho_2$,则不稳定性易于发生;反之,若 $\rho_1 < \rho_2$,则不稳定性较难出现.从方程(39)也可以看出,在重力场和速度剪切的联合作用下,当 $\rho_1 > \rho_2$ 时,流动重力模不稳定性的增长率比单纯的 Rayleigh-Taylor 不稳定性和 Kelvin-Helmholtz 不稳定性都要大.

4 讨 论

由以上讨论可以看出,当存在垂直于磁场和剪切等离子体流动的重力场时,Kelvin-Helmholtz 不稳定性的性质将被修正.它将发育为混合模的 Kelvin-Helmholtz 存不稳定性,或简称为流动重力模不稳定性.可以预料,当存在重力场时,流动腊肠、扭折和撕裂模不稳定性的性质,也同样会被修正.重力场不仅影响到不稳定的增长率,同时会破坏本征模剖面的对称或反对称性质^[2].

我们将结合具体空间等离子体物理问题,进一步作详细研究.

需要指出的是,为了能讨论流动重力模不稳定性的一些基本性质,我们采用了弱重力场条件下的两层均匀模式.虽然这种模式也被其它作者所采用,但总是过于粗略.严格地讲,在重力场的作用下,等离子体密度应当是连续变化的,才能更好地满足横向压力平衡条件(6).然而,在密度连续变化的非均匀等离子体中,基本方程(24)和(26)可以化为 Sturm-Liouville 型方程^[6].一般难以得到简单的解析结果.另一方面,在 Doppler 频率 ω^* 与局地 Alfvén 频率 $k_{\parallel} V_A(z)$ 相等处, $\alpha=0$,这是方程(24)和(26)的奇点,其中 K_{\parallel} 是平行于磁场的局地波数.由于存在这个奇点,在密度连续变化的非均匀等离子体中的磁流波具有连续谱^[7].同时,波模之间

还随时间发生相混合(Phase-mix),并导致表面波振幅的衰减^[8,9]有关重力场中具有剪切流动、密度连续变化、非均匀可压缩等离子体的流动重力模不稳定性增长率和本征结构,可以应用数值方法求解,将另文详细讨论。

参 考 文 献

- [1] Melrose D. B., *Instabilities in Space and Laboratory plasmas*, Cambridge University press, 1986:139
- [2] Lee L C, Wang S, Wei C Q, and Tsurutani B T, *J Geophys. Res.*, **93** (1988), 7352.
- [3] Wang S, Lee LC, and Wei C Q, *Phys. Fluids*, **31**, (1988), 1544.
- [4] Wang S, Lee L C and Wei C Q, and Akasofu S I, *Solar Phys.*, **117** (1988), 157.
- [5] Bateman G, *MHD Instabilities*, MIT Press, 1978:56
- [6] 王水、朱烈, *空间科学学报*, **4**, (1984), 261.
- [7] Hasegawa A. and Uberoi C, *The Alfvén Wave*, Natl. Tech. Inf. Cent., Springfield, VA, (1982):41.
- [8] Chen L. and Hasegawa A, *J. Geophys. Res.*, **79**(1974), 1024.
- [9] Steinolfson R S., *Phys. Fluids*, **27** (1984), 781.

Streaming Gravity Mode Instability

Wang Shui

(Department of Earth and Space Science)

Abstract

The stability is studied of a current sheet with a sheared flow in a gravitational field which is perpendicular to the magnetic field and plasma flow. This mixing mode caused by a combined role of the sheared flow and gravity is named the Streaming Gravity Mode Instability". As an example, the critical condition for the streaming gravity mode instability is discussed in a weak gravitational field.

Key words: plasma, instability, sheared flow.

无机化合物红外和拉曼光谱振动频率 与元素价态电负性关系的一种新的表达式

徐晓龙 刘清亮

(应用化学系)

摘 要

本文对化合物红外和拉曼光谱的振动频率与元素电负性之间的各种经验关系进行了概述,并对74个化合物建立了振动频率与元素价态电负性之间的经验关系的一种新表达式,其计算值与文献之间平均相对误差为0.60%,结果表明,元素价态电负性比较合理地反映了元素在给定价态下振动光谱的性质。

关键词: 红外光谱,拉曼光谱,振动频率,电负性,无机化合物性质。

中国法分类号: O61.3

1 引言

化合物红外和拉曼光谱的振动频率与元素电负性之间有一定内在联系,电负性对振动频率的大小起着重要的影响作用。早在1946年, W. Gordy^[1]发现振动力常数(K)与电负性(X)、核间距离(d)、键级(N)之间有下列关系

$$K = aN(X_A X_B / d^2)^{3/4} + C (10^{-8} \text{N} / \text{\AA}) \quad (1)$$

a 和 c 为常数, X_A 和 X_B 分别为元素A和B的电负性,并对50个共价键分子进行了计算,删除8.4%,16.5%两个较大相对误差后,平均相对误差为2%。1958年, Y. P. Varshni^[2]对振动力常数和电负性之间关系提出新的表达式

$$\log K = g \log X_A X_B + h \quad (2)$$

g 和 h 为常数,对于同一族的系列化合物(如 Li_2 、 Na_2 、 K_2 、 Rb_2 、 Cs_2 系列)有确值。

1965年, Z. Hussain^[3]提出了适合于同核双原子分子的经验的新表达式

$$\omega_e = qX / \mu^p \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (3)$$

ω_e 是已经非谐性校正的谐振频率, μ 为折合原子量, q 和 p 是常数,对于每个系列分子来说有确

定值。对 $IV A$ 、 $V A$ 、 $VI A$ 、 $VII A$ 四个系列中的分子的 ω_e 值计算结果的平均相对误差为 2.68%。1968年, S. P. Singh^[4]等人提出了适合双原子分子又一种经验关系表达式

$$\omega_e = q(X_A X_B)^p / \mu^{1/2} \quad (4)$$

q 和 p 为常数, 对于每个系列分子来说有确定值。1968, M. P. Bhutra 等人在此基础上提出了下列关系式

$$\log \omega_e = m \log(X/\mu^2) + C \quad (5)$$

m 和 C 为常数, 它们对于每个系列分子来说均有确定值, 对 25 个双原子分子 ω_e 值计算结果的平均相对误差为 0.78%。1972年, V. Calder 运用取代基的电负性与振动频率之间的经验关系式, 对双原子分子的振动频率进行预算, 发现结果与实验值间有 18% 的平均相对误差。

上面使用的电负性大多引用 Pauling 电负性。1982年, 张永和^[7]引用文献^[8]中的有效主量子数 n^* 数据(该理论后来发展成为最弱受约束电子势模型理论^[9]), 提出了元素价态电负性的新标度, 其电负性的计算公式是

$$X_z = 0.241 \left(\frac{n^* \sqrt{I_z/R}}{r^2} \right) + 0.775 \quad (6)$$

I_z 是原子外层最后电离势, r 为共价半径, 并给出了一套元素价态电负性值。价态电负性体现了元素电负性随元素的价态而改变的性质。

2 新的经验关系表达式

当引用张永和的价态电负性(X_z)时, 发现价态电负性与化合物振动频率之间有更好的关系表达式

$$\omega_e = a \left[\left(\frac{X_z}{\mu} \right)^{1/2} + \frac{b}{Ar} + C \right]^n + d (\text{cm}^{-1}) \quad (7)$$

ω_e 为已经非谐性校正的伸缩振动频率; a, b, c, d, n 为常数, 对于同一系列化合物来说有确定值, n 与化合物类型有关, a, b, c, d 的大小是运用最小二乘法由计算机处理结果给出; μ 为折合原子量; Ar 为系列中不同元素的原子量(如对于 HF、LiF、NaF、KF、RbF、CsF 系列, Ar 为 H、Li、Na、K、Rb、Cs 的原子量); X_z 为系列中不同元素的价态电负性。引用的光谱数据来自文献^[10]。

对于双原子分子系列, ω_e 与 $\left(\frac{X_z}{\mu} \right)^{1/2}$ 基本上成直线性关系, 但有些直线发生不同程度弯曲, 若在 $\left(\frac{X_z}{\mu} \right)^{1/2}$ 基础上加一个 $\frac{b}{Ar}$ 修正项, 则 ω_e 对 $\left[\left(\frac{X_z}{\mu} \right)^{1/2} + \frac{b}{Ar} \right]$ 作图时得到较好的直线, 斜率为 a , 截距为 d , 则(7)式简化为

$$\omega_e = a \left[\left(\frac{X_z}{\mu} \right)^{1/2} + \frac{b}{Ar} \right]^n + d \quad (8)$$

对于 T_d 型四面体化合物, γ (未经非谐性校正的伸缩振动频率) 与 $\left[\left(\frac{X_z}{\mu} \right)^{1/2} + \frac{b}{Ar} \right]$ 成抛物线关系, 因此(7)式中的 n 值取 $\frac{1}{2}$ 。对于 O_h 型正八面体化合物, 作图发现, γ 与 $\left[\left(\frac{X_z}{\mu} \right)^{1/2} + \frac{b}{Ar} \right]^{1/4}$ 成直线关系, 因此, n 值取 $\frac{1}{4}$ 。

表1 各系列中 a, b, c, d, n 常数值比较.

系列名称	频率	a	b	c	d	n
$M_1 F$	ω_e	1870	0.715	0	-91.42	1
$M_1 Cl$	ω_e	1462	0.558	0	-59.05	1
$M_1 Br$	ω_e	1340	0.490	0	-43.46	1
$M_1 I$	ω_e	906.6	1.000	0	29.40	1
$M_2 Cl$	ω_e	2350	0.048	0	-157.2	1
$M_N O$	ω_e	6078	0	0	-993.6	1
$M_N S$	ω_e	3352	0	0	-261.5	1
$M_1 O$	ω_e	8487	0	-2.880	638.3	2/3
$[M_1 Cl_4]^-$	γ_1	316.5	-2.000	-0.2105	300.2	1/2
$[M_1 Cl_4]^-$	γ_3	1529	-2.000	-0.2115	262.5	1/2
$M_N Cl_4$	γ_1	325.5	-2.000	-0.2171	335.5	1/2
$M_N Br_4$	γ_1	86.90	0	-0.1800	218.2	1/2
$[M_1 H_4]^-$	γ_1	2543	-0.338	0	-1370	1/2
$M_N H_4$	γ_3	2208	1.500	0	-916.8	1
$M_N D_4$	γ_3	2064	1.500	0	-509.4	1
$[M_1 F_6]^{2-}$	γ_1	144.8	-1.200	0.2864	468.0	1/4

$M_1 = H, Li, Na, K, Rb, Cs, M_2 = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, M_3 = B, Al, Ga, In, Tl, M_N = C, Si, Ge, Sn, Pb.$

从表1可以看出: (I) 碱金属卤化物各系列关系式中常数 a 从 F、Cl、Br 到 I, 逐渐减少, 分别为 1870、1462、1340 和 906.6, 它们与各卤素的 Allred 电负性 (由于张永没有给出负价的电负性数据) 基本上呈线性关系: $a = 468X_a$ (X_a 为 Allred 电负性). 它们的常数 b 逐渐减小 (I 例外). 常数 d 逐渐增大. (II) n 值随化合物中原子个数增多而减小, AB 型的 n 值为 1, 但 $M_1 O$ 系列例外, 其 n 为 2/3; AB_4 型的 n 值均为 1/2; 但 $M_N H_4$ 和 $M_N D_4$ 系列例外, 它们的 n 值均为 1; AB_6 型的 n 值为 1/4. (III) AB 型的 c 值为零, $M_1 O$ 系列例外, 具有双键的 AB 型系列的 b 值为零.

表2 ω_e 计算值与实验值的比较

分子式	X_a	ω_e (in cm^{-1})		
		实验值	计算值	相对误差 (%)
$H^{19}F$	2.271	4138.5	4138.5	0
$^7Li^{19}F$	0.943	906.2	902.7	-0.39
$^{23}Na^{19}F$	0.956	536.1	533.8	-0.43
$K^{19}F$	0.897	426	438.0	+2.82
$Rb^{19}F$	0.891	376	372.0	-1.06
$Cs^{19}F$	0.886	353	350.5	-0.71
$H^{35}Cl$	2.271	2991	2991	0
$^7Li^{35}Cl$	0.943	641	645.2	+0.65
$^{23}Na^{35}Cl$	0.956	366	360.0	-1.64
$K^{35}Cl$	0.897	281	284.3	+1.17
$Rb^{35}Cl$	0.891	228	227.4	-0.26
$Cs^{35}Cl$	0.886	209	208.4	-0.29

续上表

分子式	X_e	ω_e (in cm^{-1})		相对误差(%)
		实验值	计算值	
HBr	2.271	2649.7	2647	-0.10
$^7\text{LiBr}$	0.943	563	563.3	+0.05
$^{23}\text{NaBr}$	0.956	302	295.2	-2.25
KBr	0.897	213	220.1	+3.33
RbBr	0.891		161.2	
CsBr	0.886		140.4	
HI	2.271	2309.5	2310	+0.02
^7LiI	0.943	498	500.8	+0.56
^{23}NaI	0.956	258	269.7	+4.53
KI	0.897	212	209.8	-1.04
RbI	0.891		159.8	
$^{133}\text{Cs}^{127}\text{I}$	0.886	142	142.0	0
$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}$	1.476	839.1	840.0	+0.11
$^{27}\text{Al}^{35}\text{Cl}$	1.107	481.3	480.4	-0.19
$^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	1.123	365	361.3	-1.01
$^{115}\text{In}^{35}\text{Cl}$	1.079	317.4	315.3	-0.66
Tl^{35}Cl	1.096	287.5	293.4	+2.05
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	1.858	2170.2	2170	-0.01
$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$	1.373	1242	1238	+0.32
$^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}$	1.380	985.7	974.5	-1.14
Sn^{16}O	1.259	822.4	822.4	0
Pb^{16}O	1.241	721.8	766.2	+6.15
$^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	1.858	1285.1	1285	-0.01
$^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$	1.373	749.5	755.2	+0.76
$^{74}\text{Ge}^{32}\text{S}$	1.380	575.8	571.5	-0.75
SnS	1.259	487.7	487.7	0
$^{208}\text{Pb}^{32}\text{S}$	1.241	428.1	447.4	+4.51
$^9\text{Be}^{16}\text{O}$	1.460	1487.3	1487	-0.02
$^{24}\text{Mg}^{16}\text{O}$	1.208	785.1	784.5	-0.08
Ca^{16}O	1.032	650.0	650.0	0
Sr^{16}O	1.004	653.5	654.8	+0.20
Ba^{16}O	1.005	669.8	668.3	+0.22
Ra^{16}O	0.963		691.7	

表3 γ 的计算值与实验值的比较

分子式	X_2	实验值		计算值		相对误差(%)	
		γ_1	γ_2	γ_1	γ_2	u_1	u_2
[BCl ₄] ⁻	1.966	396	723	395.0	723	0	0
[AlCl ₄] ⁻	1.499	348	498	353.3	511.0	+1.52	+2.61
[GaCl ₄] ⁻	1.562	343	370	343.2	465.2	+0.06	+25.7
[InCl ₄] ⁻	1.445	321	337	317.2	332.5	-1.18	-1.34
[TlCl ₄] ⁻	1.485	312	293	312.0	293.0	0	0
CCl ₄	2.536	460		460.7		+0.15	
SiCl ₄	1.769	423		406.7		-3.85	
GeCl ₄	1.799	396		392.1		-0.98	
SrCl ₂	1.583	369		362.5		-1.76	
PbCl ₂	1.557	331		335.5		+1.36	
CBr ₄	2.536	267		267.0		0	
SiBr ₄	1.769	246.7		247.3		+0.24	
GeBr ₄	1.799	235.7		235.0		-0.30	
SnBr ₄	1.583	222.1		222.1		0	
CH ₄	2.536		3019		3019	0	
SiH ₄	1.769		2192		2190	-0.09	
GeH ₄	1.799		2114		2111	-0.01	
SnH ₄	1.583		1901		1901	0	
CD ₄	2.536		2259		2259	0	
SiD ₄	1.769		1597		1610	+0.81	
GeD ₄	1.799		1522		1518	-0.26	
SnD ₄	1.583		1368		1368	0	
[¹⁰ BH ₄] ⁻	1.966	2270		2270		0	
[AlH ₄] ⁻	1.499	1757		1757		0	
[GaH ₄] ⁻	1.562	1807		1807		0	
[AlF ₆] ³⁻	1.499	541		541.0		0	
[GaF ₆] ³⁻	1.562	535		532.5		-0.47	
[InF ₆] ³⁻	1.445	497		502.3		+1.07	
[TlF ₆] ³⁻	1.485	478		478.0		0	

删除 P₂O₅、P₂S₅、NaI 和 [GaCl₄]⁻ (γ_2) 四个较大的误差后, 平均相对误差为 0.60%, [GaCl₄]⁻ 的 (γ_2) 误差特别大, 达到了 25.7%, 可能是它的 γ_2 谱峰归属不正确所致。

3 讨论

上面给出了74个化合物的振动频率与元素价态电负性之间经验关系的一种新的表达式, 对上述化合物计算结果的平均相对误差为0.60%, 比文献[1]、[3]、[5]上按各自经验关系式计算出的误差都小。对上述经验关系的新表达式, 如果用 Pauling 电负性或 Allred 电负性代替

X_z , 则结果产生大于4.5%的相对平均误差, 说明价态电负性比较合理地反映了元素振动光谱的性质. 对于相同元素组成的不同价态的化合物, 如 $[\text{VF}_6]^-$ 、 $[\text{VF}_6]^{2-}$ 、 $[\text{VF}_6]^{3-}$ 系列, $[\text{FeO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{FeO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{FeO}_4]^{4-}$ 系列, $[\text{NO}]^{2-}$ 、 $[\text{NO}]^-$ 、 NO 、 $[\text{NO}]^+$ 系列等等, 它们也分别符合(7)式的形式, 它们的振动频率分别随着V、Fe、N的价态升高、价态电负性增大而增大. 在这方面, 运用价态电负性概念更为合理.

从碱金属卤化物各系列的新表达式中可看出, ω_e 大致与 $X^- (X_r^+/\mu)^{1/2}$ 成正比, 说明阴、阳离子或带部分电荷的原子的电负性对力常数 K 同样起加强作用. 可以这样认为, 当质点偏离平衡位置时受到的作用力, 主要来自两个方面, 一个是电荷的静电相互作用, 另一个是共价键的束缚作用, 而且共价键作用占主要部分, 这样两者电负性增大都有利于共价键束缚作用增强, 表现出大的力常数.

人们曾认为在周期表的同一族中, AH 的伸缩频率随着 A 原子质量的增加而减小, 但是, Shirk和Shriver^[11]注意到, AH_4^- 离子的频率和相应的力常数在ⅢA族中表现异常

	$[\text{BH}_4]^-$	$[\text{AlH}_4]^-$	$[\text{GaH}_4]^-$	
ν_1	2270	1757	1807	cm^{-1}

这是由于只考虑到 μ 对 ν_1 影响, 而没有考虑元素价态电负性对 ν_1 影响. Ga^{3+} 的价态电负性特别大, 高于 Al^{3+} 的价态电负性, 在价态电负性起主要作用的情况下, $[\text{GaH}_4]^-$ 的 ν_1 高于 $[\text{AlH}_4]^-$ 是可以理解的.

影响化合物振动频率的因素很多, 有电负性、键级、键长、结构等, 因此在 ν 与 X_r 之间很难找到一个适合于所有化合物的理想经验关系式. 上述经验关系的新表达式至少能定性和在各个系列中定量说明两者之间的关系. 新的关系式比以前各种关系式多了一个 $\frac{b}{Ar}$ 修正项, 新的关系式中常数 a 、 b 、 c 、 d 、 n 物理意义有待于探讨.

郑能武老师对此文热情帮助, 特此感谢.

参 考 文 献

- [1] Giridy W, *J. Phys.*, 14(1946), 305.
- [2] Varshni Y P, *J. Phys.*, 32(1958), 1-9.
- [3] Hussian Z, *Can. J. Phys.*, 43(1965), No. 9, 1690.
- [4] Singh S P, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 6(1968) (7), 386-388.
- [5] Bhutra M P, *Spectrosc. Lett.*, 2(1969) (7), 213.
- [6] Calder V, *Z. Phys. Chem.*, 249(1972)(1-2), 123.
- [7] Yong he Zhang, *Inorg. Chem.*, 21(1982), 3886.
- [8] 郑能武, 科学通报 22, (1977), 531.
- [9] 郑能武, 原子新概论, 江苏教育出版社, 南京, 1988.
- [10] 中本一雄著, 黄德如等译, 《无机和配位化合物的红外和拉曼光谱》, 化学工业出版社, 北京, 1986.
- [11] Shirk A E Shriver D F, *J. Am. Chem. Soc.*, 95(1973), 5904.

A New Expression of the Relation of Vibration Frequencies of IR and RAMAN Spectrum for Inorganic Compounds to the Electronegativities of Elements in Valence

Xu Xiaolong Liu Qingliang

(Department of Applied Chemistry)

Abstract

Many empirical equations, the vibration frequencies of IR and Ramam for inorganic compouds with electronegativities, have been studied, By using the electronegativities of elements in valence states, a new expression, relating the vibrational freqeuncies to the electronegtivities of elements in valence, has been introduced. Calculations of vibrational frequencies consist perfectly with experimental values. Average relative errors are <0.60%. The results show that electronegativities of elements in valence justifiably reveal the Spectral properties of the elements.

Key words: IR, raman, vibration, frequency, electronegativity, inorganic compound propertics.

中十六、十七世纪时，人们开始研究无机化合物的光谱性质。随着科学的发展，人们发现许多无机化合物的光谱性质与其电负性密切相关。本文提出了一种新的表达式，将振动频率与元素的电负性联系起来。计算结果表明，该表达式与实验值非常吻合，平均相对误差小于0.60%。这说明元素的电负性可以较好地揭示元素的光谱性质。

DV— X_{α} 计算 $\text{MgO}:\text{V}^{2+}$ 晶体场谱

杨金龙 夏上达 邓开明

(基础物理中心) (物理系) (基础物理中心)

摘 要

用延伸的 DV— X_{α} 方法计算了 $\text{MgO}:\text{V}^{2+}$ 晶体的全部晶场光谱项能,得到了与实验值较一致的结果.

关键词: DV— X_{α} 方法,配位场理论,晶场光谱.

中图法分类号: O561.3

1 引言

固体中的过渡金属离子因具有一些有重要价值光谱特征,磁学特性和热力学性质,几十年来一直是人们广泛研究的课题^[2-4],近年来,众多的从头算或近从头算方法对其基态中的单电子能谱进行了大量研究,得出了许多有意义的结果^[5-6]. 但对其激发态和多电子能谱的研究却不多见,而只有这方面的理论结果才能与实验光谱测量结果有直接的联系,所以最近我们延伸通常的单电子 DV— X_{α} 计算,应用 Bird 等人^[7]建立的过渡金属络合物配位场理论,提出一种从头计算过渡金属络合物晶场谱的方法^[1]. 也已将该方法应用于著名激光晶体红宝石的晶场谱计算,得到了与实验相一致的结果^[8].

本文这种方法的进一步应用,对 $\text{MgO}:\text{V}^{2+}$ 晶体的晶场谱进行计算研究. 虽然 $\text{MgO}:\text{V}^{2+}$ 晶体的晶场谱几十年前已进行了实验测量^[9],但对它们的理论解释除了经验的晶场拟合方法外至今还是一片空白. 我们一方面通过计算,为实验数据提供可靠的理论基础;另一方面通过所得的结果与实验结果的比较,验证所用方法的有效性.

1990年6月9日收到.

* 国家自然科学基金资助课题.

2 方法

2.1 DV-X_α 计算

离散变分 X_α 方法(DV-X_α)是一种有效的研究大分子和固体电子结构的量子化学分子轨道计算方法. 它的理论基础是 X_α 理论, 该理论的要点就是在 Hartee-Fock 方程基础上, 对交换势能作统计平均近似. 因已有文献[10-11]对此方法进行了详细讨论, 这里我们仅列出它的主要近似和特点.

在 DV-X_α 方法中,

(a) 通常的非局域 HF 交换能 $V_{ex}(r)$ 被一个仅依赖于局域电子密度 $\rho(r)$ 的 X_α 势所取代:

$$V_{ex} = V_{x\alpha} = -3\alpha \left[\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right]^{1/3} \quad (1)$$

式中 α 为一常数, 其取值范围为 $2/3 \leq \alpha \leq 1$.

(b) 久期方程被直接数值求解, 方程中的哈密顿矩阵元 H_{ij} 和重叠积分 S_{ij} 近似地通过对一组取样点加权求和而得到

$$H_{ij} = \sum_m \omega(r_m) \varphi_i^*(r_m) \hat{H} \varphi_j(r_m) \quad (2)$$

$$S_{ij} = \sum_m \omega(r_m) \varphi_i^*(r_m) \varphi_j(r_m) \quad (3)$$

式中 $\omega(r_m)$ 为取样 r_m 上的统计权重.

(c) 库仑积分的计算通过对体系电荷密度 ρ 引入如下近似(SCC 近似)而简化:

$$\rho \approx \rho_{SCC} = \sum_{nl} f_{nl}^v |R_{nl}(r_v)|^2 \quad (4)$$

式中 f_{nl}^v 为第 v 个原子的第 nl 壳层的 Mulliken 集居数, $R_{nl}(r_v)$ 为其对应的径向函数, r_v 为距该原子核的距离.

(d) 单电子态 ψ_i 和本征值 ϵ_i 的求解迭代过程是以体系电荷密度是否自治为标准:

$$\begin{array}{c} \rho_{\text{atom}} \rightarrow \rho \rightarrow Vc + V_{x\alpha} \\ \uparrow \quad \quad \quad \downarrow \\ \{ \epsilon_i, \psi_i \} \end{array} \quad (5)$$

(e) 基函数采用单格位轨道(SSO)基, 即在自由原子(离子)哈密顿中附加一项漏斗势阱所得的单电子定态轨道波函数.

2.2 晶场谱计算

过渡金属络合物的晶场跃迁光谱项能量主要决定于单电子轨道的晶场能量分裂和电子间的静电排斥能变化. 下面我们以立方络合物为例, 简要给出在配位场理论框架中对这两个因素的考虑和它们的 DV-X_α 计算公式, 详细讨论参见文献[1].

2.2.1 单电子轨道的晶场能量分裂

在立方对称络合物里, 中心过渡金属离子的 d 轨道与配体轨道组合而成两组单电子分子轨道 t_2 和 e :

$$|t_2\rangle = C_{2m} |3d\rangle + C_{ex} |\pi\rangle \quad (6)$$

$$|e\rangle = C_{em} |3d\rangle + C_{eo} |\sigma\rangle \quad (7)$$

式中 $|\pi\rangle$ 、 $|\sigma\rangle$ 为由配位体 π 、 σ 轨道分别线性组合而成的 t_2 和 e 型对称化匹配轨道。对 $N = m + n$ 个电子的给定配位场组态 $t_2^m e^n$ ，晶场哈密顿 \hat{H}^{CF} 在这组态的所有谱项中是对角化的：

$$\begin{aligned} & \langle t_2^m(S_1\Gamma_1)e^n(S_2\Gamma_2)S\Gamma | \hat{H}^{CF} | t_2^m(S_1'\Gamma_1')e^n(S_2'\Gamma_2')S'\Gamma' \rangle \\ &= \langle t_2^m(S_1\Gamma_1)e^n(S_2\Gamma_2)S\Gamma | \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i) \right) | t_2^m(S_1'\Gamma_1')e^n(S_2'\Gamma_2')S'\Gamma' \rangle \quad (8) \\ &= (m\epsilon^{CF}(t_2) + n\epsilon^{CF}(e)) \delta_{SS'} \delta_{\Gamma\Gamma'} \delta_{S_1S_1'} \delta_{\Gamma_1\Gamma_1'} \delta_{S_2S_2'} \delta_{\Gamma_2\Gamma_2'} \end{aligned}$$

式中 S 代表自旋， Γ 代表对称性， $V(r_i)$ 为络合物中包括中心离子实在内的所有离子对 d 电子作用引起的势，而 ϵ^{CF} 即为配位场表象中单电子轨道的晶场能量，它完全不涉及 N 电子间的相到作用能。

如今

$$\Delta_1 = \epsilon^{CF}(e) - \epsilon^{CF}(t_2) \quad (9)$$

为单电子轨道的晶场能量分裂值，则两组态 $t_2^m e^n$ 和 $t_2^{m-1} e^{n+1}$ 之间的晶场能量分裂为 $\Delta_1 \cdot x$ 。

2.2.2 电子间的静电排斥

在立方对称下，与 $(e t_2)^N$ 的配位场态相联系的静电排斥矩阵元可表达成：

$$\langle t_2^m(S_1\Gamma_1)e^n(S_2\Gamma_2)S\Gamma | \hat{G} | t_2^{m-1}(S_3\Gamma_3)e^{n+1}(S_4\Gamma_4)S\Gamma' \rangle \quad (10)$$

式中 $\hat{G} = \sum_{j < k}^N \hat{G}_{jk} = \sum_{j < k}^N \frac{1}{r_{jk}}$ 。这些矩阵元全部可通过10个双电子静电排斥积分参数(Griffith 参数) a, b, c, \dots, i, j 的线性组合来表示，而不需对轨道的具体形式作任何假定。在表1中给出了Griffith 参数的定义，以及当轨道仅为 d 轨道时，这些参数的晶场 Racah 参数 A, B, C 的表达式。

表1 Griffith 参数定义

参数	分子轨道	原子 d 轨道
a	$\langle \xi\xi \hat{G}_{12} \xi\xi \rangle$	$A + 4B + 3C$
b	$\langle \xi\eta \hat{G}_{12} \xi\eta \rangle$	$A - 2B + C$
c	$\langle \xi\theta \hat{G}_{12} \xi\theta \rangle / \sqrt{3}$	$2B$
d	$\langle \xi e \hat{G}_{12} \xi e \rangle$	$A - 2B + c$
e	$\langle \theta\theta \hat{G}_{12} \theta\theta \rangle$	$A + 4B + 3C$
f	$\langle \theta e \hat{G}_{12} \theta e \rangle$	$4B + C$
g	$\langle \theta\eta \hat{G}_{12} \theta\eta \rangle$	$B + C$
h	$\langle \theta\eta \hat{G}_{12} \eta e \rangle / \sqrt{3}$	B
i	$\langle \theta\zeta \hat{G}_{12} \eta\zeta \rangle$	$\sqrt{3} B$
j	$\langle \xi\eta \hat{G}_{12} \eta\zeta \rangle$	$3B + C$

注： ξ, η, ζ 为 t_2 轨道的三个分量； θ, e 为 e 轨道的两个分量。

由 Griffith 参数和 Δ_1 ，我们可写出任一 $(t_2 e)^N$ 组态簇的静电能和晶场能矩阵。将这些矩阵对角化，便可求得 $(t_2 e)^N$ 组态簇的全部晶场光谱项能量。

2.2.3 Griffith 参数和 Δ_1 的 DV-X α 计算公式

DV-X α 方法由于采用了简便的取样点求和数值技术，用通常方法计算得到单电子轨道波函数 $\psi(r)$ 在各取样点上的值后，可方便地写出使用这种单电子波函数计算 Griffith 参数的公式：

$$\begin{aligned} \langle \psi_i \psi_j | \hat{G}_{12} | \psi_r \psi_s \rangle &= \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_r(1) \psi_s(2) \rangle \\ &= \sum_p \sum_q \omega(r_p) \psi_i^*(r_p) \psi_r(r_p) \cdot \frac{1}{|r_p - r_q|} \omega(r_q) \psi_j^*(r_q) \psi_s(r_q) \end{aligned} \quad (11)$$

式中 p, q 是对取样点求和.

单电子轨道的晶场能量分裂 Δ_1 的计算, 需借助 DV-X_α 过渡态计算和 Griffith 参数, 其计算公式^{7]}:

$$\Delta_1 = \Delta c + \Delta G \quad (12)$$

$$\Delta c = (\varepsilon(e) - \varepsilon(t_2)) |r^{n-0.5, s+0.5} \quad (13)$$

$$\Delta G = \frac{1}{5}(m-1)a + \frac{4}{5}(m-1)b + (n-m+1)(c+d) \quad (14)$$

$$-ne + \frac{5}{3}nf + \frac{1}{2}(m-n-1)(g+h) + 2(m-1)j$$

这里 e 为 DV-X_α 过渡态计算所得到的单电子轨道能量, 它部分地包含了其它 d 电子对所研究的 d 电子的平均相互作用, 故很不同于前面所说的 ε^{CF} .

3 结构模型与计算参数

MgO:V²⁺ 晶体的发光性质, 可通过发光中心 V²⁺ 及其最近邻的六个 O²⁻ 形成的离子簇 (VO₆)⁻¹⁰ 计算得到. 我们知道, MgO 晶体结构属于立方晶系, 其格位对称点群为 O_h 群, 当 V²⁺ 掺入其中替代 Mg²⁺ 离子而成为发光中心时, 可近似认为局域结构没发生畸变. 因此, 可将离子簇 (VO₆)⁻¹⁰ 的对称性定为 O_h 点群对称, 且 V-O 键长取为 MgO 晶体中 Mg-O 最近邻距离, 即 2.105 Å.

本文将冻芯的自旋限制(NSP)和非限制(SP)模型用于 DV-X_α 单电子计算. 在单电子计算过程中, 基取数值离子 SSO 基, 即 V_{3s}[±], O_{2p}[±], 外加内半径为 3 a. u.、外半径为 4.5 a. u.、深为 3 a. u. 的漏斗形势阱, 取样点分布采用丢番图(Diophantus)积分规则, 总数为 3000 点; 外部原子对离子簇的影响用带电的 Watson 球来模拟, 球半径为 4.7 a. u., 带电量为 +10e; α 参数等于 0.7, 自洽迭代收敛精度为 10⁻⁴.

双电子积分计算需要大的计算量, 为节省机时, 在保证一定精度的同时, 我们保持取样点规则与单电子计算的相同, 而取点总数减少一半.

4 结果与讨论

4.1 单电子态和能量

图1给出了 NSP 和 SP 两种计算所得到的 (VO₆)⁻¹⁰ 离子簇的基态单电子轨道能级分布. 从图中可看出, 由于自旋极化的引入, 造成了自旋向上轨道和自旋向下轨道的分裂, 并且自旋极化对那些电子配对的配位离子实占据轨道影响不大, 而对电子未配对的占据轨道和空轨道则有着较大的影响. 另外, 由 SP 计算结果可得 (VO₆)⁻¹⁰ 的基态电子组态为 (2t_{2g} ↑)³, 对应于 ⁴A_{2g}.

基态谱项,与实验结论一致.

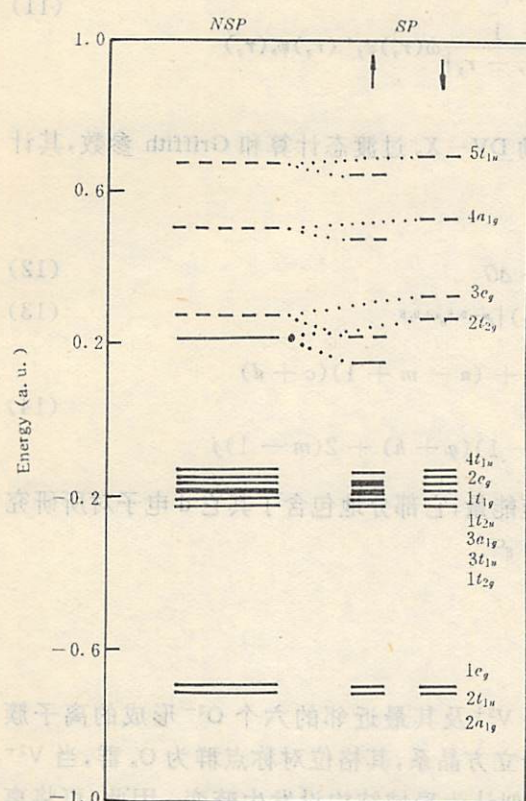


图 1

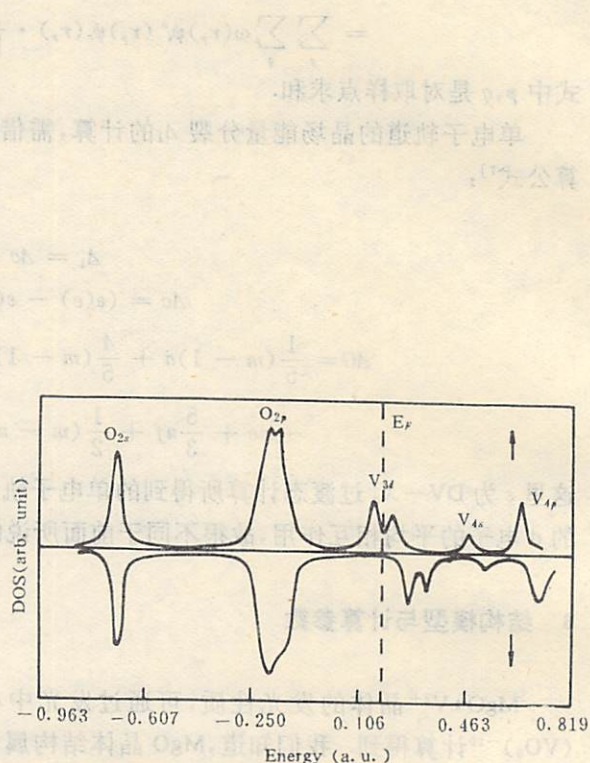


图 2

图2为 SP 计算所得到的总态密度图,它是通过对能级求和以及能级作高斯扩展而得到(扩展宽度为0.01a. u.). 一般说来,计算所得的总态密度可和实验 EPX、XPS 等能谱相比较. 因 $\text{MgO}:\text{V}^{2+}$ 晶体缺乏这方面的实验,我们不作进一步讨论,只将图中的峰值按主要轨道成分来标记.

对 V、O 原子轨道进行的 Mulliken 集居数分析结果,列于表2. V 离子的净自旋为+3.041,对应的磁矩为 $3.915\mu_0$,与实验测量值 $3.9\mu_0$ ^[12]一致. V 离子的有效电荷 $5-3.18=1.82$,明显低于自由离子时的+2,体现了由于分子轨道效应导致的由配体向中心离子的电荷转移.

表 2 原子轨道的 Mulliken 集居数分析

V	电荷	净自旋	O	电荷	净自旋
3d	3.16	3.042	2s	1.99	0.000
4s	0.01	0.003	2p	5.97	-0.010
4p	0.01	-0.004			
总计	3.18	3.041	总计	7.96	-0.010

表3 晶场轨道的本征值和轨道集居数

轨道	本征值 ϵ_i (a. u.)	轨道集居数(%)		
		V _{3d}	O _{2s}	O _{2p}
3e _g ↓	0.3276	85	3	12
2t _{2g} ↓	0.2703	97	/	3
3e _g ↑	0.2173	81	3	16
2t _{2g} ↑	0.1539	95	/	5

我们最感兴趣的是位于费密能级附近的晶场轨道2t_{2g}和3e_g,表3给出了它们由SP计算所得的本征值和轨道集居数,由轨道集居数分析,我们可看出晶场轨道2t_{2g}和3e_g都明显具有V的3d特征,同时混入少量的配体轨道贡献(eg型轨道确有较多混合). 而由晶场轨道的本征值,我们有:

$$\Delta\epsilon^e = \epsilon(3e_g \uparrow) - \epsilon(2t_{2g} \uparrow) = 13.915\text{kK} \quad (15)$$

$$\Delta\epsilon^e(t) = \epsilon(2t_{2g} \downarrow) - \epsilon(2t_{2g} \uparrow) = 25.547\text{kK} \quad (16)$$

$$\Delta\epsilon^e(e) = \epsilon(3e_g \downarrow) - \epsilon(3e_g \uparrow) = 24.208\text{kK} \quad (17)$$

$\Delta\epsilon^e$ 的值近似表示晶场理论中的10Dq大小,它与10Dq的实测13.20kK^[9](1kK = 10³cm⁻¹)相符合; $\Delta\epsilon^e(t)$ 和 $\Delta\epsilon^e(e)$ 的值体现了自旋极化效应的强弱,它们和用自旋极化裂矩经验公式^[13] $\Delta\epsilon^e(t) = \Delta\epsilon^e(e) = n(3.5B + 1.4C)$ 得到的值20.034kK相接近. 这里,经验公式中的n为非成对电子数, B = 0.766kK, C = 2.855kK^[12].

4.2 3d³配位场项能

利用NSP DV-X_α单电子结果,进行DV-X_α双电子静电积分和过渡态计算,我们得到了十个静电排斥Griffith参数和 Δ_1 ,列于表4. 从表中可看出,Griffith参数的数值有三种档次,分属三类不同的双电子静电积分:a、b、d和e参数的值在10²kK量级,对应于双电子库仑积分;f、g和j参数的值为数个kK量级,对应于双电子交换积分;而c、h和i参数的值在1~2kK之间,对应于一般的双电子静电积分. 另外,对照表1,我们可发现在晶场理论里本应相等的a和e及b和d,在配位场理论框架下不再相等,t₂轨道的双电子库仑积分比e轨道的大了十几个kK,证实了Jorgensen^[14]对t₂、e轨道的不同特征的推断.

表4 Griffith参数和 Δ_1 的DV-X_α计算值(kK)

a	b	c	d	e	f
166.79	155.96	1.73	154.52	159.27	5.49
g	h	i	j	Δ_c	Δ_1
3.15	1.03	-1.75	4.73	13.12	17.26

有了10个Griffith参数和 Δ_1 ,利用文献[1]给出的(t₂e)³组态簇的静电和晶场能矩阵,我们得出了MgO:V²⁺晶体的全部晶场谱项能量. 表5列出了这些计算结果和实验测量到的部分光谱项位置^[9]. 可以看出,在可比光谱项中,理论值和实验值符合得非常好,并且由此方法求出的10Dq(对应于⁴A_{2g}→⁴T_{2g})13.429kK比前面用自旋极化单电子轨道能量差估算的10Dq更接近实验值,这些都再次验证了我们这种方法的有效性.

5 结论

本文将我们提出的一种 $DV-X_0$ 计算过渡金属络合物的晶场谱方法用于 $MgO:V^{2+}$ 晶体研究,首次从第一性原理出发,在不依赖于任何实验光谱参数前提下,得到了 $MgO:V^{2+}$ 晶体的全部晶场跃迁光谱项能,为实验光谱测量提供了可靠的理论基础. 通过所得结果和实验数据的一致性,也再一次证实了这种计算方法的有效性. 因而,此方法可望用于其他过渡金属掺杂晶体、过渡金属化合物的光谱研究.

表5 $MgO:V^{2+}$ 晶体的晶场谱项能量(kK)

跃迁 $t_2^4 A_{2g} \rightarrow$	本文计算	实验测量
$t_2^2 E_g$	11.828	11.499
$t_2^2 e^4 T_{2g}$	13.429	13.200
$t_2^2 T_{1g}$	14.395	
$t_2^2 T_{2g}$	16.628	16.760
$t_2^2 e^4 T_{1g}$	19.834	19.900
$t_2^2 e^2 A_{1g}$	24.968	
$t_2^2 e^2 T_{2g}$	16.795	
$t_2^2 e^2 T_{1g}$	16.796	
$t_2^2 e^2 E_g$	29.604	
$t_2^2 e^4 T_{1g}$	32.429	~ 30.000
$t_2^2 e^2 T_{1g}$	33.210	
$t_2^2 e^2 T_{2g}$	39.089	
$t_2^2 e^{22} T_{1g}$	41.059	
$t_2^2 e^{22} A_{2g}$	42.955	
$t_2^2 e^{22} E_g$	43.230	
$t_2^2 e^{22} T_{2g}$	43.574	
$e^{32} E_g$	60.109	
$t_2^2 e^{22} T_{2g}$	61.962	
$t_2^2 e^{22} T_{1g}$	62.636	

1991年10月 物理学报 第40卷第10期 1991年10月

[1] 杨金龙等, 中国科学 A, 2(1991), 177.

[2] Ballhausen C J, *Molecular Electronic Structures of Transition-Metal Complexes*, McGraw-Hill, Great Britain, 1979, 3-4.

[3] Davis L C, *J. Appl. Phys.*, 59(1986), R26.

[4] Eiggis B N & Reynolds P A, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 5(1986), 265.

[5] Xia xhangda et al., *Phys. Rev. B*, 35(1987), 7631.

[6] Messmer R P, *Int. J. Quant. Chem.*, 75(1973), 371.

[7] Bird B. D. et al., *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 278(1974), 277.

[8] 杨金龙等. 物理学报, 39(1990), 1835.

[9] Sturge M D, *Phys. Rev.*, 130(1962), 639.

[10] Ellis D E & Painter G S, *Phys. Rev. B*, 2(1970), 2887.

[11] Ellis D E et al., *Phys. Rev. B*, 28(1983), 3697.

[12] Griffith J S, *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1961, 487.

[13] Adachi H et al., *J. Phys. Soc. Japan*, 47(1979), 1528.

[14] Jorgensen C K, *Prog. Inorg. Chem.*, 4(1962), 73.

DV-X_n Calculations for the Crystal-Field

Spectra of MgO:V²⁺ Crystal

Yang Jinlong

Xia Shangda

(Center for Fundamental Physics)

(Department of Physics)

Deng Kaiming

(Center for Fundamental Physics)

Abstract

With a DV-X_n method all the crystal-field transition energies of MgO:V²⁺ crystal are calculated non-empirically for the first time. The results obtained are in good agreement with the experimental data.

Key words: DV-X_n method, ligand field theory, crystal-field spectra.

光学活性4(S)-2-甲基-4-甲氧羰基-2-噁唑啉的合成和开环聚合

吴承佩 杨光 潘才元

(材料科学与工程系)

摘 要

以L-丝氨酸为原料,合成了旋光纯度很高的4(S)-2-甲基-4-甲氧羰基-2-噁唑啉单体. 该化合物在对甲基苯磺酸、硫酸二甲酯等引发剂作用下进行正离子开环聚合,获得了具有光学活性的聚合物. 结构分析表明,产物具有两种类型的结构,反应温度以及引发剂用量对这两种结构成份的相对含量有影响. 对开环聚合机理进行了初步探讨.

关键词: 2-噁唑啉,开环聚合,光学活性聚合物

中图法分类号: O633. 221

1 引言

2-噁唑啉类单体的正离子开环聚合,可以得到类似于肽链结构的聚N-酰基乙烯酰胺,它的侧基经反应后又可制备得多种功能性高分子^[1,2]. 光学活性聚合物常常和特定的生理活性有关,在拆分对映异构体和不对称合成中又有较为广泛的应用前景,因而,具有光学活性的2-噁唑啉的合成与开环聚合受到了人们更多的重视^[3,4,5]. 2,4-双取代的2-噁唑啉由于取代基效应的影响,开环聚合的活性往往不高,对于具有光学活性的单体总是伴随着消旋作用. R. E. Hermes 等最近报道了4(S)-2-丙基-4-甲氧羰基-2-噁唑啉的开环聚合,得到了具有光学活性的聚合物,但以后并未能够将这种合成重复出来.

4(S)-2-甲基-4-甲氧羰基-2-噁唑啉的合成未见文献报道. 我们首次合成这一单体并进行了正离子开环聚合,研究了产物的光学活性和聚合机理之间的关系.

3.77ppm(3H, -OCH₃),

4.30~4.70ppm(3H, -CH-CH₂- 多重峰)

比旋光值 $[\alpha]_D^{25} = +145.7$ (C=1 CH₃OH 中)

元素分析 C 49.16% H 6.06% N 9.91% O 34.60%

(计算值: C 50.35% H 6.29% N 9.79% O 33.57%)

2.5 开环聚合

聚合反应在封管中进行. 在纯 N₂ 保护下加入计量过的单体(0.5g)和计算量的引发剂, 减压下封管, 置于设定温度的烘箱中聚合, 得红色透明粘稠液体或深红色固体.

粗产物用少量 CHCl₃ 溶解, 用体积比为 1:2 的乙醚-石油醚混合溶剂沉淀出聚合物. 吸去上部清液, 用水泵抽干. 按上法重复溶解沉淀两次. 随着低聚物和残余单体的除去, 产物会变得难溶于 CHCl₃, 这时可加入少量 CHCl₃-CH₃OH 混合溶剂进行溶解. 最后得一黄色粉末状固体.

3 结果与讨论

3.1 聚合单体 IV 的聚合结果列于表 1 中.

表 1 4(s)-2-甲基-4-甲氧羰基-2-噁唑啉的聚合

编号	引发剂		聚合条件		聚合物		
	类型*	mol 比(%)	温度(°C)	时间(h)	产率(%)	\bar{M}_n **	$[\alpha]_D^{25}$ ***
10	MTS	0.5	120	38	60	2930	0
11	MTS	0.5	90	40	58.9	1920	-14.1
12	MTS	0.6	100	22	35	2780	-25.3
13	MTS	0.6	90	48	42	1490	-23.7
14	MTS	1.2	90	30	56	1610	-34.3
20	DMS	0.5	120	38	57	2980	0
21	DMS	0.6	100	22	26	2620	+12.8
22	DMS	0.8	90	40	29	1810	-17.4
23	DNS	1.7	90	48	47	1670	-25.5
31	BFNE ₁	1.2	90	40	60.7	1940	-20.2
32	BFNE ₂	2.4	90	48	62	1620	-23.7
41	BFE ₁	0.5	90	40	31.8	1860	-17.4

* MTS—对甲基苯磺酸, DMS—硫酸二甲酯, BFNE—三氟化硼单乙胺, BFE—三氟化硼乙醚

** VPO 法测定以 CHCl₃ 作溶剂

*** 甲醇中测定

从表 1 可知, 聚合温度为 120°C 时, 产物无旋光性, 而在低于 100°C 的情况下, 均获得了具有负比旋光值的聚合物(单体 $[\alpha]_D^{25} = +145.7$).

引发剂的类型对聚合物的结构及分子量未见明显的影响, 而当引发剂用量比例增加时, 在我们的实验范围内, 比旋光度是增加的, 但聚合度则呈下降趋势.

聚合反应温度对聚合度有明显影响, 高温下获得的聚合物聚合度较高. 同时, 在引发剂用

量较少时,也可获得较高的聚合度. 反应时间超过 20h 后, 聚合物转化率仍有明显增加, 说明这一开环聚合反应是一个慢增长过程

3.2 结构分析

具有不同光学活性及非光学活性的聚合物样品的 FTIR 谱、¹HNMR 谱、¹³CNMR 谱分别见于图 1、图 2、图 3 中.

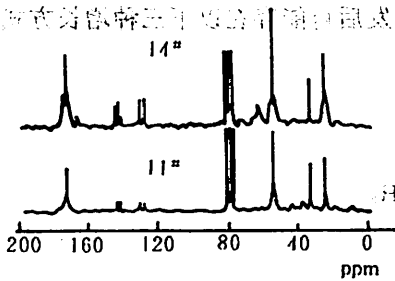


图 1 光学活性(12*)和非光学活性(20*) 聚合物样品的 FTIR 谱(KBr 压片)

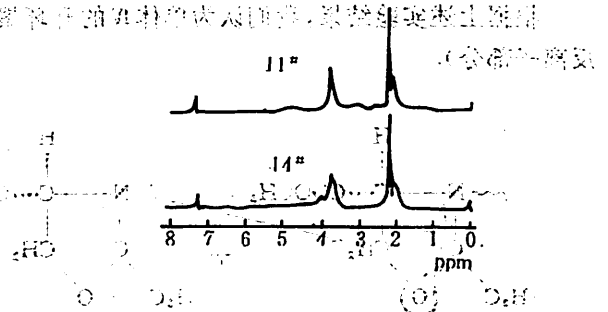


图 2 光学活性不同的聚合物样品 ¹HNMR 谱(11* 样品 [α]_D²⁵ = -14.1, 14* 样品 [α]_D²⁵ = -34.3)

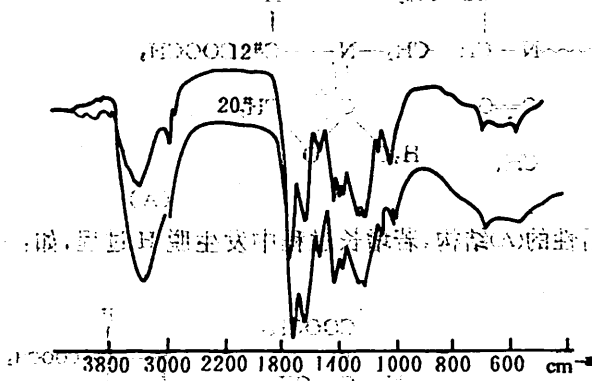
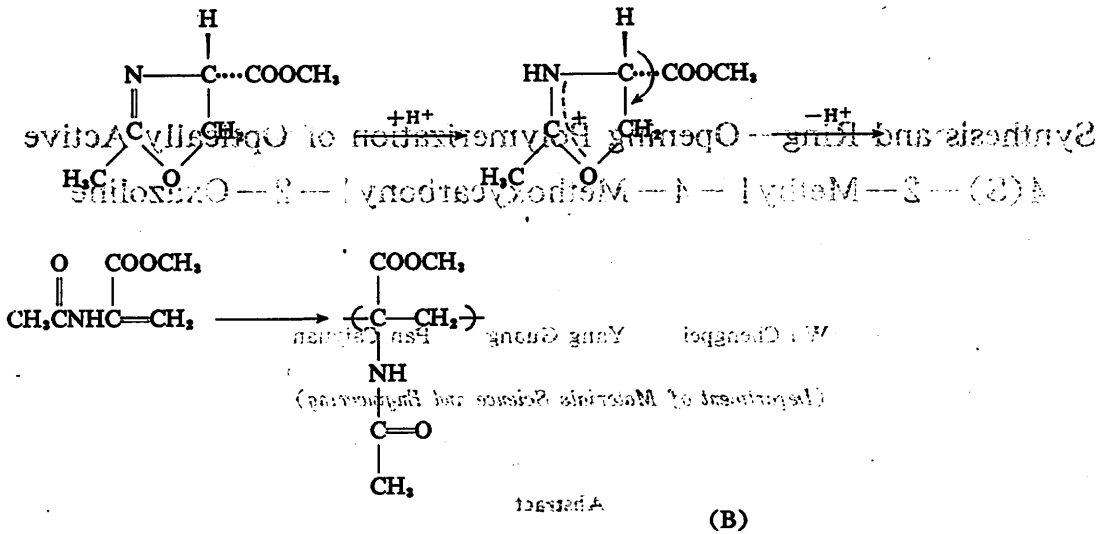


图 3 光学活性不同的聚合物样品 ¹³CNMR 谱

和非光学活性聚合物样品(20*)相比,光学活性聚合物(12*)的 FTIR 谱在相当于叔酰胺羰基吸收的 1644cm⁻¹处有较强的吸收,而在相应于仲酰胺的 1662cm⁻¹和 1533cm⁻¹处的吸收则相对较弱,这表明在光学活性样品中含有较多的叔酰胺结构. 同时这种叔酰胺结构在非光学活性聚合物中也存在.

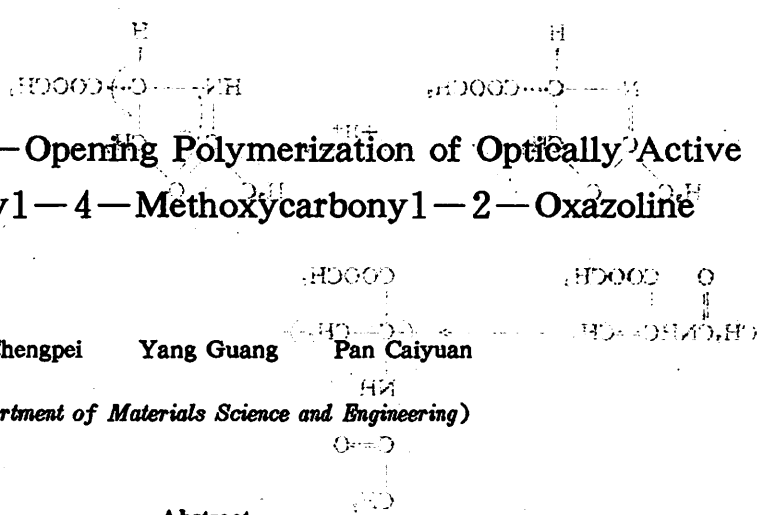
11*和 14*聚合物样品分别具有比旋光值为 -14.1 和 -34.3. 从它们的 ¹HNMR 谱中(图 2)可见前者在 4.8ppm 附近有较明显的仲酰胺上 H 的宽峰,而后者则受到手征性 C 的影响较大,3.75ppm 处甲氧基上 H 的吸收和 2.0ppm 处的亚甲基上 H 的吸收都有明显的峰分裂和变宽现象. 两者的 ¹³CNMR 谱(图 3)的明显差别在于和手征性结构有关的两类羰基(酯羰基和叔酰胺羰基)化学位移有较大的差别(172.2ppm 与 169.8ppm),而在非光学活性结构中这两类羰基的化学位移差别却是不大的(170.5ppm). 和仲酰胺及叔酰胺羰基相连的甲基上 C 的吸收



单体异构化后,双键发生自由基聚合,得到的是无光学活性的结构(B)。所以要提高产物的比旋光,有效的方式是抑制反应过程不饱和产物的生成,但由于引发剂对这三种反应途径的影响还不十分清楚,还无法获得纯光学活性的聚合物。

参 考 文 献

[1] Kobayashi S, Saegusa T, *Ring-Opening Polymers*, 2(1984), 762-790.
 [2] Harris C S, Shriver D F, Ratner M A, *Macromolecules*, 19(1986), 987-989.
 [3] Hamilton J G, Ivin K J, *et al*, *Macromolecules*, 9(1976), 67-71.
 [4] Saegusa T, Hirao T, Ito Y, *Macromolecules*, 8(1975), 87.
 [5] Ivin K J, Kuan-Essig L C, Watt P, *Polymer*, 17(1976), 656-664.
 [6] Hermes R E, Mathias L J, *J. Polymer Sci., Part C Polym. Lett.*, 25, (1987), 161-167.
 [7] Schaefer F G, Peters G J, *J. Org. Chem.*, 28(1961), 2778.



Synthesis and Ring—Opening Polymerization of Optically Active 4(S)—2—Methyl—4—Methoxycarbonyl—2—Oxazoline

Wu Chengpei Yang Guang Pan Caiyuan

(Department of Materials Science and Engineering)

Abstract

由L-丝氨酸经化学合成，制备了新的光学活性单体4(S)-2-甲基-4-甲氧羰基-2-噁唑啉。该单体经硫酸二甲酯或甲苯磺酸催化，进行阳离子开环聚合，得到了光学活性聚合物。结构分析表明，聚合物的结构单元受聚合温度和引发剂用量的影响。初步讨论了聚合机理。

A new optically active monomer of 4(S)—2—Methyl—4—Methoxycarbonyl—2—Oxazoline has been synthesized from L—serine. The cationic ring—opening polymerization of this monomer was initiated with dimethyl sulfate or tolylsulfonic acid and optically active polymer was obtained. The structural analysis show the polymer possess two kinds of structural units which was affect by the temperature of polymerization and the amount of the initiator. The mechanism of polymerization was discussed preliminarily.

Key words: 4(S)—2—Methyl—4—Methoxycarbonyl—2—Oxazoline; Ring—opening polymerization; Optically active polymer.

[1] Kopylov, I. S. *Soviet Chem. Rev.*, 1967, 36, 1000.

[2] Kopylov, I. S. *Soviet Chem. Rev.*, 1967, 36, 1000.

[3] Kopylov, I. S. *Soviet Chem. Rev.*, 1967, 36, 1000.

[4] Kopylov, I. S. *Soviet Chem. Rev.*, 1967, 36, 1000.

[5] Kopylov, I. S. *Soviet Chem. Rev.*, 1967, 36, 1000.

[6] Kopylov, I. S. *Soviet Chem. Rev.*, 1967, 36, 1000.

[7] Kopylov, I. S. *Soviet Chem. Rev.*, 1967, 36, 1000.

统计参数估值方法在检测中的应用

张是勉

摘要

本文论述由观测值对检测参数进行统计估值的方法。先建立包含统计误差的观测值数学模型,再进行参数估值。其优点是一方面可以对参数检测方法的精密度和系统误差进行统计分析;另一方面可以把检测问题转化为统计参数估值问题,并应用当今大量的统计估值理论和方法以及计算机软件。

关键词: 统计参数估值, 似然函数, 无偏估计值, 检测技术

中图分类号: TP13

1 引言

在检测技术中,统计参数估值方法通常需要较多的数学运算,只是依靠普通实验技术人员及传统的仪器设备是难以胜任的。数字电子计算机技术发展,使得在检测技术领域中的应用统计参数估值成为可能,特别是微机和微机接口技术在检测仪表中的应用,促进了参数估值方法的发展。许多统计参数估值方法都要求给出某种拟合度准则的最小值。应用数值函数最小化方法可以避免经典估值方法所固有的收敛困难问题。

许多传统的非统计的参数检测方法是建立在假设观测值是精确的基础上的。如果不满足这个假设的要求,也就是说,如果在实际观测值中存在误差时,那么这些传统方法就不适用了。例如在观测值中包含非线性误差有可能导致被测参数出现系统误差。另外,在许多传统方法中绝大多数只考虑到计算上和概念上的简化,这将意味着以牺牲一定准确度为代价换取的。

2 检测技术中传统的参数计算方法

在许多物理量检测技术中,观测值并不一定是被测物体本身。通常被测物理量经过某种

转换关系可以得到有关的数学模型,其中参数是代表被检测的物理量.我们要讨论的问题是怎样从实际观测值中计算数学模型的参数问题.在各种物理量检测中,对模型参数的传统分析和计算都是建立在假定观测值是精确的基础上.事实上这种假定是无法满足的,下面我将列举一种常用的方法加以说明:

例如:指数函数拟合法

在传统的估值方法中,采用指数函数拟合法是一种常用的方法,这种方法是假设观测值的数学模型为

$$Y(t) = \sum_{i=1}^k a_i e^{-\gamma_i t} \tag{1}$$

式中, $Y(t)$ 为 t 时刻的观测值. $Y(t)$ 的 N 个等间隔时间的观测值为 $Y(0), Y(\Delta), Y(2\Delta), \dots, Y[(N-1)\Delta]$. 我们的目的是从这 N 个等间隔(Δ)时间的观测值来求数学模型中的参数 $(a_1, \dots, a_k; \gamma_1, \dots, \gamma_k)$. 上面 Δ 和 t 分别表示采样时间间隔和时间.

我们令 $Y_n = Y(n\Delta)$, 它表示第 n 个间隔的采样值. 为了讨论简便起见, 在上面(1)式模型参数中, 我们只考虑对 γ_k 的计算. 因此第 n 个时间的采样值可表示为 $Y_n = Y(n\Delta) = e^{-\gamma_k n\Delta}$. 这样, Y_n 应满足下面的 K 阶线性差分方程:

$$a_0 Y_n + a_1 Y_{n-1} + \dots + a_{k-1} Y_{n-k+1} + Y_{n-k} = 0 \tag{2}$$

假定(2)式方程的特征根为 $x = e^{\gamma_k \Delta}$, ($k = 1, \dots, K$), 并且采样值数目 $N \geq 2k$. 这样, 我们可以将 N 个观测值 Y_0, Y_1, \dots, Y_{N-1} 代入(2)式中, 得到 $N - K$ 个线性方程, 其中 a_0, a_1, \dots, a_{k-1} 是待求的系数. 这些线性联立方程的解为 $\hat{a}_0, \hat{a}_1, \dots, \hat{a}_{k-1}$. 我们可以令

$$\sum_{i=0}^{N-1} (\hat{a}_0 Y_i + \hat{a}_1 Y_{i-1} + \dots + \hat{a}_{k-1} Y_{i-k+1} + Y_{i-k})^2 \tag{3}$$

达到最小值. 计算上式中的系数 $\hat{a}_0, \hat{a}_1, \dots, \hat{a}_{k-1}$ 的一个阶梯度等于零, 即可从 k 个线性联立方程解出系数 $\hat{a}_0, \hat{a}_1, \dots, \hat{a}_{k-1}$, 这样, (2)式的特征方程可以表示如下:

$$\hat{a}_0 + \hat{a}_1 X + \hat{a}_2 X^2 + \dots + \hat{a}_{k-1} X^{k-1} + X^k = 0 \tag{4}$$

由上式的特征方程可以求出特征根 X_k , 因 $X_k = e^{\gamma_k \Delta}$, ($k = 1, 2, \dots, k$), 因此, 可求得 γ_k , ($K = 1, 2, \dots, K$).

从以上分析过程可以看到, 其缺点在于未考虑观测值的误差. 如果观测值中出现了误差, 就将产生意想不到的不良后果. 在后面我们将会看到, 当应用指数函数拟合法时, 观测值的误差不仅会导致被测参数 γ_k 的估计值产生统计方差, 而且还会加大估计值 γ_k 同真值之间的系统误差. 另外, 还有许多传统方法只考虑到计算上和概念上的简化, 特别采用图解法必然会使被估计的参数出现很大的误差.

3 观测值的统计模型及其应用

从下面将要讨论的内容可以看到, 建立观测值的统计模型至少有两方面的实用价值: 一方面为研究参数检测方法的精密度和系统误差提供了可能性, 另一方面为选择更精确检测方法提供依据.

我们先讨论指数拟合法的系统误差. 如前面(2)式的特征方程系数 a_0, a_1, \dots, a_{k-1} 可以应

用最小二乘法原理求得. 为了简单起见, 在(2)式中我们只考虑观测值 Y_t 所对应的一个指数项情况. 这样(2)简化成下面形式:

$$a_0 Y_t + Y_{t-1} = 0 \tag{5}$$

式中的 a_0 可以从 Y_t 和 Y_{t-1} 的观测值计算得到. 现在假设观测值 Z_t 可表示为

$$Z_t = Y_t + \epsilon_t \tag{6}$$

式中, Y_t 是准确值, 即指数项的准确值;

ϵ_t 是平均值为 0, 方差为 σ^2 的随机变量.

另外, 我们可以假设 Y_t 与 ϵ_t 是相互独立的. 如果我们以 Z_t 代替 Y_t , 那么对(5)式应用最小二乘法准则, 可以立刻得出 a_0 的最小二乘法估计值:

$$\hat{a}_0 = -\frac{\overline{Z_{t-1} \cdot Z_t}}{\overline{Z_t^2}} \tag{7}$$

式中, $\overline{Z_{t-1} \cdot Z_t}$ 和 $\overline{Z_t^2}$ 表示 $Z_{t-1} \cdot Z_t$ 和 Z_t^2 的平均值. 我们可以对(7)式右边的分子展开:

$$\overline{Z_{t-1} \cdot Z_t} = \overline{Y_{t-1} Y_t + Y_{t-1} \epsilon_t + \epsilon_{t-1} Y_t + \epsilon_{t-1} \epsilon_t} \tag{8}$$

上式中, 每一个 Y_t 与每一个 ϵ_t 以及各个 ϵ_t 都是相互独立的, 因此(8)式右边第2项、第3项和第4项, 当观测值数目 N 增大时, 均收敛到零. 而(7)式分母展开式为

$$\overline{Z_t^2} = \overline{(Y_t + \epsilon_t)^2} = \overline{Y_t^2} + \overline{2Y_t \epsilon_t} + \overline{\epsilon_t^2} \tag{9}$$

上式右边的第二项随着观测值数目 N 增大而收敛到零. 第3项收敛到 σ^2 . 因此(7)式可以简化为

$$\hat{a}_0 \approx -\frac{\overline{Y_t \cdot Y_{t-1}}}{\overline{Y_t^2} + \sigma^2} \tag{10}$$

而 \hat{a}_0 的准确值为 $a_0 = -\overline{Y_t \cdot Y_{t-1}} / \overline{Y_t^2}$, 因此我们可以断定当观测值数目 N 增大时, (10)式的估计值 \hat{a}_0 不会收敛到它的真值 a_0 , 而存在系统误差. 由此可知, (5)式方程的特征根 $X = e^{T\Delta}$ 或者 γ_1 的估计值与它们的真值之间都存在系统偏差. 这个结论很容易推广到(2)式包括多个指数项模型的情形.

观测值统计模型的另一个重要实际应用是可以计算参数估值算法的方差或不精确度. 下面的例子将说明这个问题. 这是一个关于线性回归模型系数的估值问题. 我们设变量 x 和 y 之间的函数关系表示为

$$Y = aX \tag{11}$$

上式中, a 是一个未知数. 我们要根据观测值 $(X_1, Z_1), (X_2, Z_2), \dots, (X_N, Z_N)$ 对 a 进行估值. 这里的 Z_t 是表示 Y_t 的观测值. 假设观测值 X_t 为准确值, 则 Z_t 可以表示为

$$Z_t = aX_t + \epsilon_t \tag{12}$$

上式中, ϵ_t 是平均值为 0, 方差为 σ^2 的随机误差. 下面我们将讨论参数 a 的两种不同估值方法及它们各自的方差.

第一种方法是用分组法求参数 a 的估计值. 这种方法是把观测值 X 的数值从小到大分为三组, 各个组所包括的观测值不互相重叠, 第一组数值最小, 第三组数值最大. 总的观测值数目为 N , 落在第一组和第三组的观测值数目为 pN , 而 $a \leq p \leq 0.5$. 这样 a 的估计值可以由下式求得:

$$a^* = \frac{\bar{Z}_3 - \bar{Z}_1}{\bar{X}_3 - \bar{X}_1} \tag{13}$$

上式中, \bar{Z}_3 和 \bar{Z}_1 表示落在第三组和第一组变量 Y 观测值的平均值, \bar{X}_3 和 \bar{X}_1 表示第三组和第一组变量 X 观测值的平均值. 从几何意义上说, a^* 是通过第一组和第三组观测值重心的直线斜率. 将各个组观测值的平均值代入 (13) 式可求得 (11) 式方程系数 a 的估计值 a^* , 而 a^* 的方差可以证明等于

$$V_{\sigma}(a^*) = \frac{2\gamma^2}{PN(\bar{X}_3 - \bar{X}_1)^2} \tag{14}$$

上式中, PN 为每个组包括的观测值数目;

σ^2 为变量 Y 的观测值方差.

例如: 设 X 的观测值为 $-1.0, -0.6, -0.2, 0.2, 0.6, 1.0$, 全部观测值分为数目相同的两个组, 此时, $PN = \frac{1}{2} \times 6 = 3, \bar{X}_1 = (-1.0 - 0.6 - 0.2)/3 = -0.6, \bar{X}_2 = (0.2 + 0.6 + 1.0)/3 = 0.6$. 将这些数值代入 (16) 式, 我们可以得到参数 a 的估计值 a^* 的方差 $V_{\sigma}(a^*) = 0.46\sigma^2$. 另外, 如果我们取 $P = 1/3$, 则 $PN = 2$, 在 X 观测值不变的情况下, 可得到 a^* 的方差 $V_{\sigma}(a^*) = 0.39\sigma^2$. 在后一种情形中, 有两个观测值 (-0.2 和 0.2) 分在第二组, 在计算 a^* 时未被考虑, 而它的方差却比前一种情形的方差小.

(c) 第二种方法是用最小二乘法原理求参数 a 的估计值. a 的最小二乘法估计值 \hat{a} 是令 $(Z_i - aX_i)^2$ 达到最小值求得的. 其表达式为

$$\hat{a} = \frac{\sum Z_i \cdot X_i}{\sum X_i^2} \tag{15}$$

上式中, Z_i 为 Y_i 的观测值, (15) 式 \hat{a} 的方差可以由下式求得:

$$V_{\sigma}(\hat{a}) = \frac{\sigma^2}{N \cdot \bar{X}^2} \tag{16}$$

以前面所给定的六个变量 X 的观测值 ($-1.0, -0.6, -0.2, 0.2, 0.6, 1.0$) 为例, 观测值数目 $N = 6$, 可以计算出 $\bar{X}^2 = 2.8$, 将它们代入 (16) 式求得 $V_{\sigma}(\hat{a}) = 0.36\sigma^2$. 由此可以比较上述分组法与最小二乘法估值结果的方差, 可知 $V_{\sigma}(\hat{a}) < V_{\sigma}(a^*)$, 由上面例子可以得出结论: 用最小二乘法求得参数 a 的估计值 \hat{a} 的方差小于用其它用分组平均法求得的 a 的估计值 a^* 的方差.

4. 检测参数精确估计值的选择

(c) 在上面讨论的基础上, 要进一步解决的问题是在一般情况下, 怎样找到能够达到最小方差的估计值? 其结论是如果观测值数目是有限的, 那么只有在似然函数满足一定的限制条件下, 估计值才会存在最小方差. kendall 和 stuart (1967年) 的文章给出了这些条件的讨论. 在该文章中证明存在这样的一些估计值, 它们的方差随着观测值数目的增加将逼近最小方差.

在最一般的条件下, 能够逐渐达到最小方差的一类估计值是最大似然估计值. 如果我们设参数 β 的最大似然估计值是 $\hat{\beta}$, 它将使得下面似然函数

$$L = f_1(Z_1; \beta) f_2(Z_2; \beta), \dots, f_n(Z_n; \beta) \tag{17}$$

达到最大. 上式中, Z_1, Z_2, \dots, Z_N 同前面一样是相互独立的观测值. $f_N(Z_N; b)$ 是观测值 Z_N 的概率密度函数. 值得注意的是求似然函数 L 最大值等价于求对数似然函数 $\ln L$ 的最大值. 现在我们将分两种情况讨论:

4.1 线性模型参数的最大似然估计值

为了方便起见, 我们再考虑前面举过的例子, 根据观测值 $(X_1, Z_1), (X_2, Z_2), \dots, (X_N, Z_N)$ 求线性模型 $Y = aX$ 中的参数 a 的数值. 假定 X_N 是准确值, Z_n 为变量 Y 的观测值并可以表示为 $Z_n = aX_n + \epsilon_n, (n = 1, \dots, N)$, 其中 ϵ_n 是平均值为 0, 方差为 σ^2 的正态随机变量. 根据 (23) 式可知, 关于参数 a 的最大对数似然函数是

$$\ln L = -\frac{1}{2} N \ln 2\pi - N \ln \sigma - \frac{1}{2} \sigma^{-2} \sum_{n=1}^N (Z_n - aX_n)^2$$

从上式很容易得到如下结论: 线性模型参数 a 的最大似然估计值 \bar{a} 和最小二乘法估计值 \hat{a} 是相同的. 因此得到

$$\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^N Z_i X_i}{\sum_{i=1}^N X_i^2} \quad (18)$$

因为已经证明 \hat{a} 是具有最小方差的估计值, 所以 \bar{a} 也具有最小方差. 由此我们可以得到以下规则, 即如果一个参数的估计值存在最小方差, 那么这个最小方差可以应用最大似然函数求得 (Norden, 1972年), 而且 \bar{a} 的表达式是一个简单闭型式, 一定有极值存在. 但是并不是所有似然函数估计值都存在这些性质. 这将在下面讨论.

4.2 非线性模型参数的最大似然估计值

前面我们列举的指数函数拟合法就是非线性模型的一个典型例子. 设模型为

$$Y(t; \beta) = \sum_{i=1}^K a_i e^{-\gamma_i t} \quad (19)$$

上式中, $Y(t; \beta)$ 的观测值可以表示为 $Z(t_1), \dots, Z(t_N)$, 其中 $Z(t_i) = Y(t_i) + \epsilon(t_i)$, $\epsilon(t_i)$ 表示平均值为 0 与方差为 σ^2 的相互独立的正态随机变量, t_i 表示采样时间. 现在我们来讨论参数 $\beta = (a_1, \dots, a_K; \gamma_1, \dots, \gamma_K)^T$ 的最大似然估计值问题, 上式中符号 T 表示转置. 为了简单起见, 在下面的讨论中, 将 $Z(t_i), Y(t_i; \beta)$ 和 $\epsilon(t_i)$ 分别用 $Z_i, Y_i(\beta)$ 和 ϵ_i 表示; 并且设 b 为 β 的估计值. β 的对数似然函数为

$$\ln L = -\frac{1}{2} N \ln 2\pi - \sum_{i=1}^N \ln \sigma_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [Z_i - Y_i(b)]^2 / \sigma_i^2 \quad (20)$$

上式中, $\ln L$ 取得最大值的必要条件是它对参数 b 的一阶梯度为 0. 因此最大似然估计值

$$\bar{b} = (\bar{a}_1, \dots, \bar{a}_K; \bar{\gamma}_1, \dots, \bar{\gamma}_K)$$

应满足

$$\sum_{i=1}^N \sigma_i^{-2} [Z_i - Y_i(\bar{b})] e^{-\bar{\gamma}_i t_i} = 0 \quad (21)$$

和

$$\sum_{i=1}^N \sigma_i^{-2} [Z_i - Y_i(\bar{b})] \bar{a}_i t_i e^{-\bar{\gamma}_i t_i} = 0 \quad (22)$$

上式中, $Y_i(\bar{b}) = \sum_{j=1}^K \bar{a}_j e^{-\bar{\gamma}_j t_i}$

我们从 (21) 式和 (22) 式的 $2K$ 个方程可以解出 $\bar{b} = (\bar{a}_1, \dots, \bar{a}_K; \bar{\gamma}_1, \dots, \bar{\gamma}_K)$ 中的 $2K$ 个元素, 即

解得 $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$ 和 $\bar{y}_1, \dots, \bar{y}_n$. 我们从前面讨论可知, 线性和非线性模型参数的最大似然估计值有两个重要的不同点: 第一不同点是用指数函数拟合的非线性模型, 似然函数不满足最小方差估计值的存在条件, 因此, 在这类例子中最大似然估计值的方差只能逐渐地逼近最小方差. 第二不同点是非线性模型参数的最大似然函数不能得到简单的闭型解, 因此只能借助于数值迭代方法才能计算出参数的估计值. 同时必须强调指出, 求最大似然估计值需要知道观测值的概率密度函数. 如果从实际中能够得到有关的概率密度, 那么我们就可以应用最大似然函数法求得参数的估计值. 另外一个很重要的问题是, 如果观测值的数目太少, 则大多数最大似然估计值不能达到最小方差, 并且是有偏的.

在各种物理量检测中, 通常可以认为观测值的概率密度函数是正态模型. 在这种情况下, 最小二乘法估计值和最大似然估计值是等价的. 如果观测值同被估计参数的关系是非线性的, 那么这种估值方法通常称为非线性最小二乘法. 例如前面举的指数函数拟合法就是一个非线性最小二乘法典型的例子. 在原则上, 非线性最小二乘法的参数估计值只能用数值迭代法求解.

实际上, 非线性最小二乘法也广泛地应用于非正态的非线性模型参数估值问题, 因为, 如果缺乏有关观测值的概率密度函数的先验知识, 那么就不能应用最大似然法. 在这种情况下, 虽然可以用最小二乘法求参数估计值, 但是从前面讨论可以得出结论, 这些非线性最小二乘法估计值不等于最大似然估计值, 也不会达到最小方差. 综上所述, 从实用观点来看, 非线性最小二乘法问题的数值解法是非常重要的, 在检测技术中经常会遇到的问题, 有重要的实用价值.

参 考 文 献

- [1] Eykhoff, P. *System identification, Parameter and State Estimation*, 1967 (New York: Wiley)
- [2] Graupe D. *Identification of System*, 1972 (New York: Van Nostrand), 96-111
- [3] IFAC 1967 Preprints IFAC Symp. on Identification and Process Parameter Estimation, Prague (Prague: Academia)
- [4] IFAC 1970 Preprints IFAC Symp. on Identification and Process Parameter Estimation, Prague (Prague: Academia)
- [5] Barry, E. Jones, *Instrument Science and Technology*, 1982 104-127
- [6] Kendall M. G. and Stuart A. *Advanced Theory of Statistics Vol. 2, Inference and Relationship*, 1967 (London: Griffin)
- [7] Norden, R. H., *Int. Statist. Rev.* 40(1972), 329-54,

1991年10月 1991年10月 1991年10月 1991年10月
 1991年10月 1991年10月 1991年10月 1991年10月
 JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Application of Statistical Parameter Estimation Methods to Measurements

张世冕
 Zhang Shimian

(Department of Management Science)

(摘要)
 Abstract

In this paper statistical methods for estimation of measurement parameters from observations are discussed. A mathematical model of the observations that includes statistical errors are used and applied for Parameters estimation. Advantages of statistical model method are discussed. In the first place, statistical models of observations offer possibility to analyse statistically the precision and systematic errors of parameter measurement methods. Furthermore, parameter measurement problems can be reformulated as statistical parameter estimation. For the solution of statistical parameter estimation problems use can be made of extensive collection of theories, methods and computer software available.

Key words: statistical parameter estimation, likelihood function, unbiased estimator, measurement.

0880 : 号类去去图
 11810 : 2000

1991

... 统计参数估值方法在检测中应用 ...

张世冕

张世冕

... 统计参数估值方法在检测中应用 ...

循环码的同构

邢朝平

(数学系)

摘要

摘 要 本文研究了有限域 F_q 上码长 n 的循环码, $(n, q) = 1$, 那么有有限个有限域 F_{q^m} 使得 $\bigoplus_{i=0}^{m-1} F_{q^m} \cong F_q$. 满足 $\eta(b_1, \dots, b_r) = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \text{Tr}_{F_{q^m}/F_q}(b_i a^{-i}) \right)_{j=0}^{n-1}$, 其中 a 是 $x^n - 1$ 上的本原根. 并根据以上的同构关系给出了极大循环码的重量分布枚举式及求出循环码的码字集固定分量等于某个 F_q 中元的码字个数.

关键词: 循环码, 分圆陪集, 重量分布.

中图法分类号: O236

AMS: 94B15

1 引言

循环码因其电路实现简单、编译码快速及某些特殊循环码的高纠错力, 而一直受到关注, 研究者们采用理想分解法、幂等元法及仿射自同构法等来讨论循环码. 本文利用循环码和有限域直和之间的同构关系的表达式, 得出了二者之间的具体对应关系, 并给出两个应用例子.

2 同构表达式

首先作出一些规定^[3]:

设 F_q 是 q 个元素的有限域, $q = p^r$, p 为素数. n 是一个自然数, $(n, q) = 1$. 对于自然数 j , 令 $\text{ord}_q(j) = \max\{s \in \mathbb{Z}^+ \mid q^s \text{ 整除 } j\}$, 又令 $Q = \{0\} \cup \{j/q^{\text{ord}_q(j)}, j = 1, 2, \dots, n-1\}$. 设 Q 中有 t

+ 1 个元, 分别是 k_0, k_1, \dots, k_t . 且满足 $k_0 < k_1 < \dots < k_t$, 显然 $k_0 = 0, k_1 = 1$. 并且 k_0, k_1, \dots, k_t 是 n 关于 q 所有 $t + 1$ 个不同分圆陪集的代表元. 又设 λ_j 是 k_j 所在分圆陪集的元素个数, 即 k_j 所在的分圆陪集为 $Q_j = \{k_j, k_j q, k_j q^2, \dots, k_j q^{\lambda_j - 1}\}, j = 0, 1, \dots, t$. 很显然 λ_j 是使得 $k_j \equiv k_j q^{\lambda_j} \pmod{n}$ 的最小非负整数, 并且 $\lambda_0 = 1, \sum_{j=0}^t \lambda_j = n$.

本文约定 α 是 $x^n - 1$ 的一个本原根, α 是 $x^n - 1$ 在 F_q 中分裂域的元素.

定理 1 存在同构 φ 使 $F_q[x]/(x^n - 1) \cong \bigoplus_{j=0}^t F_{q^{\lambda_j}}$, 且满足:

(1) 对于任何 $f \in F_q[x]/(x^n - 1), \varphi(f) = (f(\alpha^0), f(\alpha^1), \dots, f(\alpha^t));$

(2) 对于任何 $(b_0, b_1, \dots, b_t) \in \bigoplus_{j=0}^t F_{q^{\lambda_j}}, \varphi^{-1}(b_0, b_1, \dots, b_t) = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} (\sum_{j=0}^t \text{Tr}_{F_{q^{\lambda_j}}/F_q}(b_j \alpha^{-i k_j}) x^i)$

证明 作同态 $\eta: F_q[x] \rightarrow \bigoplus_{j=0}^t F_{q^{\lambda_j}}, f \rightarrow (f(\alpha^0), f(\alpha^1), \dots, f(\alpha^t))$, 易知 $\ker \eta = (x^n - 1)$, 故 η 诱导

出一个同构 $\varphi: F_q[x]/(x^n - 1) \cong \bigoplus_{j=0}^t F_{q^{\lambda_j}}$.

很显然对任何 $f \in F_q[x]/(x^n - 1), \varphi(f) = (f(\alpha^0), f(\alpha^1), \dots, f(\alpha^t))$. 剩下我们只需证明

(2).

设 $(b_0, b_1, \dots, b_t) \in \bigoplus_{j=0}^t F_{q^{\lambda_j}}$, 并设 $\varphi^{-1}(b_0, b_1, \dots, b_t) = \sum_{i=0}^{n-1} c_i x^i \in F_q[x]/(x^n - 1)$,

那么有下列关系:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1 & \alpha & \alpha^2 & \dots & \alpha^{n-1} \\ 1 & \alpha^{\lambda_1} & \alpha^{2\lambda_1} & \dots & \alpha^{(n-1)\lambda_1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & \alpha^{\lambda_t} & \alpha^{2\lambda_t} & \dots & \alpha^{(n-1)\lambda_t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_{n-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_t \end{pmatrix}$$

由于 φ 是一个同构, 故上述方程中有唯一的一个解 $(c_0, c_1, \dots, c_{n-1})$. 又为了方便, 令 $b_j \equiv b_j, j = 0, 1, \dots, t$.

对 $0 \leq j \leq n - 1$, 我们有 $\sum_{i=0}^{n-1} c_i \alpha^{ij} = \sum_{i=0}^{n-1} c_i (\alpha^i)^j = \sum_{i=0}^{n-1} c_i ((\alpha^{q^{\text{ord}_q(j)}})^{j/q^{\text{ord}_q(j)}})^i =$

$(\sum_{i=0}^{n-1} c_i \alpha^{ij/q^{\text{ord}_q(j)}})^{q^{\text{ord}_q(j)}} = (b_j/q^{\text{ord}_q(j)})^{q^{\text{ord}_q(j)}}$, 从而由离散 Fourier 变换的逆反公式知:

$$c_i = \frac{1}{n} \sum_{j=0}^{n-1} (b_j/q^{\text{ord}_q(j)})^{q^{\text{ord}_q(j)}} \alpha^{-ij}$$

我们已经知道: $0, 1, 2, \dots, n - 1 = \bigcup_{j=0}^t Q_j = \bigcup_{j=0}^t \{k_j, k_j q, \dots, k_j q^{\lambda_j - 1}\}$, 故

$$c_i = \frac{1}{n} \sum_{j=0}^t \sum_{s=0}^{\lambda_j - 1} b_j^s \alpha^{-i k_j q^s} = \frac{1}{n} \sum_{j=0}^t \sum_{s=0}^{\lambda_j - 1} (b_j \alpha^{-i k_j})^{q^s} = \frac{1}{n} \sum_{j=0}^t \text{Tr}_{F_{q^{\lambda_j}}/F_q}(b_j \alpha^{-i k_j})$$

这就完成了定理的证明.

一个 F_q 上长 n 的循环码相当于环 $F_q[x]/(x^n - 1)$ 中的一个理想, 由定理 1 我们又知道一个循环码相当于 $\bigoplus_{j=0}^t F_{q^{\lambda_j}}$ 中的理想, 则 I 是 $F_{q^{\lambda_j}}$ 的理想, 从而 $I_j = 0$ 或 $F_{q^{\lambda_j}}$. 因此存在 $0, 1, \dots, t$ 的一个子集 R 使 $I \cong \bigoplus_{j \in R} F_{q^{\lambda_j}}$.

设 $x^n - 1 = \prod_{j=0}^{m-1} g_j(x)$, 其中 $g_j(x)$ 是 α^j 在 $F_q[x]$ 上的极小多项式. 如果 I 是以 $h(x)$ 为生成多项式的循环码, 且 $(h(x), x^n - 1) = \prod_{i=1}^r g_{j_i}(x)$, 那么 $(h(x), x^n - 1)$ 也是 I 的生成多项式, 并且有下面结果:

定理 2 设 I 是具有生成多项式 $h(x)$ 的循环码, $(h(x), x^n - 1) = \prod_{i=1}^r g_{j_i}(x)$, 令 $R = \{0, 1, \dots, t\} - \{j_1, \dots, j_m\}$, $\bar{R} = \{j_1, j_2, \dots, j_m\}$, 则有同构 ψ 使

$$I \cong \bigoplus_{i \in R} F_{q^{n_i}}$$

且 (1) $\psi: I \rightarrow \bigoplus_{i \in R} F_{q^{n_i}}$

$$f \mapsto (f(\alpha^i))_{i \in R}$$

$$(2) \psi^{-1}: \bigoplus_{i \in R} F_{q^{n_i}} \rightarrow I$$

$$(b_i)_{i \in R} \mapsto \frac{1}{n} \sum_{j=0}^{n-1} \left(\sum_{i \in R} \text{Tr}_{F_{q^{n_i}}/F_q}(b_i \alpha^{-j i}) \right) x^j$$

证明概要: 易验证按(1)给出的 ψ 是 I 与 $\bigoplus_{i \in R} F_{q^{n_i}}$ 的一个同构.

设 ψ 是定理 1 中的同构, 则对 $f \in I$, 有 $\varphi(f) = (f(1), f(\alpha), \dots, f(\alpha^t))$. 当 $i \in R$ 时 $a_i = 0$, 当 $i \in \bar{R}$ 时 $a_i = b_i$, 则 $\varphi^{-1}(a_{i_0}, a_{i_1}, \dots, a_{i_t}) = \varphi^{-1}(b_{i_i})_{i \in R}$, 故由定理 1 的(2)知 $\psi^{-1}(b_{i_i})_{i \in R} = \frac{1}{n} \sum_{j=0}^{n-1} \left(\sum_{i \in R} \text{Tr}_{F_{q^{n_i}}/F_q}(a_i \alpha^{-j i}) \right) x^j = \frac{1}{n} \sum_{j=0}^{n-1} \left(\sum_{i \in R} \text{Tr}_{F_{q^{n_i}}/F_q}(b_i \alpha^{-j i}) \right) x^j$.

例 1 设 $q = 2, n = 7$, 那么 $Q = \{0, 1, 3\}, \lambda_0 = 1, \lambda_1 = 3, \lambda_2 = 3$. 由定理 1, $F_2[x]/(x^7 - 1) \cong F_2 \oplus F_3 \oplus F_2$, 设 $x^3 + x + 1$ 是循环码 I 的生成多项式, α 是它的一个根, 则 α 是 $x^7 - 1$ 的本原根. 故 $R = \{0, 1, 3\} - \{1\} = \{0, 3\}$. 由定理 2 的(2)知 $I = (c_1 + \text{Tr}_{F_3/F_2}(c_2), c_1 + \text{Tr}_{F_3/F_2}(c_2 \alpha^{-3}), \dots, c_1) + \text{Tr}_{F_3/F_2}(c_2 \alpha^{-18}) | c_1 \in F_2, c_2 \in F_2^3$.

3 应用

本节给出定理 1、2 的两个应用例子.

例 2 设 I 是 F_q 上码长 n 的循环码且 q 为偶数, 它的生成多项式为 $x^n - 1$ 的某个不可约因子, 并且这个不可约因子是一个本原多项式. 不妨设为 $g_l(x), 0 \leq l \leq t$. 那么 I 的对偶码 I^\perp 的生成多项式为 $x^n - 1/x^l g_l(x^{-1})$, 很显然 $x^l g_l(x^{-1})$ 和 $g_l(x)$ 是互反多项式, 故 $x^l g_l(x^{-1})$ 也是 $x^n - 1$ 的一个不可约因子, 我们用 $g_u(x)$ 记之, 即 $g_u(x) = x^l g_l(x^{-1}), 0 \leq u \leq t$ 并且 $\deg g_u(x) = \deg g_l(x), \lambda_u = \lambda_l$.

这样 I^\perp 的生成多项式为 $\prod_{i=1}^t g_i(x)$, 则定理 2 的(2) $I^\perp = \{(\frac{1}{n} \text{Tr}_{F_{q^{n_i}}/F_q}(b \alpha^{-j i}))_{j=0}^{n-1} | b \in F_{q^{n_i}}\}$.

考虑 F_q 上的典范特征 ψ_1 及 ψ_1 在 $F_{q^{n_i}}$ 上的提升 ψ_1' , 即 $\psi_1(a) = (-1)^{\text{Tr}_{F_q/F_2}(a)}, \forall a \in F_q; \psi_1'(\xi) = \psi_1(\text{Tr}_{F_{q^{n_i}}/F_q}(\xi)) \forall \xi \in F_{q^{n_i}}$. 由于 $g_u(x)$ 是本原的, 故它的周期为 $q^{n_i} - 1$, 因此 $(q^{n_i} - 1) | n$ 并且 λ_i 是 $F_{q^{n_i}}$ 的生成元.

令 $c = (\frac{1}{n} \text{Tr}_{F_{q^{n_i}}/F_q}(b \alpha^{-j i}))_{j=0}^{n-1} \in I^\perp, w(c)$ 是 c 的 Hamming 重量, 则

$$\begin{aligned}
 -w(c) + (n - w(c)) &= \sum_{j=0}^{n-1} \psi_1 \left(\frac{1}{n} \text{Tr}_{F_{q^m}/F_q} (ba^{-j^n}) \right) \\
 &= \frac{n}{q^m - 1} \sum_{a \in F_{q^m}} \psi_1 \left(\frac{1}{n} b \cdot a \right) \\
 &\begin{cases} n & b = 0 \\ \frac{n}{q^m - 1} & b \neq 0 \end{cases}
 \end{aligned}$$

因此 $w(c) = \begin{cases} 0 & c \text{ 是零向量} \\ \frac{nq^m}{2(q^m - 1)} & \text{否则} \end{cases}$

故 I 的重量分布枚举式为 $(n, \frac{nq^m}{2(q^m - 1)}, \frac{nq^m}{2(q^m - 1)})$

由 MacWilliams 重量分布公式及 $\lambda = \lambda$ 知 I 的重量分布枚举式为 $q^{t-1} \{ (y + (q-1)x)^n + (q^t - 1)(y-x)^{n/2} (q^{t-1}) (y + (q-1)x)^{n-(q^t/2(q^t-1))} \}$

例 3 设 $h(x)$ 是循环码 I 的生成多项式, 且 $(h(x), x^n - 1) = \prod_{i \in R} g_i(x), R = \{0, 1, \dots, t\} - \{j_1, \dots, j_m\}$, 那么 I 中第 j 个位置上等于 F_q 中某固定 a 的码字个数为 $N_a = q^{\sum_{i \in R} \lambda_i - 1}, j = 0, 1, \dots, n - 1$.

证明 I 中所有第 j 个位置上的分量为 $\frac{1}{n} \sum_{i \in R} \text{Tr}_{F_{q^m}/F_q} (b_i \alpha^{-j \lambda_i}), b_i \in F_{q^m}$ 当 b_i 跑遍 F_{q^m} 一次时, $\text{Tr}_{F_{q^m}/F_q} (b_i \alpha^{-j \lambda_i})$ 跑遍 F_q 中每个元素 q^{m-1} 次, 而在超平面 $\sum_{i \in R} c_i = a$ 上有 $q^{|\mathcal{R}|-1}$ 个点, 这两条说明 $N_a = q^{\sum_{i \in R} \lambda_i - 1}$.

参 考 文 献

[1] Charpin R, *Discrete Math.*, 56 (1983), 117-124.
 [2] Lidl R, *Finite Fields*, Addison-wesley Pub. Co., American, 1983.
 [3] Macwilliams F J and Sloane NJA, *The Theory of Errorcorrecting Codes*, North Holland Pub Co., Amserdam, 1977: 99~209.

(8) 关于重对数律收敛速度及小参数问题

(1) 王启应 M. V. Gafurov

联系地址: 中国科学技术大学 (中国科学技术大学) 230026 (苏联)塔什干汽车公路学院

摘要: 本文深入探讨了 J. A. Davis [Ann. Prob., 5(1988), p. 1479-1485] 一文中引出的重对数律的收敛速度问题, 并且指出 Davis 文中的一个结果是错误的. 还研究了小参数问题, 且获得了较好的结论.

关键词: 重对数律, 收敛速度, 小参数问题.
中图分类号: O221.4
AMS: 60F

1 引言

设 $X_n, n \geq 1$ 为 i. i. d 随机变量序列, $S_n = \sum_{i=1}^n x_i, f(x) > 0, \varphi(x) > 0$ 为定义在 $[1, \infty)$ 上实函数. 自许宝禄和 Robbins^[1] 引入完全收敛性概念以来, 大量的学者从不同的角度研究了级数 $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(n)}{n} P(|S_n| \geq n^{1/2} \varphi(n))$ 的收敛性问题, 其中, 1968年 Davis 在[5]中指出, 一定的矩条件下, 上述级数的收敛性与函数 $f(x), \varphi(x)$ 内在的性质联系密切, 在 $f(x) = \varphi^2(x)$ 的特殊条件下, 他给出了

(A) 定理 A: 设 $Ex_1 = 0, Ex_1^2 = 1, Ex_1^2 \log |x_1| \log_2 |x_1| < \infty$, 则

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(n)}{n} P(|S_n| \geq n^{1/2} \varphi(n)) < \infty \quad (1)$$

当且仅当

1990年2月12日收到.
* 国家自然科学基金资助的课题.

$$\int_1^{\infty} \frac{f(x)}{\varphi(x)} \exp\left(-\frac{\varphi^2(x)}{2}\right) dx < \infty \quad (2)$$

其中: $\log_k x \triangleq \max\{1, \log \log \dots \log x\}$ $k \geq 1$

定理 B: 设 $Ex_1=0, Ex_1^2=1$, 则

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} P(|S_n| \geq n^{1/2} \varphi(n)) < \infty \quad (3)$$

当且仅当

$$\int_1^{\infty} (\varphi(t))^{-1} \exp\left(-\frac{\varphi^2(t)}{2}\right) dt < \infty \quad (4)$$

由此给出了重对数律收敛速度的一个描述. 1983年, Gafurov^[6]改进了上述定理 A, 证明如果 $\varphi(x) \uparrow \infty, \frac{f(x)}{\varphi^2(x)} \downarrow, \frac{f(x)}{\varphi^2(x)} \uparrow, EH^{-1}(x_1)f(H^{-1}(x_1)\log H^{-1}(|x_1|)) < \infty$ (这里 $H(x) = x^{1/2}\varphi(x)$, $H^{-1}(x)$ 为 $H(x)$ 的反函数) 则(1)、(2)等价. 随后, 邵启满在其博士论文^[4]中也涉及到了类似的问题, 但他给出的结论仅类似于本文的定理 3, 未能对更一般的“临界”(定理 3 中 $\varepsilon=0$ 时)情形进行深入的研究.

作者最近重新考虑了上述 Davis 提出的问题, 进一步扩展和改进了 Gafurov 和邵启满等人的结果, 对重对数律的收敛速度进行了有趣的“临界”情形的研究. 我们的结论表明: Davis^[5]中的定理 4 即上述定理 B 是错误的. 同时本文也研究了所谓的小参数问题, 即若级数 $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(n)}{n} P(|S_n| \geq n^{1/2} \varphi(n)) = \infty$, 序列 $g(N) \triangleq \sum_{n=1}^N \frac{f(n)}{n} P(|S_n| \geq n^{1/2} \varphi(n))$, 当 $N \rightarrow \infty$ 时界的估计问题, 值得注意的是后两个问题的研究可通过对主要定理的证明分析直接获得, 而无须特殊技巧(小参数问题的研究主要参见[7]).

2 主要定理

未作特殊说明, 本文总设 $X_i, k \geq 1$ 为 i. i. d 随机变量序列, $Ex_i=0, Ex_i^2=1, S_n = \sum_{j=1}^n x_j, n \geq 1$, 函数 $f(x) > 0, \varphi(x) > 0$ 为定义在 $[1, \infty)$ 上的实函数, 满足:

条件 1: $\varphi(x) \uparrow \infty; \varphi(x) \leq c\varphi(x-1)$ 或 $\varphi(x) \rightarrow c > 0$ (5)

条件 2: 对某一 $k \geq 3, 1 > \delta > 0$

$$x^{1/2} f(x) \uparrow \geq \frac{f(x)}{x^{1/2} \varphi^k(x)} \downarrow \quad (6)$$

其中: $c > 0$ 表示绝对常数, 每次出现可以不同, 即使在同一式中亦如此.

下记 $H(x) = x^{1/2}\varphi(x), H^{-1}$ 为 $H(x)$ 的反函数, 我们有下述定理:

定理 1 假设条件 1、2 成立, $EH^{-1}(|x_1|)f(H^{-1}(|x_1|)) < \infty$

且
$$\varphi^2(x) Ex_1^2 I_{(|x_1| \geq x^{1/2} \varphi(x))} \leq c < \infty \quad (7)$$

则 I:
$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(n)}{n} P(|S_n| \geq H(n)) < \infty \quad (8)$$

当且仅当

$$I: \int_1^{\infty} \frac{f(x)}{x\varphi(x)} \exp\left(-\frac{\varphi^2(x)}{2}\right) dx < \infty \quad (9)$$

事实上,定理1可加强为下面更进一步的结果.记 $\sigma^2(x) = E x_1^2 I_{(|x_1| \leq H(x))} - (E x_1 I_{(|x_1| \leq H(x))})^2$.

定理2 假定条件1、2成立, $E H^{-1}(|x_1|) f(H^{-1}(|x_1|)) < \infty$ 则(8)式成立当且仅当

$$II: \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(n)}{n\varphi(n)} \exp\left(-\frac{\varphi^2(n)}{2\sigma^2(n)}\right) < \infty \quad (10)$$

当且仅当

$$IV: \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(n)}{n\varphi(n)} \exp\left(-\frac{\varphi^2(n)}{2E x_1^2 I_{(|x_1| \leq \varphi(n))}}\right) < \infty \quad (11)$$

这里 III、IV 的等价性只须注意到 $E x_1^2 = 0, E x_1^2 = 1$, 经一简单计算就可.

注1: 完全同于定理2的证明方法, 我们可以把定理2叙述为如下形式:

定理2' 假定条件1、2成立, $E H^{-1}(|x_1|) f(H^{-1}(|x_1|)) < \infty$ 则(9)式成立当且仅当

$$V: \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(n)}{n} P(|S_n| \geq H(n)\sigma(n)) < \infty \quad (12)$$

注2: (9)式成立当且仅当 $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(n)}{n\varphi(n)} \exp\left(-\frac{\varphi^2(n)}{2}\right) < \infty$ 且由于 $\sigma^2(n) \leq 1$, 故总有 $I \Rightarrow II$, 于是条件(7)只是在证明 $\int_1^{\infty} \frac{f(x)}{x\varphi(x)} \exp\left(-\frac{\varphi^2(x)}{2}\right) dx = \infty$ 亦导出 $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(n)}{n} P(|S_n| \geq H(n)) = \infty$ 时才用到, 因此相应较弱, 但完全取消条件(7)又不足以证明 I、II 等价, 见后文推论.

注3: 当 $f(x) \geq c > 0, H^{-1}(x)f(H^{-1}(x)) \geq x^2$ 时, 由[4]知 I 成立 $\Rightarrow E H^{-1}(|x_1|) f(H^{-1}(|x_1|)) < \infty$, 故在这种条件下, 我们所用的矩条件已是最好的了.

定理3 假定条件1、2成立, $E H^{-1}(|x_1|) f(H^{-1}(|x_1|)) < \infty$ 如果对某一 $\varepsilon_0 > 0$ 有

$$\int_1^{\infty} \frac{f(x)}{x\varphi(x)} \exp\left(-\frac{(\varepsilon + \varepsilon_0)\varphi^2(x)}{2}\right) dx < \infty \quad \forall \varepsilon > 0 \quad (13)$$

$$= \infty \quad \forall 0 > \varepsilon > -\varepsilon_0$$

则必有

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(n)}{n} P(|S_n| \geq \sqrt{(\varepsilon + \varepsilon_0)n\varphi(n)}) < \infty \quad \forall \varepsilon > 0$$

$$= \infty \quad \forall 0 > \varepsilon > -\varepsilon_0 \quad (14)$$

定理1、2的证明: 注意到 $E x_1^2 = 1$, (7)式条件下, 有

$$\exp\left(-\frac{\varphi^2(n)}{2}\right) = \exp\left(-\frac{\varphi^2(n)}{2E x_1^2 I_{(|x_1| \leq H(n))}}\right) \cdot \exp\left[-\frac{\varphi^2(n) E x_1^2 I_{(|x_1| \geq H(n))}}{2E x_1^2 I_{(|x_1| \leq H(n))}}\right]$$

$$\leq c \exp\left(-\frac{\varphi^2(n)}{2E x_1^2 I_{(|x_1| \leq H(n))}}\right)$$

故由注2, (7)式条件下, $I \Leftrightarrow IV$. 因此, 我们只证明定理2条件下 $I \Leftrightarrow III$.

先证 $III \Rightarrow I$: 如果 $\varphi(x) \rightarrow c$, 因 $P\left(\frac{|S_n|}{\sqrt{n}} \geq \varphi(n)\right) \rightarrow c \neq 0$ 知结论是平凡的, 故无妨, 我们假定

$\varphi(x) \uparrow \infty$.

令

: 先举不随时间一个的函数... 函依一民

$$X'_{in} = X_i I_{(|x_i| \leq H(n))} \quad 1 \leq i \leq n, \quad Y_{iv} = X'_{in} - EX'_{in}$$

$$S'_n = \sum_{i=1}^n X'_{in} \quad S_n^* = \sum_{i=1}^n Y_{in} \quad n \geq 1$$

由于 $|ES'_n| = n|Ex_1 I_{(|x_1| > H(n))}| \leq \frac{H(n)}{\varphi^2(n)} Ex_1^2 I_{(|x_1| > H(n))}$, 知有

$$\begin{aligned} P(|S_n| \geq H(n)) &\leq P(|S_n| \geq H(n), S_n = S'_n) + P(S_n \neq S'_n) \\ &\leq P(|S'_n| \geq H(n)) \left(1 - \frac{1}{\varphi^2(n)} Ex_1^2 I_{(|x_1| > H(n))}\right) + nP(|x_1| \geq H(n)) \\ &\triangleq I_1(n) + I_2(n) \end{aligned} \tag{15}$$

显然由条件1、2:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(n)}{n} I_1(n) &\leq \sum_{n=1}^{\infty} f(n) P(|x_1| \geq H(n)) \\ &\leq \sum_{j=1}^{\infty} P(H(j+1) > |x_1| \geq H(j)) \sum_{n=j}^{\infty} n^{-1} f(n) \\ &\leq \sum_{j=1}^{\infty} j f(j) P(H(j+1) > |x_1| \geq H(j)) \\ &\leq EH^{-1}(|x_1| f(H^{-1}(|x_1|))) < \infty \end{aligned} \tag{16}$$

下面我们估计 $I_1(n)$, 不难知道: $Y_{in} 1 \leq i \leq n$ i. i. d. $EY_{in} = 0, E|Y_{in}|^2 < \infty$, 对 $\forall k \in R^+, \sigma^2(n) = EY_{in}^2 \rightarrow 1 (n \rightarrow \infty)$ 由于后文估计级数收敛性时与前有限项无关, 我们不妨假定 $EY_{in}^2 \geq \frac{1}{2}$ 一切 n . 记 $g(n) = \varphi(n) \left(1 - \frac{1}{\varphi^2(n)} Ex_1^2 I_{(|x_1| > H(n))}\right)$ 注意到 $ES_n^* = nEY_{in} = n\sigma^2(n)$, 故用非一致估计的 Berry-Essen 定理, 对一切 $K \geq 3$ 有

$$\begin{aligned} &\left| P\left(\frac{|S'_n|}{n^{1/2}\sigma(n)} \geq \frac{g(n)}{\sigma(n)}\right) - 2\Phi\left(-\frac{g(n)}{\sigma(n)}\right) \right| \\ &\leq c \left(1 + \frac{g(n)}{\sigma(n)}\right)^{-(K+1)} \left(\frac{E|Y_{in}|^3}{(EY_{in}^2)^{3/2} \cdot \sqrt{n}} + \frac{E|Y_{in}|^{[K+1]}}{EY_{in}^2 \cdot n^{[K-1]/2}} \right) \\ &\leq c[\varphi(n)]^{-(K+1)} \left[n^{-\frac{1}{2}} E|x_1|^3 I_{(|x_1| > H(n))} + n^{\frac{[K]-1}{2}} E|x_1|^{[K+1]} I_{(|x_1| \leq H(n))} \right] \triangleq I_3(n) + I_4(n) \end{aligned} \tag{17}$$

此处及以后 $\Phi(x)$ 均表示标准正态分布函数.

利用条件1、2, 我们知

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(n)}{n} I_4(n) &\leq c \sum_{n=1}^{\infty} n^{-\frac{[K]+1}{2}} f(n) [\varphi(n)]^{-(K+1)} \sum_{j=1}^n E|x_1|^{[K+1]} I_{(H(j-1) < |x_1| \leq H(j))} \\ &\leq c \sum_{j=1}^{\infty} P(H(j-1) < |x_1| \leq H(j)) [H(j)]^{[K+1]} f(j) [\varphi(j)]^{-(K+1)} \cdot j^{-\frac{[K]-1}{2}} \\ &= c \sum_{j=1}^{\infty} P(H(j-1) < |x_1| \leq H(j)) j f(j) \leq cEH^{-1}(|x_1|) f(H^{-1}(x)) < \infty \end{aligned} \tag{18}$$

同理可证:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(n)}{n} I_3(n) < \infty \tag{19}$$

另一方面, 注意使用关于正态分布函数的一个周知的不等式:

$$(20) \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} \right) \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \leq \phi(x) \leq \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{x} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)$$

以及 $g(n)$ 的表达式, 不难知道 III 成立当且仅当

$$(21) \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(n)}{n} \phi\left(-\frac{\varphi(n)}{\sigma(n)}\right) < \infty$$

当且仅当

$$(22) \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(n)}{n} \phi\left(-\frac{g(n)}{\sigma(n)}\right) < \infty$$

故结合(15)-(22)获证 III \Rightarrow I 成立.

再证 I \Rightarrow III, 同上记号注意到

$$P(|S'_n| \geq H(n)) \leq P(|S'_n| \geq H(n), S'_n = S'_n) + P(S'_n \neq S'_n) \\ \leq P(|S_n| \geq H(n)) + nP(|x_1| \geq H(n))$$

知有

$$(23) \quad P(|S_n| \geq H(n)) \geq P(|S'_n| \geq H(n)) \left(1 + \frac{E x_1^2 I_{(|x_1| \geq H(n))}}{\varphi^2(n)} \right) - nP(|x_1| \geq H(n))$$

再注意到(16), (18), (19)式成立仅依赖于定理的条件故同于 III \Rightarrow I 的证明获证 I \Rightarrow III 成立. 定理1, 2证完.

定理3的证明, 由定理1, 2及注2, 我们仅须证明:

$$(24) \quad \int_1^{\infty} \frac{f(x)}{x\varphi(x)} \exp\left(-\frac{(e + \varepsilon_0)\varphi^2(x)}{2}\right) dx = \infty, \forall -\varepsilon_0 \leq \varepsilon < 0$$

$$\Rightarrow \int_1^{\infty} \frac{f(x)}{x\varphi(x)} \exp\left(-\frac{(e + \varepsilon_0)\varphi^2(x)}{2E x_1^2 I_{(|x_1| \leq H(\varepsilon))}}\right) dx = \infty, \forall -\varepsilon_0 \leq \varepsilon < 0$$

事实上, 对 $\forall -\varepsilon_0 \leq \varepsilon < 0$, 总存在 ε_1 , 使得 $0 > \varepsilon_1 > \varepsilon > -\varepsilon_0$, 且当 x 充分大时 $E x_1^2 I_{(|x_1| \leq H(\varepsilon))} \geq \frac{\varepsilon + \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + \varepsilon_0}$, 于是由(24)式即有

$$\int_1^{\infty} \frac{f(x)}{x\varphi(x)} \exp\left(-\frac{(e + \varepsilon_0)\varphi^2(x)}{2E x_1^2 I_{(|x_1| \leq H(\varepsilon))}}\right) dx \\ = \int_1^{\infty} \frac{f(x)}{x\varphi(x)} \exp\left(-\frac{(e_1 + \varepsilon_0)\varphi^2(x)}{2}\right) \exp\left[\frac{\varphi^2(x)(\varepsilon_1 + \varepsilon_0)E x_1^2 I_{(|x_1| \leq H(\varepsilon))} - (\varepsilon + \varepsilon_0)}{2E x_1^2 I_{(|x_1| \leq H(\varepsilon))}}\right] dx \\ \geq c \int_1^{\infty} \frac{f(x)}{x\varphi(x)} \exp\left(-\frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_0)\varphi^2(x)}{2}\right) dx = \infty$$

(25) 获证. 定理3证完.

3 定理的一些应用及相应的小参数问题

这一节我们给出定理1-3的应用, 顺便给出小参数问题的一些结果.

推论1 设 $E x_1 = 0, E x_1^2 = 1, E |x_1|^2 (\log(|x_1|))^{\alpha} (\log_2 |x_1|)^{\beta} < \infty, \alpha > -1, \beta \in R$, 则

$$J_1(\varepsilon, \alpha, \beta) \triangleq \sum_{n=10}^{\infty} \frac{(\log n)^{\alpha} (\log_2 n)^{\beta+1}}{n} P(|S_n| \geq H(n))$$

$$(26) \quad I_1(0, \alpha, \beta) \geq \sqrt{(2(1+\alpha) + \epsilon)n \log_2 n} \begin{cases} < \infty & \forall \epsilon > 0 \\ = \infty & \forall \epsilon > \epsilon > -2(1+\alpha) \end{cases} \quad (26)$$

前项且前立数... 且前项且前立数... 且前项且前立数...

$$(27) \quad I_1(0, \alpha, \beta) < \infty \quad \text{当 } \alpha > 1, \beta < -\frac{3}{2} \text{ 时} \quad (27)$$

如果随机变量还满足条件

当且且且

$$(28) \quad E x_1^2 \log_2 |x_1| < \infty \quad (28)$$

$$(29) \quad \text{则 } I_1(0, \alpha, \beta) = \infty \quad \text{当 } \alpha > -1, \beta \geq -\frac{3}{2} \text{ 时} \quad (29)$$

且有下列小参数问题的结论:

且有下列小参数问题的结论:

$$(30) \quad \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \epsilon^{-3/2} I_1(\epsilon, \alpha, \beta) \geq \frac{1}{\sqrt{2\pi(1+\alpha)}} \Gamma(\beta + \frac{2}{3}) \quad \alpha > -1, \beta > -\frac{2}{3} \quad (30)$$

$$(31) \quad \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{I_1(\epsilon, \alpha, \frac{2}{3})}{\log \frac{1}{\epsilon}} = \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\alpha)}} \quad \alpha > -1 \quad (31)$$

若记

$$(32) \quad I_1^N(\epsilon, \alpha, \beta) = \sum_{n=10}^N \frac{(\log_2 n)^\alpha (\log_2^2 n)^{\beta+1}}{n} P(|s_n| \geq \sqrt{(2(1+\alpha) + \epsilon)n \log_2 n}) \quad (32)$$

则对任意固定的 $0 > \epsilon > -2(1+\alpha)$, (28)式条件下,有

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{I_1^N(\epsilon, \alpha, \beta)}{(\log_2 N)^{-\frac{\alpha}{2}} (\log_2^2 N)^{\beta+\frac{1}{2}}} = \frac{2\sqrt{2}}{\epsilon \sqrt{(2(1+\alpha) + \epsilon)\pi}} \quad \alpha > -1, \beta \in \mathbb{R}^1 \quad (32)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{I_1^N(0, \alpha, \beta)}{(\log_2 N)^{\beta + \frac{3}{2}}} = \frac{1}{(\beta + \frac{3}{2}) \sqrt{\pi(1+\alpha)}} \quad \alpha > -1, \beta > -\frac{3}{2} \quad (33)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{I_1^N(0, \alpha, -\frac{3}{2})}{\log_2 N} = \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\alpha)}} \quad \alpha > -1 \quad (34)$$

推论 2 设 $E x_1 = 0, E x_1^2 = 1$, 对 $\forall \delta > 0$ 我们有

$$I_1(0, 0, 0) = \begin{cases} < \infty & \text{当 } E x_1^2 I_{(|x_1| \geq \sqrt{2 \log_2 x}}) \geq \frac{(\frac{3}{2} + \delta) \log_2 x}{\log_2 x} \\ = \infty & \text{当 } E x_1^2 I_{(|x_1| \geq \sqrt{2 \log_2 x}}) \leq \frac{(\frac{3}{2} - \delta) \log_2 x}{\log_2 x} \end{cases} \quad (35)$$

不确定... 其它情况

注 4: 推论 1, 3 给出了经典重对数律收敛速度的研究, 值得注意的是“ $\epsilon=0$ ”时“临界”情形

的讨论, 这时给出了一个似乎相悖的结论: 较高的矩, 反而使得 $\sum_{n=10}^{\infty} \frac{\log_2 n}{n} P(|s_n| \geq \sqrt{2n \log_2 n}) =$

∞ , 事实上由中心极限定理, 这是不难理解的, 因为 $\sum_{n=10}^{\infty} \frac{\log_2 n}{n} \Phi(-\sqrt{2\log_2 n}) = \infty$, 较高矩使得 $P(|S_n| \geq \sqrt{2n\log_2 n})$ 与 $\Phi(-\sqrt{2n\log_2 n})$ 更接近, 于是导致了 $\sum_{n=10}^{\infty} \frac{\log_2 n}{n} P(|S_n| \geq \sqrt{2n\log_2 n}) = \infty$, 推论 2 也阐述了引言及注 2 中提到事实, 如设 X_1 对称, 具有密度 $I(|x_1| \geq \sqrt{2n\log_2 n}) p(x) = \frac{c}{|x|^3 \log|x| (\log_2|x|)^{1+\delta}}$ $|x| \geq A$ $0 < \delta < 1$, 选择 c, A , 使得 $Ex_1 = 0, Ex_1^2 = 1$, 由于 $Ex_1^2 I_{(|x_1| \geq \sqrt{2n\log_2 n})} \sim \delta c (\log_2 n)^{-\delta}$ 故用 (35) 导出了 $I_1(0, 0, 0) < \infty$, 即相应于定理 1 中取 $f(x) = 2\log_2 x, \varphi(x) = \sqrt{2\log_2 x}$ 情形, I 成立, 但明显对应的 II 不成立, 同时这也导出了 Davis^[5] 文中的定理 4 (即这里的定理 B) 中是错误的, 因为由 $I_1(0, 0, 0) < \infty$, 显然更有

$$\sum \frac{1}{n} P(|S_n| \geq \sqrt{2n\log_2 n}) < \infty$$

但是 $\int_{10}^{\infty} \frac{1}{t \sqrt{2\log_2 t}} \exp(-\log_2 t) dt = \int_{10}^{\infty} \frac{dt}{\sqrt{2} t \log t (\log t)^{\frac{1}{2}}} = \infty$.

推论 1, 2 的证明: 对应于 (26) 式, 取 $f(x) = (\log x)^\alpha (\log_2 x)^{\beta+1} \alpha > -1, \beta \in R, \varphi(x) = \sqrt{\log_2 x}, x \geq 10$, 则由于 $H^{-1}(x) \sim x^2 / \log_2 x$ 知 $H^{-1}(x) f(H^{-1}(x)) \sim x^2 (\log x)^\alpha (\log_2 x)^\beta$ 于是对 $\varepsilon_0 = 2(1+\alpha) > 0$, 使用定理 3 即证.

(27), (29), (35) 应用定理 1, 2 及注 2 均不难导出, 下证 (30) 及 (34), 首先注意条件 (28) 给出了:

$$\log_2 n Ex_1^2 I_{(|x_1| \geq \sqrt{2n\log_2 n})} \leq Ex_1^2 \log_2 |x_1| I_{(|x_1| \geq \sqrt{n})} \rightarrow 0 \tag{36}$$

因此细察定理 1, 2 的证明过程就知: 当 $\alpha > -1, \beta \geq -\frac{3}{2}$ 时

$$\begin{aligned} I_1(\varepsilon, \alpha, \beta) &\sim 2 \sum_{n=10}^{\infty} \frac{(\log_2 n)^\alpha (\log_2 n)^{\beta+1}}{n} \Phi\left(-\frac{\sqrt{(2(1+\alpha)+\varepsilon)\log_2 n}}{\sigma(n)}\right) \\ &\sim 2 \sum_{n=10}^{\infty} \frac{(\log_2 n)^\alpha (\log_2 n)^{\beta+1}}{n} \Phi\left(-\sqrt{(2(1+\alpha)+\varepsilon)\log_2 n}\right) \end{aligned} \tag{37}$$

$$\sim 2 \int_{10}^{\infty} \frac{(\log x)^\alpha (\log_2 x)^{\beta+1}}{x} \Phi\left(-\sqrt{(2(1+\alpha)+\varepsilon)\log_2 x}\right) dx \tag{38}$$

$$\sim \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\alpha)}} \int_{10}^{\infty} \frac{(\log_2 x)^{\beta+\frac{1}{2}}}{x (\log x)^{1+\frac{1}{2}}} dx \tag{39}$$

$$\sim \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{\pi(1+\alpha)}} e^{-\beta+\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} x^{2(\beta+1)} e^{-\frac{x^2}{2}} dx & \text{当 } \beta > -\frac{3}{2} \text{ 时} \\ \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\alpha)}} \cdot \log \frac{1}{\varepsilon} & \text{当 } \beta = -\frac{3}{2} \text{ 时} \end{cases}$$

$$= \begin{cases} \frac{2^{\beta+2}}{\sqrt{2\pi(1+\alpha)}} \Gamma(\beta + \frac{3}{2}) (\cdot \varepsilon^{-\beta+\frac{3}{2}}) & \beta > -\frac{3}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\alpha)}} \cdot \log \frac{1}{\varepsilon} & \beta = -\frac{3}{2} \end{cases} \tag{40}$$

此处及以后, 记号 $a(\varepsilon) \sim b(\varepsilon)$ 表示 $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{a(\varepsilon)}{b(\varepsilon)} = 1, a(n) \sim b(n)$ 表示 $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a(n)}{b(n)} = 1$.

上述证明过程中(37)⇒(38)参见[7],(38)⇒(39)使用了(20)式. 故(30)、(31)获证.

另一方面,只需对定理的证明稍加改进又知,当 $\alpha > -1, \beta \in R_1, 0 > \varepsilon > -2(1+\alpha)$ 时

$$\begin{aligned}
 I_1^N(\varepsilon, \alpha, \beta) &\sim 2 \sum_{n=10}^N \frac{(\log_2 n)^\alpha (\log_2 n)^{\beta+1}}{n} \Phi\left(-\frac{\sqrt{(2(1+\alpha)+\varepsilon)\log_2 n}}{\sigma(n)}\right) \\
 &\sim 2 \sum_{n=10}^N \frac{(\log_2 n)^\alpha (\log_2 n)^{\beta+1}}{n} \Phi\left(-\sqrt{(2(1+\alpha)+\varepsilon)\log_2 n}\right) \\
 &\sim 2 \int_{10}^N \frac{(\log x)^\alpha (\log_2 x)^{\beta+1}}{n} \Phi\left(-\sqrt{(2(1+\alpha)+\varepsilon)\log_2 x}\right) dx \\
 &\sim \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{(2(1+d)+\varepsilon)\pi}} \int_{10}^N \frac{(\log_2 x)^{\beta+\frac{1}{2}}}{x(\log x)^{1+\frac{\varepsilon}{2}}} dx \\
 &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{(2(1+d)+\varepsilon)\pi}} \int_{\log_2 10}^{\log_2 N} e^{-\frac{1}{2}t^{\beta+\frac{1}{2}}} dt \\
 &\sim \frac{2\sqrt{2}}{\varepsilon \sqrt{(2(1+\alpha)+\varepsilon)\pi}} (\log N)^{-\frac{1}{2}} (\log_2 N)^{\beta+\frac{1}{2}} \quad (N \uparrow \infty) \quad (41)
 \end{aligned}$$

(32)亦获证,同理证明(33)、(34)式.

取 $\varphi^2(x) = 2\log_2 x + (3+\varepsilon)\log_3 x, f(x) = \varphi^2(x) \quad x \geq 20$

否则 $f(x) = \varphi(x) = 1$, 我们有

推论 3 如果 $Ex_1 = 1, Ex_1^2 = 1$, 则对 $\forall \varepsilon > 0$

$$I_2(\varepsilon) \triangleq \sum_{n=20}^{\infty} \frac{1}{n} (2\log_2 n + (3+\varepsilon)\log_3 n) P(|S_n| \geq \sqrt{n(2\log_2 n + (3+\varepsilon)\log_3 n)}) < \infty \quad (42)$$

若附加上条件 $Ex_1^2 \log^2 |x_1| < \infty$, 则对 $\forall \varepsilon \leq 0$

$$I_2(\varepsilon) = \infty \quad (43)$$

且

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} I_2(\varepsilon) \cdot \frac{1}{\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \quad (44)$$

若记

$$I_2^N(\varepsilon) = \sum_{n=20}^N \frac{1}{n} (2\log_2 n + (3+\varepsilon)\log_3 n) P(|S_n| \geq \sqrt{n(2\log_2 n + (3+\varepsilon)\log_3 n)})$$

我们又有,对任意固定的 $\varepsilon < 0$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{I_2^N(\varepsilon)}{(\log_2 N)^{-\frac{\varepsilon}{2}}} = -\frac{4}{\sqrt{\pi} \varepsilon} \quad (45)$$

且

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{I_2^N(0)}{\log_3 N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \quad (46)$$

对 $\forall \delta_0 < 1, \alpha \in R_1$, 取 $f(x) = x^{\delta_0/2} (\log x)^{\alpha+1}, \varphi(x) = \sqrt{(\delta_0+\varepsilon)\log x}, x \geq 10$; 否则 $f(x) = \varphi(x) = 1$, 我们有

推论 4 设 $Ex_1 = 0, Ex_1^2 = 1, Ex_1^{2+\sigma_0/2} (\log |x_1|)^\alpha < \infty$, 则

$$I_3(\varepsilon, p) \triangleq \sum_{n=10}^{\infty} n^{\delta_0/2-1} (\log n)^{\alpha+1} P(|S_n| \geq \sqrt{(\delta_0 + \varepsilon) n \log n}) < \infty \quad \forall \varepsilon > 0 \quad (47)$$

$$I_3(0, \alpha) = \begin{cases} < \infty & \alpha > -\frac{3}{2} \\ = \infty & \alpha \leq -\frac{3}{2} \end{cases} \quad (48)$$

另外, 我们还有

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} I_3(\varepsilon, \alpha) \cdot e^{-\alpha + \frac{3}{2}} = \frac{2^{\alpha+2}}{\sqrt{\pi \delta_0}} \Gamma\left(\alpha + \frac{3}{2}\right) \quad \alpha > -\frac{3}{2} \quad (49)$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} I_3(\varepsilon, -\frac{3}{2}) \cdot (\log \frac{1}{\varepsilon})^{-1} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi \delta_0}} \quad (50)$$

若记 $I_3^N(\varepsilon, \alpha) = \sum_{n=10}^N n^{\delta_0/2-1} (\log n)^{\alpha+1} P(|S_n| \geq \sqrt{(\delta_0 + \varepsilon) n \log n})$, 则对任意固定的 $0 > \varepsilon > -\delta_0$,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{I_3^N(\varepsilon, \alpha)}{N^{\frac{3}{2}} (\log N)^{\alpha+1}} = \frac{2^{\alpha+2}}{\sqrt{\pi(\delta_0 + \varepsilon)}} \quad \alpha > -\frac{3}{2} \quad (51)$$

且我们也有

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{I_3^N(0, \alpha)}{(\log N)^{\alpha+\frac{3}{2}}} = \frac{\sqrt{2}}{(\alpha + \frac{3}{2}) \sqrt{\pi \delta_0}} \quad \alpha > -\frac{3}{2} \quad (52)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{I_3^N(0, -\frac{3}{2})}{\log_2 N} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi \delta_0}} \quad (53)$$

推论 3、4 的证明, 同于推论 1, 略.

感谢赵林诚, 苏淳、缪柏其老师提供的帮助和宝贵参考意见!

参 考 文 献

- [1] Hsu P L, Robbins H, Complete Convergence and the Law of Large Numbers. *Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A.*, 33 (1947), 25-31.
- [2] Baum L E, Katz M Convergence Rates in the Law of Large Numbers, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 120(1965), 108-123.
- [3] 白志东, 苏淳, 关于独立和的完全收敛性, *中国科学*, 5(1985), 399-412.
- [4] 邵启满, 相依与独立随机变量和的极限定理, 中国科学技术大学研究生院(合肥)博士论文, 1989.
- [5] Davis J A, Convergence Rates for the Law of the iterated Logarithm, *Ann. Prob.*, 5(1968), 1479-1485.
- [6] Gafurov M U, On the Estimate of the Rate of Convergence in the Law of Iterated Logarithm *Lect. Notes in Math.*, 1021(1983), 137-144.
- [7] Сирожидинов С Х, Гафуров М У, Метод рядов в граничных задачах для случайных блужданий, издательство «Фан» узбекской ССРСР, 1987: 89-10.

Further Research For Convergence Rates of the L. I. L. and the Question of Small Parameter

Wang Qiying

(University of Science and Technology of China)

Gafurov, M. V.

(Tashkent Motor Highway Institute Uz.S.S.R.)

Abstract

In this paper, the question introduced by Davis. J. A. [Ann. Prob., 5(1968), P1479-1485] about Convergence rates of the L. I. L. are examined closely and it is found that some errors exist in the paper of Davis. The question is discussed, too, with some better results obtained.

Key words: convergence rates, small parameter,

[1] Han H. P., Robbins H., Complete Convergence and the Law of Large Numbers, *Ann. Math. Stat.*, 42, 41-48 (1965).

[2] Ramo J. R., Kam M., Convergence Rates in the Law of Large Numbers, *Ann. Math. Stat.*, 1961, 100-103.

[3] 王齐莹, 关于完全收敛性的几个问题, *中国科学*, 1971, 10: 100-103.

[4] Davis J. A., Convergence Rates for the Law of the Iterated Logarithm, *Ann. Math. Stat.*, 1965, 1: 1479-1485.

[5] Gafurov M. U., On the Existence of the Rate of Convergence in the Law of Iterated Logarithm, *Ann. Math. Stat.*, 1967, 1: 144-147.

[6] Gafurov M. U., On the Existence of the Rate of Convergence in the Law of Iterated Logarithm, *Ann. Math. Stat.*, 1967, 1: 144-147.

幂律流体在同心环形空间中流动的稳定性

岳湘安 郝江平

(中国科技大学五系) (大庆石油学院)

摘要

本文将 Hanks 稳定性理论推广应用于研究幂律流体在同心环形空间中流动的稳定性,得到了判别其流动状态的当量临界雷诺数(Re'_c)

$$Re'_c = 25856/C(n, r_0)$$

为了便于工程应用,文中还对幂律流体在同心环形空间中轴向层流的精确解^[2]及临界雷诺数进行了数值分析,得出了 r_0 及 Re'_c 的近似相关式。

$$r_0 = a_0(n) + a_1(n)r_0^{1/3} + a_2(n)r_0^{2/3} + a_3(n)r_0$$

$$Re'_c = A_0(n) + A_1(n)r_0^{1/7} + A_2(n)r_0^{2/7}$$

关键词: 幂律流体,同心环形空间,当量临界雷诺数

中图分类号: O373

在石油工业的钻井与固井施工中,泥浆在钻杆(或套管)与井筒之间的环形空间中流动。为了保证钻井或固井质量,必须准确地判别泥浆在环形空间中的流动状态。在工程上,有些泥浆(如泡沫泥浆)的流变性可以用幂律模式来描述。因此,幂律流体在同心环形空间中流动稳定性的研究是非常有意义的。本文以幂律流体在同心环形空间中轴向层流的精确解^[2]为基础,将 Hanks 稳定性理论推广于研究其流动的稳定性,从而得到了三个作为流变参数及环空内外径之比的函数的临界雷诺数,并且将其结果与实验数据进行了比较。

1 幂律流体在同心环形空间中的轴向层流

笔者曾在文献[2]中给出了幂律流体在同心环形空间中轴向流的精确解。为便于研究,现

将有关结果简述如下

1.1 速度梯度

$$\frac{\partial w}{\partial r} = \left(\frac{\Phi}{2K}\right)^m (r^2 - r_i^2)^m r^{-m}, \quad r_i \leq r \leq r_s \tag{1}$$

$$\frac{\partial w}{\partial r} = \left(\frac{\Phi}{2K}\right)^m (r^2 - r_s^2)^m r^{-m}, \quad r_s \leq r \leq r_o \tag{2}$$

式中, $m = \frac{1}{n}$; $\Phi = \rho g_z - \frac{\partial p}{\partial z}$.

1.2 速度分布

$$w_i = W_s \cdot r_o^{m+1} \sum_{k=0}^i \frac{f^{(k)}(\xi)}{k!} \frac{\xi^{2k+1-m} - r_{i0}^{2k+1-m}}{(2k+1-m)r_o^{2k+1-m}}, \quad r_{i0} \leq \xi \leq r_o \tag{3}$$

$$w_o = W_s \cdot r_o^{m+1} \sum_{k=0}^i \frac{f^{(k)}(\xi)}{k!} \frac{\xi^{m+1-2k} - 1}{(m+1-2k)r_o^{m+1-2k}}, \quad r_o \leq \xi \leq 1 \tag{4}$$

式中,

$$W_s = r_o \left(\frac{\Phi r_o}{2K}\right)^m; \quad r_{i0} = r_i/r_o; \quad r_{o0} = r_o/r_o; \quad \xi = r/r_o.$$

1.3 r_{so} 流场中速度梯度为零的无量纲半径 r_{so}

可由下式求解得到:

$$\sum_{k=0}^i \frac{f^{(k)}(\xi)}{k!} \left[\frac{2}{1-(2k-m)} - \frac{1}{2k+1-m} \left(\frac{r_{i0}}{r_{so}}\right)^{2k+1-m} - \frac{r_{so}^{2k-m-1}}{m+1-2k} \right] = 0 \tag{5}$$

1.4 截面平均流速

$$W = \frac{2W_s \cdot r_o^{m+1}}{1 - r_{i0}^2} \cdot F$$

$$F = \sum_{k=0}^i \frac{f^{(k)}(\xi)}{k!} \left\{ \frac{r_{i0}^2}{(2k-m+3)(2k-m+1)} \left[1 - \left(\frac{r_{i0}}{r_{so}}\right)^{2k+3-m} \right] + \frac{r_{i0}^2 - r_{so}^2}{2(2k-m+1)} \left(\frac{r_{i0}}{r_{so}}\right)^{2k-m+1} \right. \\ \left. + \frac{r_{i0}^2}{(2k-m-3)(2k-m-1)} \left[1 - r_{so}^{2k-m-3} \right] + \frac{r_{i0}^2 - 1}{2(2k-m-1)} r_{so}^{2k-m} \right\} \tag{6}$$

以上各式中, K 为幂律流体稠度系数; n 为幂指数; r 为径向坐标; w_i, w_o 分别为以 r_s 为界的内外区域的轴向速度; ρ 为流体的密度; $\frac{\partial p}{\partial z}$ 为流体的轴向压力梯度; r_i, r_o 为内外圆筒半径; r_s 为流场中速度梯度为零的柱面半径.

1.5 r_{so} 的数值分析

式(5)是一个非常复杂的非线性方程,需用数值法求解. 为了便于应用,我们对式(5)进行数值分析,以寻求 r_{so} 的函数表达式. 经分析可知, r_{so} 与 r_{i0} 有如下关系式

$$r_{so} = a_0 + a_1 r_{i0}^{1/3} + a_2 r_{i0}^{2/3} + a_3 r_{i0} \tag{7}$$

式中各系数均为幂指数 n 的函数,其关系式如下

$$\left. \begin{aligned} a_0 &= -0.2005 + 0.4534n \\ a_1 &= 1.6013 - 1.1925n \\ a_2 &= -1.1440 + 1.0622n \\ a_3 &= 0.7449 - 0.3244n \end{aligned} \right\} \tag{8}$$

在 $0.6 \leq n \leq 0.9, 0.1 \leq r_{i0} \leq 0.9$ 范围内,用式(7)计算的 r_{so} 与式(5)的计算结果之间相对误差小

于0.5%。 $0 = \frac{Wb}{2b}$ 令其, 结果与(1)为相似。 $z=0, H=H$ 边界条件为定常流及对称流。

2.1 稳定性分析

对于同心环形空间中的轴向流动, Hanks 稳定性参数为

$$H = \frac{\rho}{\left(-\frac{dp}{dz}\right)_{r_0}} \left| w \frac{dw}{d\xi} \right| \quad (9)$$

由于环形空间中的流场以 r_i (或 r_o) 为界分成内外两个区域, 显然, 这两个区域内的稳定性不同。因此, 我们应先对各区域内的稳定性逐一加以讨论。

(2.1) 当 $r_i \leq r \leq r_o$ (或 $r_o \leq \xi \leq r_{i0}$) 时, Hanks 稳定性参数为

$$H_i = \frac{\rho}{\left(-\frac{dp}{dz}\right)_{r_0}} r_o^{2+1-n} X_i \quad (10)$$

其中

$$X_i = \left(\frac{r_{i0}^2}{\xi} - \xi\right)^m \sum_{k=0}^m \frac{f_k^{(0)}}{k!} \frac{\xi^{2k+1-n} - r_{i0}^{2k+1-n}}{(2k+1-m)r_o^{2k+1-n}r_{i0}^{2k+1-n}} \quad (11)$$

为求流场内区域的最大稳定性参数 $H_{i,max}$, 现将式(10)对 ξ 求导, 并令 $\frac{dH_i}{d\xi} = 0$, 得

$$\left(\frac{r_{i0}^2}{\xi} - \xi\right)^{m+1} - m \left(1 + \frac{r_{i0}^2}{\xi^2}\right) \sum_{k=0}^m \frac{f_k^{(0)}}{k!} \frac{\xi^{2k+1-n} - r_{i0}^{2k+1-n}}{2k+1-m} r_o^{2k-2n} = 0 \quad (12)$$

解上式即可得在 $r_i \leq r \leq r_o$ 区域内使 $H_i = H_{i,max}$ 点 ξ_{ic} 。于是

$$H_{i,max} = \frac{\rho W_o^2}{\left(-\frac{dp}{dz} r_o\right)} r_o^{n+1} X_{ic} \quad (13)$$

其中

$$X_{ic} = \left(\frac{r_{i0}^2}{\xi_{ic}} - \xi_{ic}\right)^m \sum_{k=0}^m \frac{f_k^{(0)}}{k!} \frac{\xi_{ic}^{2k+1-n} - r_{i0}^{2k+1-n}}{(2k+1-m)r_o^{2k+1-n}}$$

2.2 当 $r_i \leq r < r_o$ ($r_{o0} \leq \xi \leq 1$) 时, Hanks 稳定性参数为

$$H_o = \frac{\rho W_o^2}{\left(-\frac{dp}{dz}\right)_{r_o}} \left| w_o \frac{dw_o}{d\xi} \right|$$

将式(2)与式(4)代入上式即可得到流场外区域的稳定性参数

$$H_o = \frac{\rho W_o^2}{\left(\frac{dp}{dz} r_o\right)} r_o^{n+1} X_o \quad (14)$$

其中

$$X_o = \left(\xi - \frac{r_{o0}^2}{\xi}\right)^m \sum_{k=0}^m \frac{f_k^{(0)}}{k!} \frac{1 - \xi^{m+1-2k}}{(m+1-2k)r_o^{m+1-2k}}$$

为求流场外区域最大稳定性参数 $H_0 = H_{0, \max}$, 我们将式(14)对 ξ 求导, 并令 $\frac{dH_0}{d\xi} = 0$

$$\left(\xi - \frac{r_{i0}}{\xi}\right)^{m+1} - m \left(1 + \frac{r_{i0}^2}{\xi^2}\right) \sum_{k=0}^i \frac{f_k^{(0)}}{k!} \frac{1 - \xi^{m+1-2k}}{m+1-2k} r_{i0}^{2k} = 0 \quad (15)$$

解上式可得在 $r_{i0} \leq r \leq r_o$ 区域内使 $H_0 = H_{0, \max}$ 的点 ξ_{oc} . 于是

$$H_{0, \max} = \frac{\rho U_*^2}{\left(-\frac{dp}{dz}\right) r_0} r_{i0}^{m+1} X_{oc} \quad (16)$$

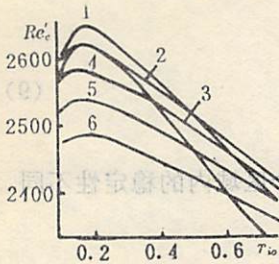


图 1

其中

$$X_{oc} = \left(\xi_{oc} - \frac{r_{i0}}{\xi_{oc}}\right)^m \sum_{k=0}^i \frac{f_k^{(0)}}{k!} \frac{1 - \xi_{oc}^{m+1-2k}}{(m+1-2k) r_{i0}^{m+1-2k}}$$

$$\psi = \frac{H_{i, \max}}{H_{0, \max}} = \frac{X_{ic}}{X_{oc}} \quad (17)$$

将上式的计算结果绘于图1中. 显然, 对于 $0 < n < 1, 0 \leq r_{i0} \leq 1$ 均有 $\psi < 1$. 换言之, 幂律流体在同心环形空间中作轴向流动时流场稳定性最弱的点总是位于流场外区域 ($r_{i0} < \xi < 1$). 所以, 应以流场外区域的稳定性参数 H_0 来研究整个流场流动的稳定性.

3 临界雷诺数

牛顿流体在环形空间中流动的摩阻系数定义为

$$f = De \left(-\frac{dp}{dz}\right) / 2\rho W^2$$

若定义一个当量雷诺数, 使之满足

$$f = 16/Re'$$

则当量雷诺数可表示为^[3]

$$Re' = \frac{32\rho W^2}{\left(-\frac{dp}{dz}\right) De} \quad (18)$$

式中, De 为环形空间的当量直径

$$De = 2r_o\varphi$$

$$\varphi = \sqrt{\frac{1 - r_{i0}^2 + (1 + r_{i0}^2) \ln r_{i0}}{\ln r_{i0}}}$$

为统一起见, 我们以式(18)来定义幂律流体在同心环形空间中的当量雷诺数, 则

$$Re' = \frac{\rho W_*^2}{\left(-\frac{dp}{dz}\right) r_0} \frac{64}{\varphi} \left(\frac{r_{i0}^{m+1}}{1 - r_{i0}^2} F\right)^2 \quad (19)$$

比较式(19)与式(16), 可知

$$H_{0, \max} = \frac{Re'}{64} \frac{\varphi (1 - r_{i0}^2)^2 X_{oc}}{r_{i0}^{m+1} F^2} = \frac{Re'}{64} C \quad (20)$$

其中

$$C = \frac{\varphi(1 - r_0^2)^2 X_{00}}{r_0^2 + F^2}$$

若取牛顿流体在圆管中的临界雷诺数为2100,则可确定 Hanks 稳定性参数的临界值为 $H_{c0} = 404$. 所以,幂律流体在同心环形空间中的临界雷诺数为

$$Re'_{c0} = 25856/C \tag{21}$$

显然,上式是一个关于幂指数 n 及环空内外径之比 r_0 的函数,图2及图3示出了 Re'_{c0} 随 n 及 r_0 的变化规律.

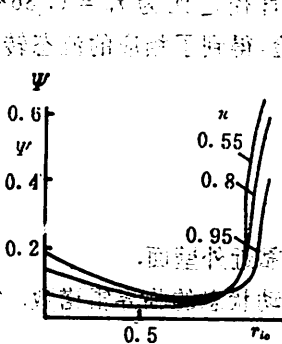


图 2

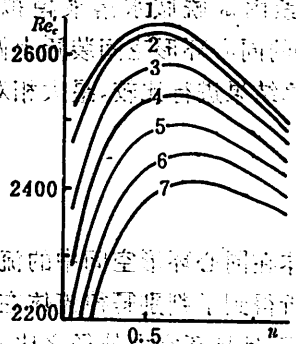


图 3

曲线1,2,3,4,5,6对应的 n 分别为: 0.5, 0.65, 0.4, 0.35, 0.85, 0.95.

曲线1,2,3,4,5,6,7对应的 n 分别为: 0.15, 0.25, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65, 0.75

式(21)式的计算比较复杂. 为方便起见,现对其进行数值分析,以得到 $Re'_{c0} = f(r_0, n)$ 的简单相关式. 分析式(21)的精确解可知, Re'_{c0} 与 r_0 有如下近似关系:

$$Re'_{c0} = A_0 + A_1 r_0^{1/7} + A_2 r_0^{2/7} \tag{22}$$

式中各系数 A_0, A_1, A_2 均为幂指数 n 函数. 其值见表1.

将式(22)的计算结果与式(21)相应结果进行比较可知,对于 $0.1 \leq r_0 \leq 0.8, 0.4 \leq n \leq 0.95$,其相对误差小于0.8%.

另外,如果将 r_0 的限制范围再缩小一些,我们还可以得到更为简单而精确的相关式.

$$Re'_{c0} = A + B r_0, 0.3 \leq r_0 \leq 0.8; 0.4 \leq n \leq 0.9 \tag{23}$$

表 1

n	0.95	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4
A_0	192.73	29.92	-273.30	-684.90	-1528.74	-2465.92	-2719.61
A_1	5905.56	6396.05	7227.17	8488.84	10664.18	13016.37	13713.03
A_2	-3803.28	-4123.08	-4670.35	-5431.94	-6834.28	-8296.88	-8819.43

其中

$$A = -14488.56 + 38681.01n^{1/7} - 21683.29n^{2/7}$$

$$B = -\exp(7.0516 - 1.7588n + 0.1650n^2)$$

式(23)与式(21)计算结果的相对误差小于0.3%.

由图2可见,对于不同的 n , Re'_c 在 $r_{i0} \approx 0.15$ 处出现峰值,即 $\frac{\partial Re'_c}{\partial r_{i0}} \Big|_{r_{i0} \approx 0.15} = 0$. 若设当 $n = n_0$ 时 $\frac{\partial Re'_c}{\partial n} \Big|_{r_{i0} = 0} = 0$, 由图3可见 n_0 的大小随 r_{i0} 不同而异. 将式(23)对 n 求导,并令 $\frac{\partial Re'_c}{\partial n} = 0$, 有

$$A' = 5525.86n_0^{0.77} - 6195.23n_0$$

$$B' = (1.7588 - 0.33n_0)\exp(7.0516 - 1.7588n_0 + 0.1650n_0^2)$$

对于任意一个 r_{i0} ($0.3 \leq r_{i0} \leq 0.8$) 均可由上式确定 n_0 .

参数 n_0 的确定对于钻井与固井是很有意义的. 例如为了实现紊流固井, 应尽可能地调整泥浆的流变性使其幂指数 n 远离 n_0 , 即使之较易于达到紊流流动状态.

本文用聚丙烯酰胺水溶液模拟幂律流体, 在内外管径之比为 $r_{i0} = 0.3687, 0.4487, 0.5192, 0.6699$ 的同心环形空间装置上做了流动规律的实验, 得到了相应的流态转变点. 将其与式(21)的计算结果进行比较, 最大相对误差为9.13%.

4 结论

1. 幂律流体在同心环形空间中的流动稳定性最弱的点靠近外壁面.
2. 理论分析得到了判别幂律流体在同心环形空间中流动状态的临界雷诺数. 它不仅是幂指数 n 的函数, 而且是环空内外径之比 r_{i0} 的函数.
3. 当 $r_{i0} \approx 0.15$ 以及 $n = n_0$ 时, 临界雷诺数出现峰值.
4. 临界雷诺数的近似计算式(22)或式(23)与式(21)的相对误差较小, 可作为工程计算式.

参 考 文 献

[1] Richard W H, *AICHE J.*, 15(1969), 25.
 [2] 岳湘安, 郝江平, 水动力学研究与进展, 1(1986), 51.
 [3] Richard W H, *AICHE J.*, 9(1963), 46.

表 1

r_{i0}	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
Re'_c	5.7002E-01	1.7120E+00	6.9100E+00	2.0270E+01	5.2100E+01	1.1700E+02
Re'_c	7.8100E-01	1.7120E+00	1.1281E+01	3.1400E+01	8.0100E+01	1.8100E+02
Re'_c	1.1000E-01	8.0100E-01	2.0270E+00	5.2100E+00	1.1700E+01	2.5100E+01

$$Re'_c = 0.6691E - 0.0010E8887 + 0.1881E11 = 0$$

中取

$$n = 0.6691E - 0.0010E8887 + 0.1881E11 = 0$$

1991年10月

清华大学学报(自然科学版)

第23卷第2期

YOUNG JOURNAL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

The Flow stability for Power-law Fluid

Through Concentric Annuli

Yue Xianghan (Yue Xianghan) Hao Jiangping (Hao Jiangping)

(University of Science and Technology of China)

(Daqing Petroleum Institute)

摘要 幂律流体在同心环形空间中流动的稳定性

Abstract

Using Hanks' stability theory in this paper, we have studied the flow stability for power-law fluid through concentric annuli and proposed the equivalent critical Reynolds number to distinguish between the flow states.

$$Re'_c = 25856/C(n, r_w)$$

For the use of engineering, we have also made the numerical analyses of the accurate solution for axial laminar flow through concentric annuli and critical Reynolds number, then got the approximations about r_{c0} and Re'_c .

$$r_{c0} = a_0(n) + a_1(n)r_w^{1/3} + a_2(n)r_w^{2/3} + a_3(n)r_w$$

$$Re'_c = A_0(n) + A_1(n)r_w^{1/7} + A_2(n)r_w^{2/7}$$

Key words: power-law fluid, concentric annuli, equivalent critical Reynolds number

幂律流体在同心环形空间中流动的稳定性问题，在石油工业中具有重要意义。本文应用 Hanks 稳定性理论，研究了幂律流体在同心环形空间中的流动稳定性，并提出了一个等效的临界雷诺数，用以区分不同的流动状态。同时，还对同心环形空间中的层流流动进行了数值分析，得到了关于 r_{c0} 和 Re'_c 的近似表达式。

关键词：幂律流体，同心环形空间，等效临界雷诺数

幂律流体在同心环形空间中流动的稳定性问题，在石油工业中具有重要意义。本文应用 Hanks 稳定性理论，研究了幂律流体在同心环形空间中的流动稳定性，并提出了一个等效的临界雷诺数，用以区分不同的流动状态。

6×1000T 人造金刚石压机的微机控制系统

张国柱 张绍平 张玉斌

(无线电电子学系)

摘 要

本文就6×1000T人造金刚石压机用微处理机实现闭环自动调节做了探索,论述了实现方案及具体措施。

关键词: 微处理机, 自动调节系统, 微机控制系统, 控制指针

中图法分类号: TP302.1

1 前言

近十几年来,由于对人造金刚石的需求量迅猛增长,人造金刚石行业发展很快。据不完全统计,全国三百多家人造金刚石厂(所)有一千多台人造金刚石压机。这些压机绝大部分是600T 铰链式的,而且几乎全是手动控制。随着对人造金刚石数量和品位要求的提高,现有人造金刚石压机不论是机械结构,还是控制方式都面临着更新换代。国外已有用微处理机控制的1000T 人造金刚石压机,但价格昂贵,进口一台要60多万美元。显然,要想发展我国的人造金刚石事业,必须依靠自己的力量生产新型压机。6×1000T 人造金刚石压机采用连杆式的机械结构,微机控制系统使之实现了压力和电流的两个闭环控制,对人造金刚石产量和品位的提高有着明显效果。每台价格还不到进口一台的1/6。本文介绍的是为6×1000T 连杆式人造金刚石压机配套的微机控制系统。

2 微机控制系统的组成

图1是微机控制系统的整机方框图。检测参量有六种共十七个,六个锤头分别有温度和位移量;阻抗传感器用来检测锤头和机身之间的绝缘电阻;电流、电压传感器检测给锤头加温的

大电流变压器的输出电压值和付边电流值;压力传感器有两个,一个检测液压回路的低压压力值,另一个检测高压压力值。

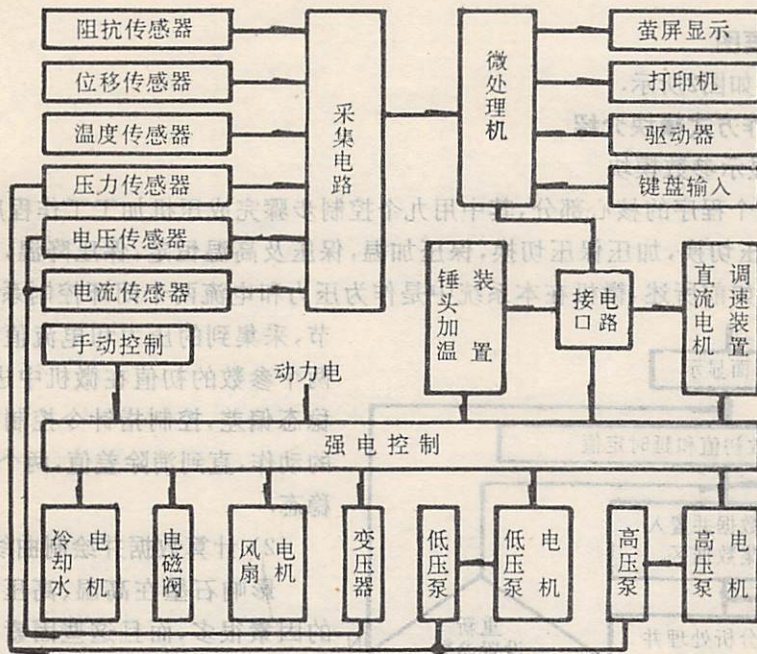


图1 整机方框图

传感器检测的各个量通过采集电路送至微处理机,微处理机一方面对这些参量进行数据处理,并输出到萤屏显示和打印机打印;另一方面,它又作为压力和电流两个自动调节闭环回路的一个环节。

压力闭环回路包括:微处理机,相应的接口电路,直流电机调速装置,高压泵,反馈回路中是高压压力传感器。压力的给定值是通过键盘输入到微机。

电流闭环回路包括:微处理机,相应的接口电路,锤头加温装置,大电流变压器,反馈回路中是电流和电压传感器。电流的给定值是通过键盘输入到微机。在这里应该说明的是,影响石墨粉在特定条件下生成金刚石的因素很多,最重要的是压力和温度。石墨粉是装在叶腊石的空腔中,六个锤头将叶腊石的六个面封死,因而,直接检测其间的温度值及其变化情况是很困难的,至少目前是这样。所以我们采取通过控制电流并计算出加温所需的电功率间接控制温度的办法。

图1中的低压泵电机(交流电机)和低压泵的作用是,推动六个锤头快进到叶腊石的六个面,并给叶腊石一个预压力,压力值控制在 $63\text{kg}/\text{cm}^2$,达到该压力值后,通过控制程序使之自动停止低压泵电机并启动高压泵电机(直流电机)。回程时,低压泵电机再次工作使之之低压泵带动六个锤头快退至原位。风扇电机的风扇给接通大电流变压器的大功率可控硅散热。冷却水电机带动水泵为两加温锤头供给循环冷却水,考虑到锤头的寿命及连续工作,冷却水电机是一直工作的,并且作为整个工作程序的一个先决条件,即冷却水电机不工作,下一步工作程序无法进行。

2 微处理机程序

2.1 总程序框图

总程序框图如图2所示。

2.2 重要工作方式模块介绍

1) 控制并显示参数模块

该模块是整个程序的核心部分,其中用九个控制步骤完成压机加工工作程序。它们是:启动准备,低压高压切换,加压保压切换,保压加温,保压及高温恒定,保压降温,保压及低压恒定,卸压,回程。如前所述,微机在本系统中是作为压力和电流两个闭环控制系统中的一个环节,采集到的压力和电流值与预先给定的两个参数的初值在微机中进行比较,得出稳态偏差,控制指令控制程序执行相应的动作,直到消除差值,两个闭环系统进入稳态。

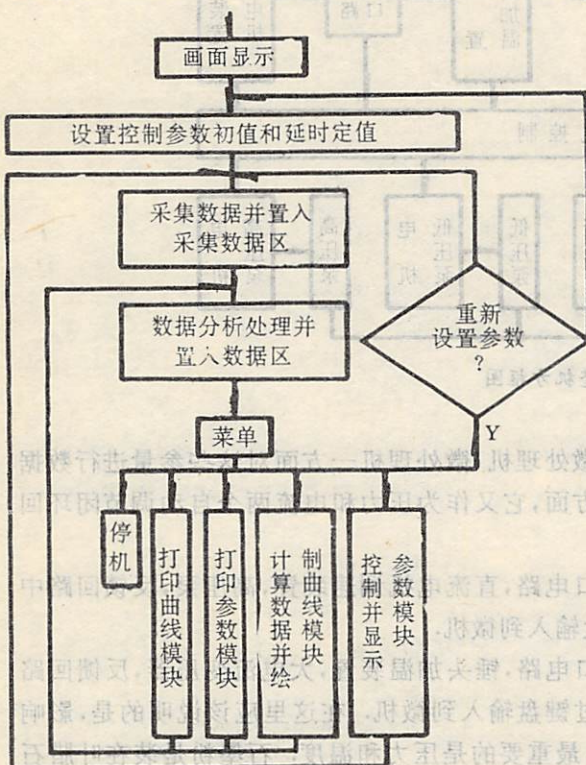


图2 总程序框图

执行整个控制系统程序时,将调用:系统初始化,显示系统名称画面,设置控制参数和延时定值,数据采集,数据分析及处理,菜单显示,工作方式模块的选择,控制加压系统,控制加温系统,控制强电系统,参数显示,显示参数的更新,报警,曲线的拟合计算,曲线绘制并显示,专用中文字库,中西文并显,图文并显,功能键的设置及切换,打印参数,打印曲线等21个子程序。

3 采集和控制接口电路

3.1 采集接口电路

各传感器输出的模拟信号经滤波电路分别加到多路模拟开关的输入端,选通后经隔离放

2) 计算数据并绘制曲线模块

影响石墨在高温、高压下生成金刚石的因素很多,而且这些因素之间的关系也很复杂,在一定环境温、湿度的条件下如何选取最佳电流和压力值以提高人造金刚石的产量和品位,在手动控制的压机生产过程中只能由操作人员凭经验来决定。采用微机控制后,可根据不同的季节,不同的环境温、湿度情况,绘制出电功率和压力的关系曲线,以供选取最佳工作状态。所以,这是该微机控制系统的很重要功能。

2.3 子程序

大送至 A/D 转换器(采用 ADC0809 芯片)的各输入通道。微机外围总线地址 A_0, A_1, A_2 不同状态的组合选通 A/D 的各输入通道,使其输入的模拟量变成数字量输出到双向缓冲驱动器。当然转换过程中还必须有由微机外围总线接口给出的 R/\bar{W} 读写信号、装置选择和时钟 ϕ_1 相互配合。当 A/D 转换结束后,其 EOC 端由高电平变为低电平,并将其变化状态送至控制口。该电路具有转换稳定、电路简单和工作可靠等特点。

3.2 控制接口电路
控制接口电路由存储器和控制电路两部分组成。由于微机中有扩展内存地址的功能,将控制程序存放在扩展的 RAM 中,可不占用微机固有内存;若将 RAM 芯片换成 EPROM 芯片,控制程序固化在 EPROM 中,开机便可进入控制系统的运行。

控制电路是将由微机来的有关信号,经逻辑门和锁存电路输出到并行接口芯片 8255A 的各输入端。8255A 工作在输入输出两种状态下,因此,控制接口电路一方面把微机的 CPU 控制命令或输出数据通过地址总线 A_0, A_1 及有关控制信号送至相应的端口;这些有关控制信号所要控制的内容包括:经门电路控制模拟开关的选通,经锁存器组和光电隔离组控制加压系统、加温系统的升温、降温、开与停,经锁存器与来自分频器的分频信号同时加至数据变频电路,并将数据变频信号通过脉冲发生器、光电隔离去控制加温系统;另一方面将外设的状态信息或输入数据通过相应的端口送回微机的 CPU。该控制电路工作稳定,控制简便,通用性强,并且具有多路控制扩展的功能,解决了 8255A 和 APPLE-I 之间的时序不配的问题。

图 2 控制接口电路框图

4 压力闭环调节系统

图 3 是压力闭环调节系统的框图。微机输出的控制字(变化范围为 $FF_{16} \sim 00_{16}$),通过 D/A 变换器转换成控制电压,加给压控调相器,压控调相器输出一个与工频电同步的可变脉宽方波

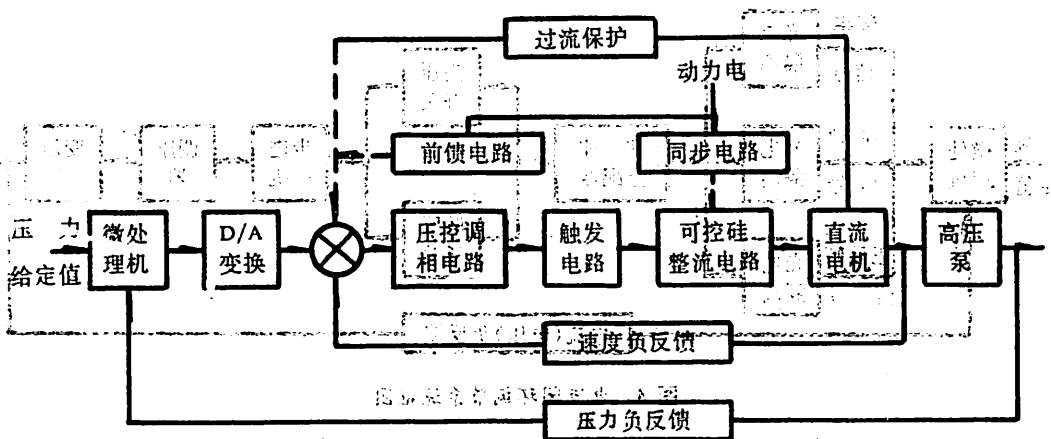


图 3 压力闭环调节系统框图

去触发可控硅,可控硅的导通角可从 140° 变化到 30° ,其对应的输出电压为 $30V \sim 170V$,这个直

流电压加给直流电动机,使直流电动机转速变化范围是200转/分~1200转/分。

该闭环系统有两个负反馈环节,一个是速度负反馈,从直流电机转轴取出转速信号,经反馈环节变成模拟电压信号去调整控制电压以稳定电机转速;另一个是压力负反馈,高压泵输出高压经高压传感器变成模拟电压信号通过接口电路反馈到微处理机。

压力闭环调节系统有如下特点:首先,该系统采用单相交流电源直接供电方式,省掉了主变压器,降低了成本,减小了装置的体积和重量。由于直流电机功率较小(5.5kW),对电网三相平衡影响不大;其次,增加了前馈电路。由于在整个生产过程中,特别是在保压过程中,希望压力的变化越小越好,为此要求直流电机的转速控制精度很高。这样,电网电压的波动影响直流电机的转速是不能不考虑的。前馈电路设计成在交流电相角 90° (峰值)时为最佳补偿点。当电网电压相对于220V升高或降低时,前馈电路检测出 ΔU ,通过压控调相电路控制可控硅的导通角,使之加给直流电机电枢的电压降低或升高。实践证明,前馈电路对稳定电源电压以提高对直流电机的控制精度有明显效果;最后,在该系统中增加了直流电机电枢的过流保护和缺激磁保护,以确保电机安全。过流保护电路是在电枢回路中串一采样电阻,显然,采样电阻上的压降反映了电枢回路中电流的大小。采样电阻的取值是使电枢回路电流小于35A时,其压降小于1V;电枢回路电流大于35A时,压降大于1V。这里巧妙之处在于利用并接在采样电阻上的光电耦合器发光管的结压降。当采样电阻上的压降大于1V时(大于发光管的结压降),亦即电枢回路电流大于35A,光电耦合器输出“1”电平(否则输出“0”电平)去控制压控调相器,切断输出给触发电路的触发信号,保证电机在规定电流值以下工作。

6 电流闭环调节系统

由于已有人提出新的电流控制设想,如用3~5HZ的超低频加温,直流加温,以至控制电场、磁场变化等。考虑到控制电流加温的可能发展方向,以使用此系统进行研究,因此,本系统采用了如图4所示的方案。

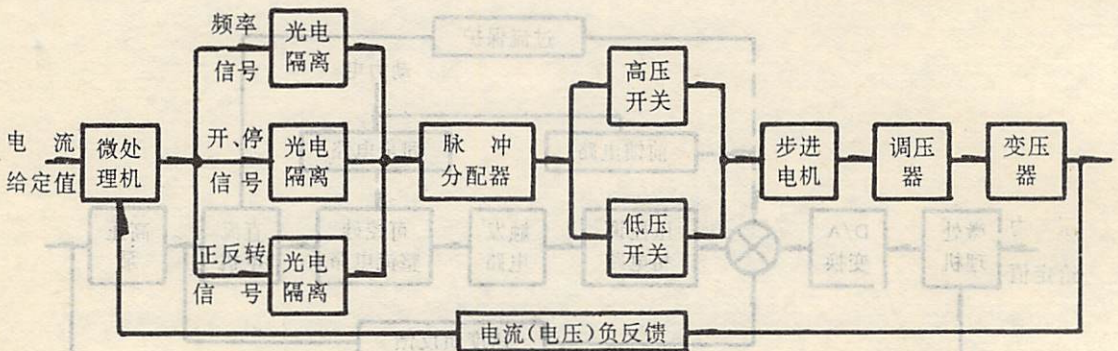


图4 电流闭环调节系统框图

微机输出的三种信号(步进电机的开、停、正、反转及工作频率信号)加给脉冲分配器,脉冲分配器采用双三拍制控制高、低压电源驱动步进电机工作,带动调压器的滑臂改变大电流变压器的输入电压,其输出电流和电压(即流过叶腊石中石墨的电流和其端电压)通过电流和电压传感器反馈到微机构成闭环。石墨粉随着压力的增加和流过电流的变化,其电阻值随之变化,

将此变化送至微机计算出电功率,间接得到温度值。

温度和压力是影响人造金刚石生长过程的两个重要参数,因此加温装置是整机的关键设备之一。在这里要求最大加温电流为3000A,电流变化控制在10A以下。也就是说,电流控制精度是0.3%。如何提高控制加温精度是研制人造金刚石压机所面临的问题。本系统在电流方面从方案到具体线路都采取了相应措施,如采用大转换比等,使之控制精度达到0.3%。

步进电机的电源是高、低供电方式,比一般单电源供电大为节省电能。而且,由于采用了属于电压控制器件的大功率场效应管(V MOS管)作为输出级的高、低压开关,可以直接由MOS, TTL等逻辑电路驱动,使之线路简单,工作可靠。VMOS管不仅具有速度快,输入阻抗高,效率高优点,更重要的是它没有晶体管那种二次击穿现象,因此过载能力强。

7 强电控制

强电控制部分是根据压机工作程序表设计的,在自动状态下由微机发出控制指令使其完成相应的动作。考虑到压机调试的需要,增加了手动控制功能。

参加该控制系统研制的还有孙世禄、钟德元、裴小平、王燕娣、朱薇等。同时得到原合肥通用机械所胡恩良、合肥手扶拖拉机厂严凤兰、刘润然三位高级工程师的帮助,在此致谢。

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,P222~P254.
- [2] 陈筱艳,陈隆昌,控制电机,国防工业出版社,1978年,P260~P261.

曲六面体 Hermite 型等参数单元的讨论

吕文朝

(工程热物理系)

摘 要

本文讨论了一个笛卡尔坐标系中三维具有八节点的曲六面体 Hermite 型等参数单元。在每个节点上,包含有待求函数及其对坐标的一阶偏导数。局部坐标系中的形状函数首先给出,然后修改成对总体坐标的导数适用的形式。在流场分析中,使用 Hermite 型等参元的优越性也进行了初步讨论。

关键词: Hermite 型等参元;形状函数;局部坐标;总体坐标

中图分类号: O355

引言 本文叙述了三维具有八节点的曲六面体 Hermite 型等参数单元。在每个节点上,未知变量包含待求函数及其对坐标的一阶导数。首先给出局部坐标系中的形状函数,然后将导数项的形状函数转换成对总体坐标导数适用的形式。

等参数单元具有这样的性质,即描述单元几何形态的“同一”参数函数也可用于插取单元内一个变量的空间变化。这给数值计算带来方便,因此,在使用有限元法对流场分析中,大都采用等参元。目前所使用的高阶等参元,大部分是应用在单元的边界或内部增加节点的办法来构成;另一种方法是通过增加节点的未知变量即包括待求函数对坐标的导数项来获得^[1]。

在这篇文章中,讨论了一个三维的曲六面体(具有八个角点)的 Hermite 型等参元。在每个角点上,未知变量包含待求函数及其对坐标的一阶导数。首先给出局部坐标系中的形状函数,然后将导数项的形状函数转换成对总体坐标导数适用的形式。

最后,对在流场分析中使用 Hermite 型等参元的优越性进行了初步讨论。

2 理论推导

一个三维的六面体(图1和图2)具有八个角点;在每个角点上,未知变量为待求函数和它对

坐标的一阶导数. 在局部坐标系 ξ, η 和 ζ 中(其值变化范围从-1到+1), 待求函数 U 在这样一个单元上的多项展开式可表示为

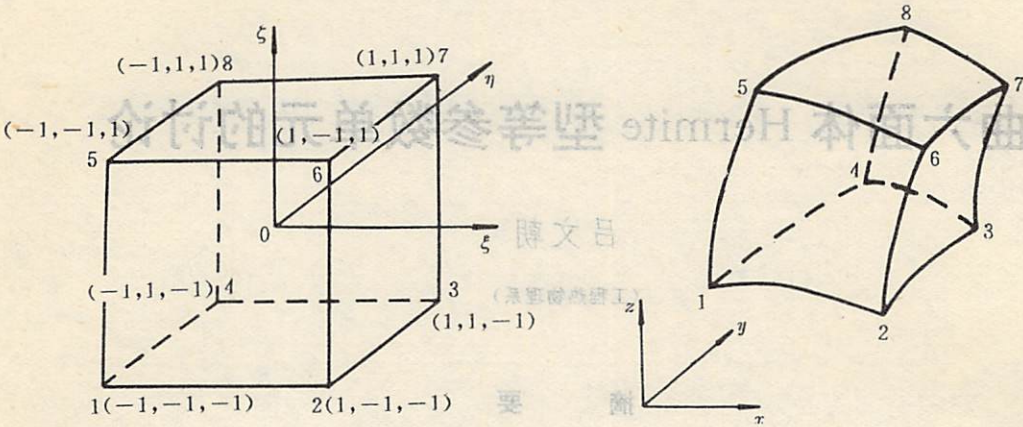


图1 局部坐标系的正六面体

图2 总体坐标系的曲六面体

$$\begin{aligned}
 U = & a_1 + a_2\xi + a_3\eta + a_4\zeta + a_5\xi^2 + a_6\xi\eta + a_7\eta^2 \\
 & + a_8\eta\zeta + a_9\zeta^2 + a_{10}\xi\zeta + a_{11}\xi^3 + a_{12}\xi^2\eta + a_{13}\xi^2\zeta \\
 & + a_{14}\eta^3 + a_{15}\xi\eta^2 + a_{16}\eta^2\zeta + a_{17}\zeta^3 + a_{18}\xi\zeta^2 + a_{19}\eta\zeta^2 \\
 & + a_{20}\xi\eta\zeta + a_{21}\xi^3\eta + a_{22}\xi^3\zeta + a_{23}\xi^2\eta\zeta + a_{24}\xi\eta^3 \\
 & + a_{25}\eta^3\zeta + a_{26}\xi\eta^2\zeta + a_{27}\xi\zeta^3 + a_{28}\eta\zeta^3 + a_{29}\xi\eta\zeta^2 \\
 & + a_{30}\xi^3\eta\zeta + a_{31}\xi\eta^3\zeta + a_{32}\xi\eta\zeta^3
 \end{aligned} \tag{1}$$

将(1)式分别对局部坐标 ξ, η 和 ζ 求导就得到了变量 U_ξ, U_η 和 U_ζ 的多项展开式. 当用节点的局部坐标值来表示节点变量的多项展开式时, 就得到下面的矩阵表达式

式(2)中 A 是 32×32 阶方阵, 列矩阵 U 是待求函数 U 的节点值及节点导数值 $U_i, U_{i\xi}, U_{i\eta}, U_{i\zeta} (i=1, 2, \dots, 8)$ 的按序排列, a 是系数 a_i 的列矩阵. 于是

$$a = A^{-1}U \tag{3}$$

将(3)式求出的系数 a_i 代入(1)式得到下面的形状函数^[3]

$$N_i = (1 + \xi_0)(1 + \eta_0)(1 + \zeta_0)(2 + \xi_0 - \xi^2 + \eta_0 - \eta^2 + \zeta_0 - \zeta^2)/16 \tag{4a}$$

$i = 1, 5, 9, 13, 17, 21, 25, 29$

$$N_i = -(1 + \xi_0)(1 + \eta_0)(1 + \zeta_0)(1 - \xi^2)\xi_i/16 \tag{4b}$$

$i = 2, 6, 10, 14, 18, 22, 26, 30$

$$N_i = -(1 + \xi_0)(1 + \eta_0)(1 + \zeta_0)(1 - \eta^2)\eta_i/16 \tag{4c}$$

$i = 3, 7, 11, 15, 19, 23, 27, 31$

$$N_i = -(1 + \xi_0)(1 + \eta_0)(1 + \zeta_0)(1 - \zeta^2)\zeta_i/16 \tag{4d}$$

$i = 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32$

式中 $\xi_0 = \xi_i, \eta_0 = \eta_i, \zeta_0 = \zeta_i$ 并且 $\xi_i = \pm 1, \eta_i = \pm 1, \zeta_i = \pm 1$. 在单元体上, 待求函

数 U 根据节点的变量可表示为

$$U = [N] \begin{Bmatrix} \{u\}_1 \\ \{u\}_2 \\ \vdots \\ \{u\}_8 \end{Bmatrix} \quad (5a)$$

式中 $[N]$ 表示形状函数的行矩阵

$$\{u\}_i = \begin{Bmatrix} U \\ U_\xi \\ U_\eta \\ U_\zeta \end{Bmatrix}_i \quad i = 1, 2, \dots, 8 \quad (5b)$$

在每个节点上,由于变量 U 对总体坐标的导数值不同于对局部坐标的导数值,(4)式给出的形状函数必须被修改,以便适合总体坐标系中节点变量的需要,假定有下面的形式

$$N_i^* = C_i(N_i) \quad i = 1, 2, \dots, 32 \quad (6)$$

式中 N_i^* 是修改的形状函数, C_i 定义了从 N_i 到 N_i^* 的变换.

对于节点变量 U_i ,

$$N_i^* = C_i(N_i) = N_i \quad i = 1, 5, 9, 13, 17, 21, 25, 29 \quad (7)$$

对于与导数有关的形状函数,链式求导法则给出

$$U_{\xi} = \frac{\partial U}{\partial \xi} = \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \xi} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \xi} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \xi} = U_x \frac{\partial x}{\partial \xi} + U_y \frac{\partial y}{\partial \xi} + U_z \frac{\partial z}{\partial \xi} \quad (8a)$$

$$U_{\eta} = \frac{\partial U}{\partial \eta} = \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \eta} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \eta} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \eta} = U_x \frac{\partial x}{\partial \eta} + U_y \frac{\partial y}{\partial \eta} + U_z \frac{\partial z}{\partial \eta} \quad (8b)$$

$$U_{\zeta} = \frac{\partial U}{\partial \zeta} = \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \zeta} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \zeta} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \zeta} = U_x \frac{\partial x}{\partial \zeta} + U_y \frac{\partial y}{\partial \zeta} + U_z \frac{\partial z}{\partial \zeta} \quad (8c)$$

总体坐标对局部坐标的偏导数可从相应的单元边界上来求出,例如在节点1,局部坐标系中 $\xi = -1, \eta = -1$ 和 $\zeta = -1$ 的边界面两两相交所定义的边界线,在总体坐标系中一般情况下都为空间曲线,在相应边界线上总体坐标和局部坐标间的关系分别是:

对于 $\eta = -1$ 和 $\zeta = -1$,这条边界线上总体坐标 x 可以用局部坐标 ξ 表示为

$$x = (x_2 - x_1)\xi/2 + (x_2 + x_1)/2 \quad (9a)$$

同理,对于 $\xi = -1$ 和 $\zeta = -1$ 则有

$$y = (y_4 - y_1)\eta/2 + (y_4 + y_1)/2 \quad (9b)$$

同理,对于 $\xi = -1$ 和 $\eta = -1$ 则有

$$z = (z_5 - z_1)\zeta/2 + (z_5 + z_1)/2 \quad (9c)$$

式中的下标表示了节点序号.

在总体坐标系中,点1和点2之间有 $y = F_y(x)$ 和 $z = F_z(x)$,链式求导法则给出

$$\frac{\partial x}{\partial \xi} = (x_2 - x_1)/2 = h_2/2 \quad (10a)$$

$$\frac{\partial y}{\partial \xi} = \frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \xi} = F'_y(x) h_2/2 \quad (10b)$$

$$\frac{\partial z}{\partial \xi} = \frac{\partial z}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \xi} = F' z(x) h_2 / 2 \quad (10c)$$

同理,点1和点4之间以及点1和点5之间链式求导法则分别给出

$$\frac{\partial x}{\partial \eta} = \frac{\partial x}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \eta} = G' x(y) h_3 / 2 \quad (11a)$$

$$\frac{\partial y}{\partial \eta} = (y_4 - y_1) / 2 = h_3 / 2 \quad (11b)$$

$$\frac{\partial z}{\partial \eta} = \frac{\partial z}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \eta} = G' z(y) h_3 / 2 \quad (11c)$$

$$\frac{\partial x}{\partial \zeta} = \frac{\partial x}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \zeta} = H' x(z) h_4 / 2 \quad (12a)$$

$$\frac{\partial y}{\partial \zeta} = \frac{\partial y}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \zeta} = H' y(z) h_4 / 2 \quad (12b)$$

$$\frac{\partial z}{\partial \zeta} = (z_5 - z_1) / 2 = h_4 / 2 \quad (12c)$$

(8) 将式(10), (11)和(12)代入(8)式得到

$$U_\xi = U_x h_2 / 2 + U_y F' y(x) h_2 / 2 + U_z F' z(x) h_2 / 2 \quad (13a)$$

$$U_\eta = U_x G' x(y) h_3 / 2 + U_y h_3 / 2 + U_z G' z(y) h_3 / 2 \quad (13b)$$

$$U_\zeta = U_x H' x(z) h_4 / 2 + U_y H' y(z) h_4 / 2 + U_z h_4 / 2 \quad (13c)$$

将每一个节点所得到的(13)式代入(5)式中,就导出对总体坐标的导数适用的形状函数

$$N_i^* = N_i h_i / 2 + N_{i+1} G' x(y_i) h_{i+1} / 2 + N_{i+2} H' x(z_j) h_{i+2} / 2 \quad (14a)$$

$$i = 2, 6, 10, 14, 18, 22, 26, 30 \quad j = (i + 2) / 4$$

$$N_i^* = N_{i-1} F' y(x_i) h_{i-1} / 2 + N_i h_i / 2 + N_{i+1} H' y(z_k) h_{i+1} / 2 \quad (14b)$$

$$i = 3, 7, 11, 15, 19, 23, 27, 31 \quad k = (i + 10) / 4$$

$$N_i^* = N_{i-2} F' z(x_e) h_{i-2} / 2 + N_{i-1} (G' y(y_e)) h_{i-1} / 2 + N_i h_i / 2 \quad (14c)$$

$$i = 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32 \quad l = i / 4$$

式中 $h_2 = h_6 = x_2 - x_1$, $h_{10} = h_{14} = x_3 - x_1$, $h_{18} = h_{22} = x_6 - x_5$, $h_{26} = h_{30} = x_7 - x_8$, $h_3 = h_{15} = y_4 - y_1$, $h_7 = h_{11} = y_3 - y_2$, $h_{19} = h_{31} = y_8 - y_5$, $h_{23} = h_{27} = y_7 - y_6$, $h_4 = h_{20} = z_5 - z_1$, $h_8 = h_{24} = z_6 - z_2$, $h_{12} = h_{28} = z_7 - z_3$, $h_{16} = h_{32} = z_8 - z_4$.

现在,待求函数 U 可用总体坐标系中节点的变量表示为

$$U = [N^*] \begin{Bmatrix} \{u^*\}_1 \\ \{u^*\}_2 \\ \vdots \\ \{u^*\}_8 \end{Bmatrix} \quad (15a)$$

式中

$$\{u^*\}_i = \begin{Bmatrix} U \\ U_x \\ U_y \\ U_z \end{Bmatrix}_i \quad i = 1, 2, \dots, 8 \quad (15b)$$

如果单元是等参的,(4)式给出的形状函数也必须进行修改,以便能够描述单元的几何形态.为此,对于点1,使用式(10),(11)和(12),对坐标 x 我们有

$$x_1 = h_2/2 \tag{16a}$$

$$x_7 = G, x(y)h_3/2 \tag{16b}$$

$$x_5 = H, x(z)h_4/2 \tag{16c}$$

将每一个节点的(16)式代入(5)式中,用坐标 X 取代待求函数 U ,就得到下面的形状函数对于节点的坐标

$$N_i^* = C_i(N_i) = N_i \quad i = 1, 5, 9, 13, 17, 21, 25, 29 \tag{17a}$$

对于节点的坐标导数项 $N_i^* = C_i(N_i) = N_i h_i/2$

单元的几何形状现在给定为

$$X = [N^*] \begin{Bmatrix} \{x\}_1 \\ \{x\}_2 \\ \vdots \\ \{x\}_8 \end{Bmatrix} \tag{18a}$$

式中

$$\{x\}_i = \begin{Bmatrix} X_i \\ 1 \\ G, x(y_i) \\ H, x(z_i) \end{Bmatrix} \quad i = 1, 2, \dots, 8 \tag{18b}$$

$$Y = [N^*] \begin{Bmatrix} \{y\}_1 \\ \{y\}_2 \\ \vdots \\ \{y\}_8 \end{Bmatrix} \tag{19a}$$

式中

$$\{y\}_i = \begin{Bmatrix} y_i \\ F, y(x_i) \\ 1 \\ H, y(z_i) \end{Bmatrix} \quad i = 1, 2, \dots, 8 \tag{19b}$$

$$Z = [N^*] \begin{Bmatrix} \{z\}_1 \\ \{z\}_2 \\ \vdots \\ \{z\}_8 \end{Bmatrix} \tag{20a}$$

式中

$$\{z\}_i = \begin{Bmatrix} z_i \\ F, z(x_i) \\ G, z(y_i) \\ 1 \end{Bmatrix} \quad i = 1, 2, \dots, 8 \tag{20b}$$

式中 $x_i, y_i, z_i, F'_x(x_i), G'_y(y_i), G'_z(z_i), H'_x(x_i)$ 和 $H'_y(y_i)$ 是单元每个节点上的规定值。沿一个单元的每条边界线上增加两点, $F_x(x), F_z(z), G_y(y), H_x(x)$ 和 $H_y(y)$ 可表示为一个三阶多项式, 对应的节点导数值就可求出。

3.2 讨论

本文提出了一个笛卡尔坐标系中三维曲六面体 Hermite 型等参元, 对于其它正交曲线坐标系, 这个结果基本上是适用的。

曲六面体的每个面的形状不能太畸异, 以免破坏局部坐标系 (ξ, η, ζ) 和总体坐标系 (X, Y, Z) 映射的一一对应性。以点 1, 4, 8, 5 构成的面为例(图 2), 直观上看, 该面本身不应有回曲出现, 也不能变得与 xoy (或 xoz) 面趋向一致, 否则就会出现在局部坐标系一点 (ξ, η, ζ) 映射到总体坐标系中单元的外面或有多个点 (X, Y, Z) 与其对应。在本文中高阶形状函数情况下, 一一对应映射条件是, 在映射区域的所有点处, 雅可比行列式

$$J = \frac{\partial(X, Y, Z)}{\partial(\xi, \eta, \zeta)}$$

的符号应保持不变^[4]。一般情况下, 根据求解域的几何特征选用适当正交坐标系, 剖分出来的曲六面体单元与该种坐标系中规则六面体单元是相近的, 一一对应关系是能够满足的, 对于几何形状复杂的求解域和比较奇特的单元要注意这一问题。

当与采用通常的八节点曲六面体等参元比较时, Hermite 型等参元给出了更高的精度, 但是在每个节点上, 由式(10), (11)和(12)给出的六个导数需要计算, 增加了额外输入。如果单元是规则六面体, 即单元的每一条边界线都平行于相应的坐标轴, 在每个节点上六个导数都为零, 额外的输入就不需要了, 因此, 在求解边界面形状复杂的空间时, 不规则六面体取在边界面附近, 而在空间内部尽量采用规则六面体, 这样做给数值计算带来方便; 当与采用通常的高阶曲六面体等参元比较时, 使用 Hermite 型等参元可以大大减少总的节点数。

由于节点变量的增加, 在流场分析中对定解条件的处理会方便些。

使用 Hermite 型等参元去分析位势流动, 当位势(或流)函数被采用时, 则位势(或流)函数和它对坐标的一阶导数将同时解出, 这对流场分析带来方便。在每个节点上, 导数的连续性被保持了。对于变分有限元法在每次迭代中, 如果在每一个单元内部的密度取为单元中心点上的密度, 并且视为常数^[6], 单元系数的计算会是相当快的, 在三维情况下, 总的计算时间将会极大地减少。

然而还需指出, 对于变域变分理论^[6], 使用 Hermite 型等参元去处理弱激波问题可能是一个适当途径, 但是, 位于激波上的节点的导数不连续性问题需要特殊处理。

文章写作过程中, 曾和范维澄教授, 王秀喜教授进行过有益讨论, 得到了他们的帮助, 在此表示衷心感谢。

参考文献

[1] Zienkiewicz, O. C. , The Finite Element Method in Engineering Science, 2nd ed. , McGraw—Hill, London, 1971, 129—153.

[2] Webster, W. D. , An Isoparametric Finite Element with Nodal Derivatives, *Journal of Applied Mechanics*, 48(1981) 64—68.

[3] 诸德超, 王寿梅, 结构分析中的有限元素法, 国防工业出版社, 1981. 156—185.

[4] Zienkiewicz, O. C. , The Finite Element Method, 3rd ed., McGraw—Hill, London, 1977, 178—210.

[5] 吕文朝, 陈月林, 申学宪, 任意迴转面叶栅正问题的有限元计算, 中国科学技术大学学报, 增刊 II, 15 1985, 249—253.

[6] 刘高联, 力学学报, 1981, 第5期, 421—429.

Coved Hexahedral Three—Dimensional Hermite' s

Isoparametric Element

Lü Wenchao

(Department of Engineering Thermophysics)

Abstract

A three—dimensional Hermite, s isoparametric element of coved hexahedron with eight nodes is presented in cartesian coordinate system. At each node, the desired function and its first partial derivatives with respect to the coordinates are stored. The shape functions in the local coordinates are given and then modified for use with the global coordinates in order to satisfy the requirements for the transformation of derivatives. The advantages are discussed using Hermite's isoparametric element in the flow field analysis.

Key words: Hermite' s isoparametric element, shape function, local coordinates, global coordinates.

在流场分析中, 经常遇到由曲面围成的六面体单元, 这种单元在笛卡尔坐标系中, 其形状函数和导数在局部坐标系中给出, 而在整体坐标系中, 其形状函数和导数需要通过坐标变换才能得到。本文提出了一种新的 Hermite 型等参数单元, 这种单元在局部坐标系中, 其形状函数和导数在节点处给出, 而在整体坐标系中, 其形状函数和导数通过坐标变换得到。本文讨论了这种单元在流场分析中的应用, 并给出了数值算例。

森林覆盖对大气边界层风速的影响

孙德军 尹协远

(近代力学系)

摘 要

研究地-气相互作用时,地面森林覆盖的影响是个重要因素. 研究森林内部及其上方湍流流动对研究地-气间的动量、热量和质量交换有着重要意义. 本文利用湍流模式计算了森林对大气边界层内 Ekman 风速螺旋,特别是近地面风速剖面的影响.

关键词: 大气边界层,森林,湍流模式

中图法分类号: O357.5

1. 引言

在地球表面1~2km之内的大气边界层是人类生产和生活的场所. 近年来环境科学受到国内外高度的重视,因为森林的大量砍伐是产生“温室效应”的重要原因,造成生态环境的恶化. 研究地-气相互作用,研究大气边界层气候不能不研究森林对气候的影响. 森林对大气的影晌是通过森林与大气之间的动量、热量和质量交换实现的,而这些输运过程又是同森林内部及其上方的湍流活动紧密相关的.

大气边界层内的风速变化是由著名的 Ekman 风速螺旋表示的. Blackadar, Estoque^[1]等人曾用混合长模式给出了大气边界层的数值解,地表状况是用不同的粗糙度长度表示的,因此看不出地面附近风速状况的细节. Yamada^[2]用高阶模式计算过森林覆盖、无森林覆盖及部分覆盖条件下大气边界风速、湍流动能及温度等的垂直分布和昼夜变化,表明森林对气象活动有重要的影响.

本文采用了一种简单的“双层模型”,其做法是在森林内部及其上方2-3倍森林高度内给出适当的混合长分布,然后与上层混合长模型续接起来,计算了大气边界层内的风速变化. 模型

虽然简单,却既能较好地反映出森林对风速螺旋的影响,又能反映森林附近风速剖面的细节。

2 数学模型及数值方法

在 Boussinesq 近似下,大气边界层内平均运动和 Raynolds 应力的控制方程组可写成^[3]

$$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0 \tag{6}$$

$$\frac{\partial U_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (U_k U_i + \overline{u'_k u'_i}) + \varepsilon_{ijk} f_k U_j \tag{7}$$

$$= - \frac{1}{\langle \rho \rangle} \frac{\partial p}{\partial x_i} + [1 - \beta(\theta_e - \langle \theta_e \rangle)] g_i \tag{8}$$

$$+ \nu \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_i^2} = \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \overline{u'_i u'_i}}{\partial x_i^2} \tag{9}$$

及

$$\frac{\partial u_i u_j}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (U_k u_i u_j + \overline{u'_k u'_i u'_j}) - \nu \frac{\partial}{\partial x_k} u_i u_j + \frac{1}{\langle \rho \rangle} \frac{\partial}{\partial x_j} (\overline{p u_i}) \tag{10}$$

$$+ \frac{1}{\langle \rho \rangle} \frac{\partial}{\partial x_i} (\overline{p u_j}) + f_k (\varepsilon_{jik} \overline{u'_k u'_j} + \varepsilon_{ijk} \overline{u'_i u'_j}) \tag{11}$$

$$= - \overline{u_i u_i} \frac{\partial U_j}{\partial x_k} - \overline{u_i u_j} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} - \beta(g_j \overline{u_i \theta_e} + g_i \overline{u_j \theta_e}) + \frac{p}{\langle \rho \rangle} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \tag{12}$$

$$- 2\nu \frac{\partial u_0}{\partial x_i} \frac{\partial u_j}{\partial x_k} + \left[U_j \frac{\partial p}{\partial x_i} + U_i \frac{\partial p}{\partial x_j} \right] \tag{13}$$

以上方程是对一般条件下,或称在裸地条件下的大气边界层写出的. 要考虑到植被的影响,上述方程必须改写. 通常的做法是把植被看成是一个吸收平均动量的“汇”,进行热交换的“热源(汇)”和水蒸汽蒸腾,CO₂释放或吸收的“源”,在相应的控制方程中增加“源项”. 以动量方程为例,需增加一个阻力项

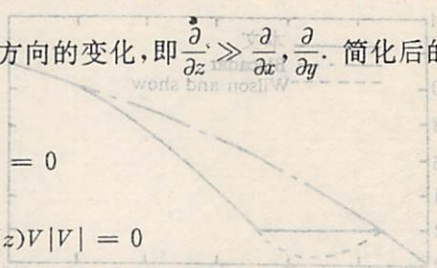
$$D_f = C_d A(z) U_i |U_i| \tag{14}$$

其中 C_d 阻力系数, A(z) 是叶面积分布(单位体积内的叶面积, [m⁻¹])

若假设在定常,中性条件下,即 $\frac{\partial}{\partial t} = 0$, 忽略温度的影响,并假设垂直方向平均速度为零

U_z = 0, 物理量在垂直方向上的变化梯度远大于水平方向的变化,即 $\frac{\partial}{\partial z} \gg \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}$. 简化后的控制方程为

$$\frac{d \overline{uw}}{dz} + fV + C_d A(z) U |U| = 0 \tag{15}$$

$$\frac{d \overline{vw}}{dz} + f(U - G) + C_d A(z) V |V| = 0$$


其中 f 为科氏力参数,在北半球中等纬度取为 f = 10⁻⁴/s. U 和 V 分别为水平风速的两个分量. 若 U₀ 和 V₀ 是地转分量,可这样选取 x 方向,使得在上边界处 U₀ = G, V₀ = 0, 并取 G = 10^m/s. (5) 式共有 4 个未知量 $\overline{uw}, \overline{vw}$, 和 U, V, 方程是不封闭的.

方程的封闭问题即湍流模式理论目前从低阶到高阶已发展了多种模式,如 PradtI 的混合长模式, k - ε 模式(双方程模式),应力方程模式和周培源先生十七方程模式等等. 本文作为研究森林对气候影响模型的第一步,仅想初步定性地了解,所以选取了一个最简单但是工程上最通用的模式——混合长模式. 它的结果还可作为将来进一步选用高阶模式计算时,选取初始

迭代值的参考

(1)混合长的选取

混合长模式是根据 Boussinesq(1877)提出的涡粘性假设得到. 根据涡粘性假设

-u_i u_j = v_t (\partial U_i / \partial x_j + \partial U_j / \partial x_i) - 2/3 k \delta_{ij}

所以,

uv = -v_t dU/dz
vw = -v_t dV/dz

根据 Prandtl 混合长理论,有

l_m = l_m^* [(dU/dz)^2 + (dV/dz)^2]^{1/2}

其中 l_m 为混合长. 经验表明,用混合长理论关键在于混合长的选取是否得当. 但这只能通过对流动的实际情况的了解和实验数据的积累. l_m 通常是一个经验公式. 例如对于湍流平板边界层有 l_m = kz, z 是离开平板的垂直高度. 对于中性大气边界层,文献[3]采用了这样的经验公式:

l_m = k(z + z_0) / (1 + k(z + z_0) / lambda)

其中

lambda = (27G * 10^-5) / f

z_0 是表面粗糙度. 上式表明在近地面时 l_m 近似为 kz, 在上层 l_m 不随高度增加.

若要考虑森林的影响,我们对混合长公式采用两层模式:在下层(0 <= z <= 2h),

l_m = kz 0 <= z <= 0.25h

l_m = const 0.25h <= z <= h

l_m = a + be^{-z/lambda} h <= z <= 2h

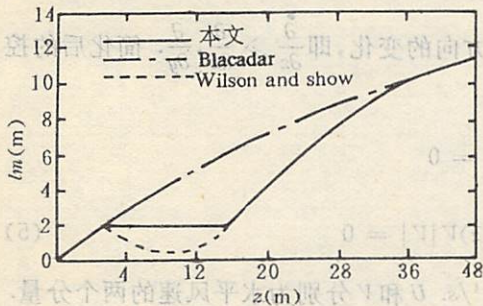


图1 混合长分布图

边界高度 H = 1220m, 拟合曲线参数为 a = 33.39, b = -42.21. 近地面 l_m 的分布见图1, 图中实线是本文采用的 l_m 分布, 点划线是由(9)计算的, 虚线是文[4]给出的经验公式. 计算表明在森林内部用文[4]的经验公式, 和用常值混合长, 对结果影响不大.

(2)边界条件

控制方程组为(5)、(7)、(8)、(9)和(10),边界条件

上边界 (z = 1220m) U = G, V = 0

下边界 (z = 0) U = 0, V = 0

(11)

(3)数值方法

由于速度、湍流应力等在近地面变化较剧烈,我们采用了非等距网格,使的从下到上由密而疏,保证下层有足够分辨率,上层又有足够精度. 本文采用坐标变换

z = a(ξ - 1) (1 ≤ ξ ≤ 11)

z = aξ² + bξ + c (11 ≤ ξ ≤ 51) (12)

在 ξ = 11 处保证一阶导数连续. 其中 a = 0.7, b = -13.4, c = 82.7, 在 ξ 坐标下取等距网格, 步长 Δξ = 1.

变换后的方程, (5)式变成形式为

a(ξ) d/dξ (a(ξ) Γ φ(ξ) dφ/dξ) + S_p = 0 (13)

其中 φ = (U, V), S_p 为源项. 仿照帕坦卡[7]办法, 方程(13)的差分形式为

1/Δξ² [Γ_{j+1/2}(φ_{j+1} - φ_j) - Γ_{j-1/2}(φ_j - φ_{j-1})] + S_c + S_p φ = 0 (14)

采用欠松弛迭代的办法直至得到收敛解.

3 结果与讨论

作为算例, 本文采用了云杉林, 它是20多米的高大乔木, 它的叶面积密度分布如图2所示[6]. 图3是计算所得的 Ekman 螺旋线. 从图中可以看出, 由于森林的存在, 减缓了地面附近

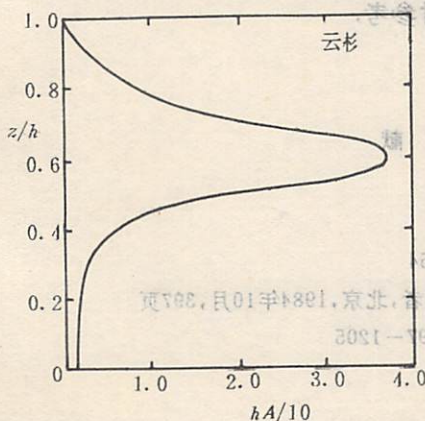


图2 叶面积密度分布

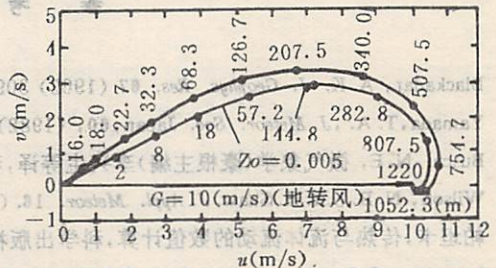


图3 Ekman螺旋(速度矢量)曲线

的风速, 为了比较, 图中还给出了裸地条件下的计算结果. 在图中的算例中, 裸地条件下, 2m 高处的风速大小相当于森林条件下20m左右高处的风速. 当然这是假设100%森林覆盖率的 条件得到的. 如果不是100%复盖, 而是部分复盖, 可在阻力项中增加一个比例系数(1-η), η= 0, 为全覆盖, η=1, 为裸地. 这样, 我们还可予估出森林复盖率的影响. 森林使风速减少这是人

所共知的常识. 但通过本计算, 可大致予估出森林对风速影响的程度.

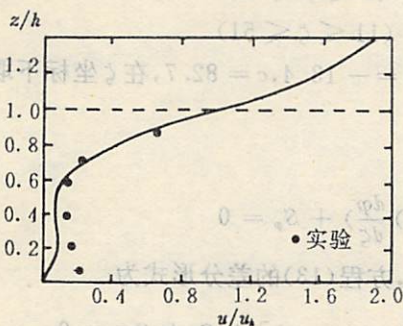


图4 森林内部风速剖面

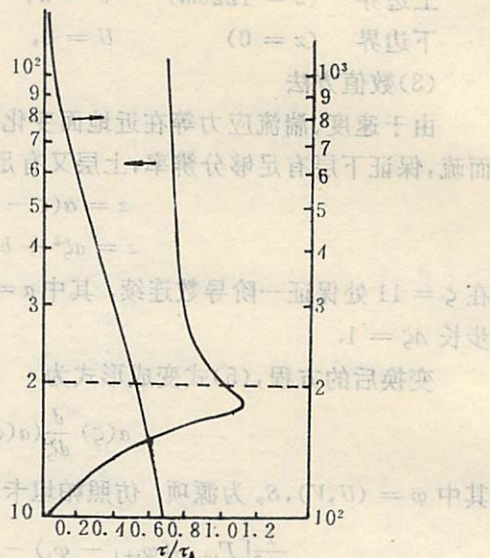


图5 湍流应力分布

图4是近地面风速剖面, \bullet 是实验值, 从图中可见, 计算结果在森林上部与实验符合很好, 下部差别较大. 特别是下部实验值出现一个二次极值. 由于我们选用的低阶涡粘性模式, 是不可能算出风速极值的. 这是模式本身固有的缺点. 图5是湍流应力的分布, 在森林上部湍流应力有最大值, 深入森林内部, 湍流应力迅速减小; 对照图4表明, 在风速有大的剪切梯度的地方, 湍流应力也大. 在森林上方湍流应力缓慢地减小. 直至大气边界层外缘, 那里湍流应力为零.

总之选择混合长的两层的经验公式, 计算了森林对 Ekman 风速螺旋的影响和森林内部风速分布. 可以定性地作为环境评价和高阶模式计算时参考.

参 考 文 献

- [1] Blackadar, A. K. *J. Geophys. Res.* 67 (1962) 309—3102
- [2] Yamada, T. A., *J. Meteor. Soc. Japan*, 60, (1982) 439—454
- [3] Busch, N. E, 微气象学(豪根主编)李兴生等译, 科学出版社, 北京, 1984年10月, 397页
- [4] Wilson, N. R. & R. H. Shaw. *J. Appl. Meteor.* 16. (1977) 1197—1205
- [5] 帕坦卡, 传热与流体流动的数值计算, 科学出版社, 1984
- [6] Landsberg, J. J. et al., *J. Appl. Ecol.* 8, (1971) 729—741
- [7] 尹协远, J. D. Lin *气象学报* vol. 46 NO. 2. (1988), 194—201 (1988)
- [8] Hanzalic, K & E. Lander *JRM* V. 52 (1972), 609—638

S. 61, 12, JoV
1991. nu1

科学学大木姓学样国中

1991年12月

The Effect of Forest Canopies on Atmospheric Boundary layer Velocity

森林覆盖对大气边界层风速的影响

Sun Dejun Yin Xieyuan

(Department of Modern Mechanics)

(系部研研研工)

Abstract

要 摘

While investigating the imteractions between atmosphere and land surface, the effect of plant canopies, e. g. forest, is considered to be an important factor. The turbulence in and above a forest is of substantial importanee to the exchange processes among mass, momentum and heat. This paper proposes a two-layer model of mixed length and calculates the Enman spiral and velocity profile near surface.

森林覆盖对大气边界层风速的影响
Sun Dejun Yin Xieyuan

Key words: atmospheric boundary layez, forest, turbulence model

1991

森林覆盖对大气边界层风速的影响，主要研究森林冠层对大气边界层风速的影响。本文提出一个混合层模型，并计算了Enman螺旋和近地面风速剖面。研究表明，森林冠层对大气边界层风速的影响是不可忽视的。本文提出的模型可以用于计算森林冠层对大气边界层风速的影响。本文的研究结果表明，森林冠层对大气边界层风速的影响是显著的。本文的研究结果可以为森林冠层对大气边界层风速的影响提供理论依据。本文的研究结果可以为森林冠层对大气边界层风速的影响提供理论依据。本文的研究结果可以为森林冠层对大气边界层风速的影响提供理论依据。

关键词

森林覆盖对大气边界层风速的影响

关键词

森林覆盖对大气边界层风速的影响，主要研究森林冠层对大气边界层风速的影响。本文提出一个混合层模型，并计算了Enman螺旋和近地面风速剖面。研究表明，森林冠层对大气边界层风速的影响是不可忽视的。本文提出的模型可以用于计算森林冠层对大气边界层风速的影响。本文的研究结果表明，森林冠层对大气边界层风速的影响是显著的。本文的研究结果可以为森林冠层对大气边界层风速的影响提供理论依据。本文的研究结果可以为森林冠层对大气边界层风速的影响提供理论依据。本文的研究结果可以为森林冠层对大气边界层风速的影响提供理论依据。

木材燃烧火焰传播的实验研究

王海晖 王清安 黄 强

(工程热物理系)

摘 要

借助于实验的方法,对木条燃烧火焰的传播进行了研究,获得若干有益的结论。在大量实验的基础上,总结出火焰传播速度随空间方位、几何尺寸及环境温度变化的经验公式。

关键词: 火焰传播速度,方位角,几何尺寸及环境温度。

中图法分类号: TK121

1 引言

森林火灾和城市建筑火灾是人类面临的两大主要火灾。在这些火灾中,木材作为一种主要可燃物,对火灾的发生及发展具有重要的影响。其火焰传播的规律,往往决定了局部火场的发展方向,并左右着火场的燃烧状况。

通过对木材燃烧火焰的初步探讨,发现木材燃烧火焰的传播受若干因素制约。这些因素包括树种、含水率、木纹方向、几何尺寸、空间方位、环境温度等,它们各自以不同的方式改变着燃烧火焰的传播情况^[1]。本文首先研究空间方位对火焰传播的影响,然后对其它因素的影响也分别进行了分析和讨论,最后对大量的实验结果进行总结,得出火焰传播的经验公式。

为研究问题方便,避免不必要因素的干扰,本文仍采用木条为实验对象。

2 实验装置

实验装置见图1,主要由下述几部分组成。

(1) 加热系统

两块加热板对称布置于试件两侧,加热板由薄钢板、石棉纸及电炉盘(1500W)组成。通过

自耦式调压器调节电炉电压以实现所需的温度场。加热板间工作区的温度最高可达 300°C ，其均匀性误差及稳定性误差均不超过 $\pm 6^{\circ}\text{C}$ 。

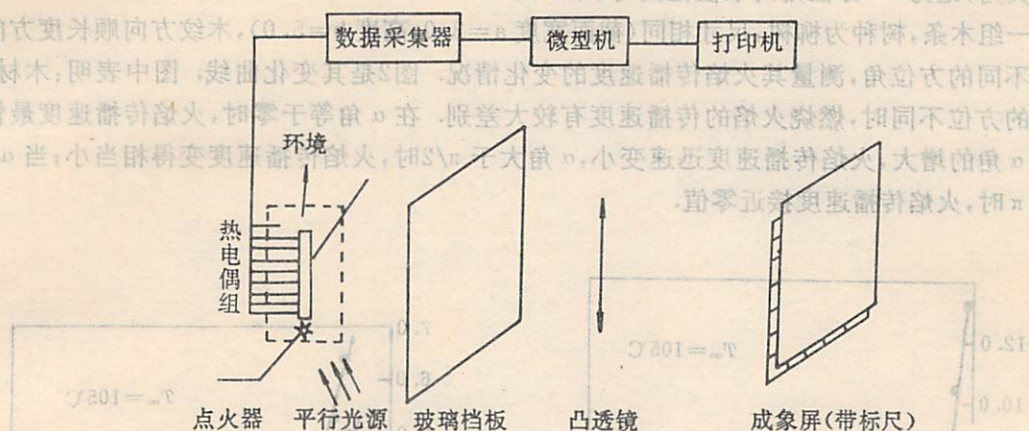


图1 实验装置示意图

(2) 测温系统

由一组镍铬-镍硅热电偶、HG808型微型机中速数据采集器及微机终端组成的程控测温系统，能对试件、试件周围气体及环境的温度同时实施测量，其测量误差不超过 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 观察装置

由透镜和成像屏构成的成像装置，用来观察木材表面的燃烧状况，粗测火焰的变化情况。

(4) 点火器

将800W电炉丝中的一段曲成直径10.5mm的圆环来模拟点状火源，由TGDC-2/0.5型调压器调节其功率。

(5) 实验试件

实验用的木材试样由MQ441.5C型木工联合机床制作。有时为撇开含水率对其燃烧性能的影响，试样在使用前经202-1型干燥箱烘干。木材质量的变化由TG328B型电光分析天平检测。

3 结果与讨论

3.1 火焰传播速度

木材某处着火后，燃烧的火焰将向未燃部分传播。定义火焰前锋(温度为 750°C 处)在木材未燃部分的蔓延速度为其火焰传播速度，用 s_f 来表示。火焰传播速度不但是表征传播情况的关键指标；同时还是衡量木材燃烧状况的重要参数。(文献[2])。

一般地，火焰在未燃段上的传播速度将随着时间的变化而变化。对于不同燃烧条件下的木材来说，火焰传播速度有的渐渐变快，有的渐渐变慢，有的则出现一会儿快、一会儿慢的波动^[3]。为讨论问题方便，下面所采用的火焰传播速度都是对火焰传播接近稳定时速度值的平均，记为 \bar{s}_f 。

3.2 空间方位对传播速度的影响

木材在空间的方位可以由方位角来衡量. 方位角指的是火焰传播方向与竖直向上方向之间的夹角, 记为 α . 方位角的取值范围可以从 0 到 π .

一组木条, 树种为柳树, 尺寸相同 (截面宽度 $a=3.0$, 高度 $b=5.0$), 木纹方向顺长度方向, 设置不同的方位角, 测量其火焰传播速度的变化情况. 图 2 是其变化曲线. 图中表明: 木材在空间的方位不同时, 燃烧火焰的传播速度有较大差别. 在 α 角等于零时, 火焰传播速度最快; 随着 α 角的增大, 火焰传播速度迅速变小, α 角大于 $\pi/2$ 时, 火焰传播速度变得相当小; 当 α 角等于 π 时, 火焰传播速度接近零值.

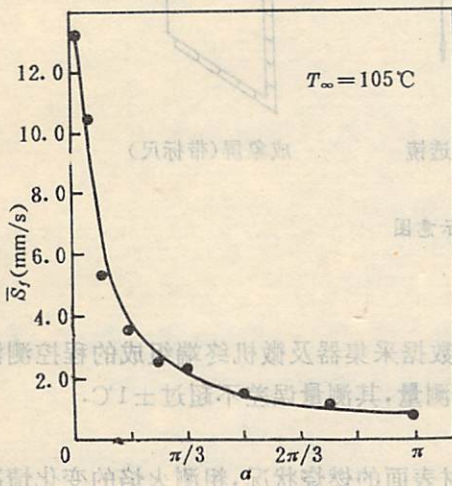


图 2 火焰传播速度随方位角变化曲线

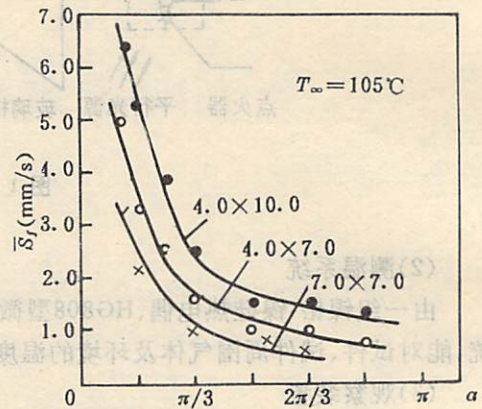


图 3 不同截面尺寸木条火焰传播速度随方位角变化曲线

改变木条的几何尺寸, 同样对不同的方位角进行实验. 实验表明, 尽管对应方位角下火焰传播速度发生变化, 但火焰传播速度随方位角的变化趋势完全一致 (见图 3). 在不同的环境温度下进行实验, 发现火焰传播速度随方位角的变化规律相同 (见图 4).

由实验中拍摄的照片可见: 木条方位角改变时, 火焰的分布跟着变化. 木条竖置下端点火时, 火焰总是包围着未燃区; 木条倾斜, 火焰离开了未燃段; 当木条倒挂时, 火焰则完全背离了未燃段. 我们知道木材燃烧的火焰取决于其自身挥发份的产生情况^[1], 木条未燃部分某微段产生挥发份所需热量主要来自其附近的火焰. 木条竖置, 木条能最大限度地获取热量, 未燃段能很快地升温并产生挥发份, 因而火焰能迅速传上去; 随着木条的倾斜, 木条从火焰区中获得的热量逐渐减少, 火焰传播速度相应变小; 当木条倒挂时, 未燃段很难从火焰区获取热量, 产生挥发份所需热量仅仅依靠木条传过来的极有限部分, 因而此时火焰难以传播, 传播速度很小.

3.3 其它因素的作用

这里仅讨论几何尺寸、环境温度对火焰传播速度的作用. 为与实际问题更接近, 实验试样均采用木纹方向顺长度方向的木条.

部分条件保持不变, 改变截面的宽度 a (高度 $b=7.0$), 在不同的方位角下实验, 图 5 是实验得出的曲线组. 图中表明: 随着截面宽度的增大, 火焰传播速度不断减小; 并且当方位角较小

时,这种规律越明显。随着环境温度的升高,火焰传播速度也相应增大,并表现出随方位角变化的规律。

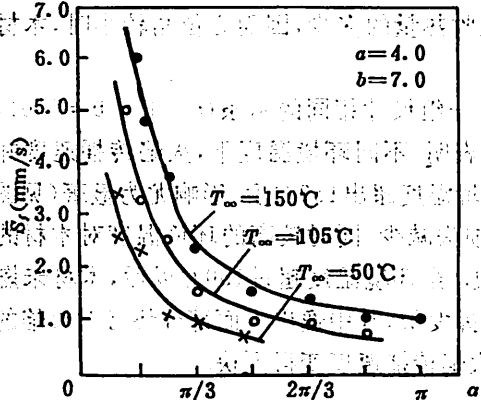


图4 不同环境温度下火焰传播速度随方位角变化曲线。

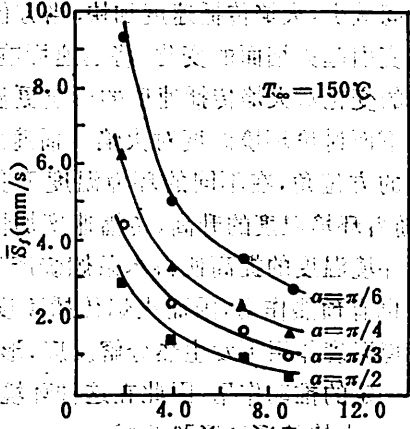


图5 火焰传播速度随截面宽度变化曲线

变化截面的高度 $b(a=4.0)$, 得到图6中曲线组。可以看出,随着截面高度的增大,火焰传播速度也相应增大。同样,在方位角较小时,这种现象更加显著。

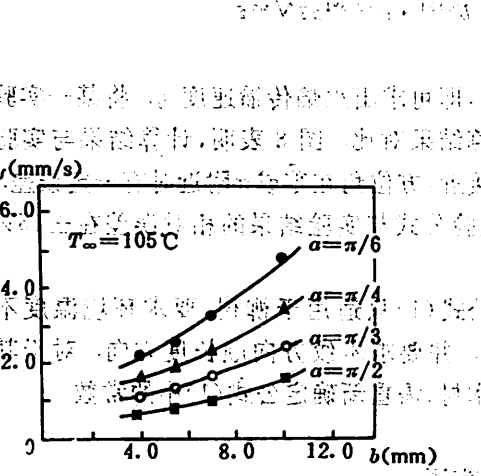


图6 火焰传播速度随截面高度变化曲线

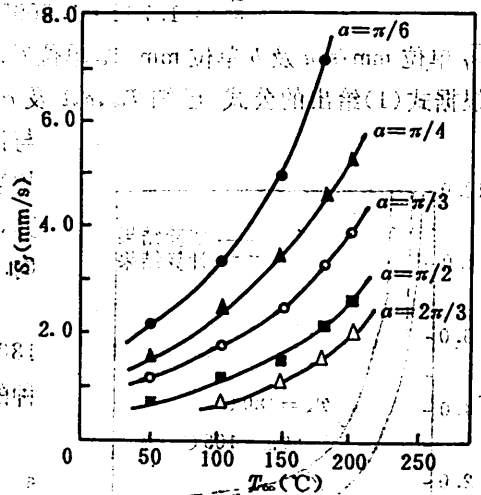


图7 火焰传播速度随环境温度变化曲线。

上述实验表明:截面宽度增大,传播速度相应变小;而截面高度增大,传播速度却有所增大。宽度 a 增大时,侧边火焰面没有改变,截面上端火焰面发生变化;高度 b 增大,侧边火焰面被拉长,上端火焰面也出现伸长。对于木材的自维持燃烧来说,宽度 a 增大,燃烧区中木材从火焰区中获得的热量没有多大增加,而随着尺寸的增大,热容量增大了,同时,由于与外界接触面的增大,热损失也增加了,因而表现出燃烧强度减弱,火焰引发下一个未燃段着火所用的时

间相应变长,火焰传播速度相对变慢.高度 b 增大时,尽管此时的热容量及热损失也增大了,但由于木材可以从侧面火焰面获取较多的热量,燃烧强度明显增强,未燃段获得热量着火所用的时间减少,火焰传播速度加快.当方位角比较小时,燃烧区火焰面对未燃段的影响更直接,尺寸改变引起火焰面的变化,将迅速影响未燃段吸收热量的多少,因而方位角较小时,木材截面尺寸的变化对火焰传播速度的影响更显著.

下面讨论环境温度对火焰传播速度的影响.一组尺寸相同的木条($a=4.0, b=7.0$),固定一定的方位角,在不同的环境温度下实验.实验表明,不同环境温度下,火焰传播速度并不相同;随着环境温度的升高,传播速度加快;并当环境温度超出 150°C 后,影响尤为显著(见图7).

环境温度的提高使得木条燃烧产生热量的损失减少,同时较高的环境温度对木材的未燃部分也有预热作用,因而火焰传播速度相应加快.当环境温度超过 150°C 以后,木材未燃部分在环境温度作用下发生热分解反应,形成可燃性挥发份,其中逸出表面部分势必对火焰的传播具有一定的推动作用,因此在这种环境温度下,火焰传播速度变得更快.

3.4 火焰传播的经验公式

通过对实验曲线整直,就可以找到火焰传播速度与方位角、几何尺寸及环境温度间变化的关系式^[4].实验结果表明, $\lg \bar{s}_f$ 与 $\sqrt{\sin \frac{\alpha}{2}}$ 间呈线性变化关系,当截面尺寸 a 或 b 变化或环境温度 T_{∞} 变化时,这种规律均不变; $\lg \bar{s}_f$ 与 $a^{\frac{1}{3}}$ 呈线性变化关系,并且 $\lg \bar{s}_f$ 与 $\lg b$ 呈线性变化关系;另外, $\lg \bar{s}_f$ 与 $T_{\infty}/50$ 也呈线性变化关系.可以定出

$$\bar{s}_f = 1.732 \cdot 1.009^{T_{\infty}} \cdot b^{0.894} \cdot e^{-2.381 a^{\frac{1}{3}}} \sqrt{\sin \frac{\alpha}{2}} \quad (1)$$

式中 \bar{s}_f 单位 mm/s , a 及 b 单位 mm , T_{∞} 单位 $^{\circ}\text{C}$.

根据式(1)给出的公式,已知 T_{∞}, a, b 及 α 值,即可求出火焰传播速度 \bar{s}_f .将某一实验结果与计算结果对比.图8表明,计算结果与实验结果相当接近,方位角在零或 π 附近时有一定误差.经估算,经验公式与实验结果的相对误差在 $\pm 15\%$ 范围内.

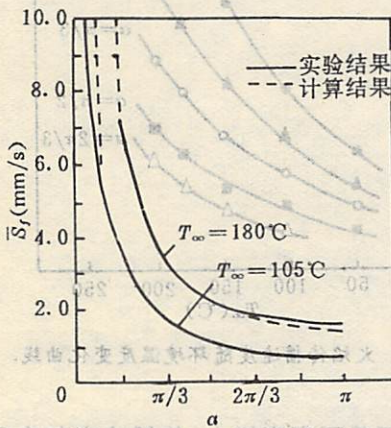


图8 实验结果与经验计算结果对比

公式(1)只适用于柳树,要求环境温度不超过 180°C .并要求木纹方向顺长度方向.对于其它树种木材,需重新确定公式(1)中的常数.

4 结束语

在影响木材燃烧火焰传播的诸多因素中,以空间方位对火焰传播的影响最大.随着方位角的不断增大,火焰传播速度急剧下降.零方位角时,传播速度可以很大; π 方位角时,传播速度却变得很小.木材的几何尺寸及周围的环境温度对火焰的传播也有显著影响.当木材的截面宽度减小或高度增大时,火焰传播速度将相应增大.随着环境温度的提高,传播速度也出现增大趋势.

火焰传播速度随方位角、几何尺寸及环境温度变化的关系式可写成

$$v = c_1 \sin^m \theta + c_2 \frac{L}{D} + c_3 \frac{L}{D} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{L}{D}}} + c_4 \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{L}{D}}} + c_5 \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{L}{D}}} + c_6 \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{L}{D}}}$$

其中 c_1, c_2, m, n 及 r 和 k 均为待定常数。

对于不同树种的木材来说,只要定出关系式中的待定常数,即可方便确定某状态下木材燃烧火焰传播的速度值。

欲寻求更完善的经验公式,还需要考虑其它因素的影响,在更大的范围内实验。

参 考 文 献

[1] 王海晖、王清安,木材燃烧特性探讨,全国燃烧学学术会议文集,北京,1989,6-16.
 [2] 王海晖、王清安等,消防科技,第一期(1990),13-17.
 [3] 王海晖、王清安,木材燃烧的火焰及其传播,第三届全国高校工程热物理学术会议论文集,西安交通大学出版社,西安,1990,421-424.
 [4] 肖明耀,实验误差估计与数据处理,科学出版社,北京,1980,53-57.

摘 要

Experimental Study on Flame Spread Over Wood

研究了火焰,并分析了火焰传播速度与方位角、几何尺寸及环境温度的关系。

关键词: 木材 Wang Haihui 王清安 Wang Qing'an 王海晖 Huang Qiang 王海晖等
 西安交通大学工程热物理系,西安,710048; 王海晖,西安交通大学工程热物理系,西安,710048
 (Department of Engineering Thermophysics)

Abstract: The flame spread over wood was studied. The relationship between flame spreading speed and orientation, geometric size and surrounding temperature was analyzed.

By the experimental method, the combustion flame spread on wooden beams had been studied, and some useful conclusions are obtained. On the basis of these, an experimental formula is proposed for the flame spreading speed with orientation, geometric size and surrounding temperature.

Key words: flame spreading speed; orientation; geometric size and surrounding temperature.

王海晖 1

王海晖 1

王海晖 1, 王海晖 1, 王海晖 1, 王海晖 1, 王海晖 1, 王海晖 1, 王海晖 1, 王海晖 1, 王海晖 1, 王海晖 1

高效液相色谱法测定血清中茶碱和速尿

屈建 宋宰红

(安徽省立医院)

林长山 张孝松

摘要

本文研究了反相高效液相色谱法分离和测定茶碱和速尿的诸条件,提出了液相色谱法测定和萃取血清中茶碱和速尿的新方法;该法简单、灵敏、精确。线性范围:茶碱为1—70 $\mu\text{g/ml}$,速尿为0.5—100 $\mu\text{g/ml}$;血清中茶碱和速尿浓度的日内与日间变异不大于5.5%。

关键词: 茶碱和速尿的测定;高效液相色谱;血清分析

中图分类号: 0657.72

临床上呋喃苯胺酸(速尿)与氨茶碱常同服,以治疗支气管哮喘并患肺水肿的病人。速尿可影响血清中茶碱的浓度。高效液相色谱法曾用于血清中茶碱或速尿的测定,但未见同时测定二者的报道。为探讨速尿对血清中茶碱浓度的影响和此二药在体内的相互关系,既要求有一准确、简单、快速而灵敏的同时测定茶碱和速尿的方法,又要求有一从血清中同时萃取茶碱和速尿的方法。本文研究了异丙醇-氯仿同时萃取血清中茶碱和速尿及反相高效液相色谱法同时测定二者的各种条件。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LC-6A型高效液相色谱仪,SPD-6AV型紫外-可见分光光度检测器,CLC-ODS色谱柱(15cm \times 6.0mm内径,粒径10 μm),C-R6A型积分仪(均为日本岛津公司产品)。

茶碱(美国 SIGMA 公司);咖啡因(生化试剂,上海试剂二厂);速尿(注射液,20mg/2ml,天津市和平制药厂);分别配制成1000 μ g/ml的甲醇液液,再经50%甲醇水溶液稀释成浓度100 μ g/ml之工作溶液;甲醇(加 KOH,AgNO₃回流1小时后蒸馏);二次蒸馏水.所用其它试剂均为分析纯级.流动相为含0.02M Li₂SO₄之甲醇-水溶液(35:65,v/v).使用前用超声振荡排气.

1.2 实验步骤

吸取经0.45 μ m孔径之滤膜过滤过的含茶碱、速尿和咖啡因(内标)的试样溶液10 μ m,注入色谱柱,用上述流动相,以流速为0.5ml/min淋洗.淋出液中的各组分,借分光光度检测器于254nm处检测.积分仪之灵敏度置于衰减3处.试样中茶碱和速尿的量,以咖啡因为内标用峰面积来测定.

2 结果与讨论

2.1 流动相中甲醇浓度的影响

于 CLC-ODS 柱上,用甲醇-水做流动相,改变其比例,观察茶碱、速尿和咖啡因的分离效果.甲醇浓度在15-50%范围内,茶碱与咖啡因可达到完全分离的程度,但速尿与咖啡因未能完全分离.甲醇浓度高于此范围,此三组的峰几乎重叠,且与流动相之前沿峰相重(见图1).

2.2 流动相中乙酸缓冲剂的影响

虽然,文献中曾报道使用含乙酸缓冲液的甲醇-水作流动相来分离茶碱和咖啡因(内标),但作者发现乙酸盐对速尿的分离无益处,改变其浓度(0.01-0.1M)及其pH值(4.0-6.0),作用亦不大,与单独使用甲醇-水体系相差无几.

2.3 流动相中 Li₂SO₄浓度的影响

为增加各组分的疏水性,增加它们在柱上的保留,以改善它们的分离度,于甲醇-水(35:65,V/V)溶液中加入不同浓度的 Li₂SO₄作流动相,研究了此盐对各组分保留的影响(见图2).

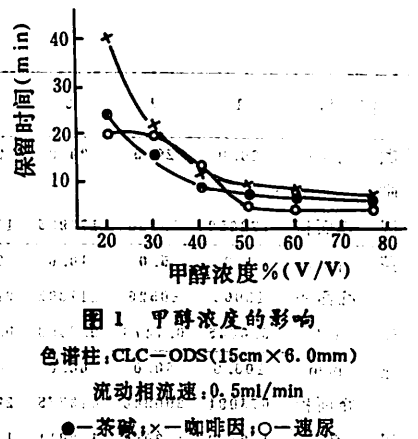


图1 甲醇浓度的影响
 色谱柱:CLC-ODS(15cm×6.0mm)
 流动相流速:0.5ml/min
 ●—茶碱,×—咖啡因,○—速尿

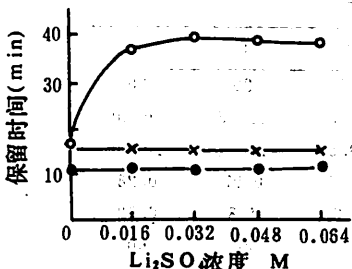


图2 流动相中的 Li₂SO₄浓度的影响
 流动相:35%甲醇-65%水
 其它条件同图1

当流动相中 Li₂SO₄浓度增加时,茶碱和咖啡因的保留变化不大,但大大延长速尿的保留时间.这种现象可解释为:茶碱和咖啡因的化学结构极相似,均为黄嘌呤三甲基取代物,亲水性强;而速尿则具苯胺酸的结构,其极性比前二者都小.流动相中加入 Li₂SO₄起盐析作用,增加速尿的保留,而对极性较强的茶碱和咖啡因则否. Li₂SO₄浓度于0.016-0.064M范围,速尿的保留时间达到恒定,且与咖啡因完全分离开.

2.4 色谱图与响应因子

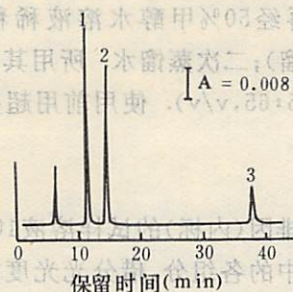


图3 色谱分离固色谱柱:CLC-ODS

流动相:含0.02M Li_2SO_4 -甲醇-水溶液(35:65,v/v)流速:0.5ml/min,进样量:10 μl

试样溶液:茶碱、速尿和咖啡因(内标)各10ppm;

检测波长:254nm. 1 茶碱;2 咖啡因;3 速尿

图3是含茶碱、速尿和咖啡因之标准溶液按上述实验步骤所得的色谱分离图,其保留时间分别是10.8、37.6和14.2min.

用咖啡因作内标,以不同比例的茶碱与速尿的混合标准溶液,进行了二者响应因子(f')的测定,其结果列于表1.以此二组分之保留处的信噪比(以峰高计)为2:1时,此方法的检出限为0.1ng茶碱和0.5ng速尿.

2.5 回收试验

取正常人血清0.5ml,加入不同比例的茶碱与速尿(并加入咖啡因作内标),混匀,加入0.25ml

0.25M HCL 酸化,用50%异丙醇-氯仿萃取(15ml \times 3).收集有机相,用氮气流吹干.残渣溶于5ml 50%甲醇水溶液中.依上述实验步骤进行色谱测定.所得结果列于表2.在所试验的浓度范围内,茶碱的加收率在99.5—129%范围,速尿在95.8—104%之间.

表1 响应因子

溶液	1	2	3	4	5	6	7	8	9	\bar{X}	SD	CV%	
咖啡	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0				
因	峰面积	173650	18100	173935	176236	184410	176543	183910	179786	175720			
茶	ppm	1.0	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0			
碱	峰面积	13066	60526	117392	218548	341121	444419	575407	666871	767029			
	f'	0.6645	0.7476	0.7408	0.8064	0.8109	0.7945	0.7990	0.8088	0.8018	0.77490	0.0490	6.3
速	ppm	100.0	80.0	60.0	40.0	20.0	10.0	5.0	1.0	0.5			
尿	峰面积	674091	600546	413775	292103	166649	77226	40426	7714	3383			
	f'	1.2880	1.2056	1.2611	1.2067	1.1066	1.1430	1.1373	1.1953	1.2987	1.20140	0.0693	5.8

* 响应因子 $f' = \frac{\text{组分峰面积}}{\text{内标量/内标峰面积}}$

表2 血清茶碱及速尿回收试验结果

	1	2	3	4	5	6
加入茶碱量($\mu\text{g/ml}$)	1	2.5	5	10	20	30
回收量($\mu\text{g/ml}$)	1.29	2.52	5.00	9.95	20.03	30.60
回收率%	129.0	100.8	100.0	99.5	100.1	102.0
SD	0.07	0.07	0.30	0.42	0.97	0.28
CV%	5.3	2.8	6.0	4.2	4.8	0.92
加入速尿量($\mu\text{g/ml}$)	0.5	5	10	20	40	60
回收量($\mu\text{g/ml}$)	0.52	5.02	9.83	19.38	38.3	59.85
回收率%	104.0	100.4	98.3	96.9	95.8	99.8
SD	0.03	0.06	0.08	0.86	0.09	0.27
CV%	5.8	1.2	0.8	4.4	0.23	0.45

依此方法进行了日内和日间的回收试验,二者的日内和日间之变异系数均不大于5.5%.

从血清中同时提取茶碱和速尿,借反相高效液相色谱法,用含Li₂SO₄之甲醇—水作流动相分离并同时测定.此方法可用于临床分析.

Determination of theophylline and furosemide in serum by High-performance liquid chromatography

参 考 文 献

[1] Grambau G R, Colon P F, Johnson, C E Weg J G, *Am. Rev. Respir. Dis.*, 117(1978), 66.

[2] Toback J W, Gilman M E, *Pediatrics*, 71(1983), 140.

[3] Adams R F, Vandemark F L, Schmidt G J, *Clin. Chem.*, 22(1976), 1903.

[4] Evenson M A, Warren B L, 22(1976), 851.

[5] Kabra P M Marton L J, *Clin. Chem.*, 28(1982), 687.

[6] Ou C N, Frawley V L, *Clin. Chem.*, 28(1982), 2157.

[7] Ou C N, Frawley V L, *Clin. Chem.*, 29(1983), 1934.

[8] Bock J L, Lam S, Karmen A, *J. Chromatogr.*, 308(1984), 354.

[9] 陈刚主编, 治疗药物监测理论与实践, 人民军医出版社, 1988年, 461—462.

[10] Alvinerie JM, Marumaka T, Shibata T, Minami Y, Umeno Y, Shiido T, *J. Pharm. Sci.*, 69(1980), 1258.

[11] Sioufi A, Mangoni P, *J. Chromatogr.*, 275(1983), 201.

[12] Uohiko K, Isozaki S, Saitoh Y, Nakagawa F, Tamura Z, Tanaka N, *J. Chromatogr.*, 308(1984), 241.

Key words: Determination of theophylline and furosemide; High-performance liquid chromatography; Clinical analysis.

1996年11月15日出版 第21卷第6期 第264-267页

Determination of Theophylline and Furosemide in Serum by High—performance Liquid Chromatography

Qu Jian Song Yuhong

(Anhui Provincial Hospital)

Lin Changshang Zhang Xiaosong

(University of Science and Technology of China)

Abstract

The cited components in serum were separated and determined on a CLC—ODS column (15cm×6.0mm) with methanol—water (35:65, V/V) containing 0.02M-Li₂SO₄ as a mobile (0.5ml/min). Detection was made at 254 nm. The calibration graphs were rectilinear from 1.0—70 ppm for theophylline and 0.5—100ppm for furosemide. Detection limits were 0.1ng for theophylline and 0.5ng for furosemide. All inter— and intra—day coefficients of variation were below 5.5%.

Key words: Determination of theophylline and furosemide; High—performance liquid chromatography; Clinical analysis.

中国科学技术大学学报编委会

主 编: 龚 昇

副主编: (按姓氏笔划排序)

冯克勤 伍小平 刘耀阳

汪克林 张懋森 钱景仁

杨延龄

责任编辑: 杨延龄 袁克林

英文编辑: 王 琳

中 国 科 学 技 术 大 学 学 报

JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY
OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

(季刊)

(Quarterly)

第 21 卷 第 2 期 (总第 73 期)

Vol.21 No.2 1991

编辑出版:《中国科学技术大学学报》编辑部
(安徽省合肥市金寨路96号)

印 刷: 中国科学技术大学印刷厂

国内总发行: 合 肥 市 邮 局

订 购 处: 全 国 各 地 邮 局

国外总发行: 中国国际图书贸易总公司

(中国国际书店,北京399信箱)

Edited and Published by:

The Editorial Board of
JOURNAL OF CHINA UNIVERSITY
OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

96 Jinzhai Road of
Hefei, Anhui, China 230026

Distributed by:

China International Bookstore
P.O. Box 399 Beijing, China

国内统一刊号: CN34—1054

邮 政 编 码: 230026

邮政代号: 26—31

国外代号: Q527

1991年6月出版

定价: 3.80元