

中国科学院 应用化学研究所集刊

第十一集

科学出版社

1964年

中国科学院应用化学研究所集刊

第十一集

編輯者 中国科学院
应用化学研究所集刊编审委员会

出版者 科学出版社
北京朝田門大街 117 号
北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

印刷者 中国科学院印刷厂

发行者 新华书店北京发行所发行
各地新华书店經售

1964 年 7 月第 一 版
1964 年 7 月第一次印刷
印数：0001—3,450

开本：787×1092 1/16
印张：7 1/8 插頁：2
字数：168,000

統一书号：13031·1943

定 价：[科七] 1.10 元

本社书号：2996·13-3

中国科学院应用化学研究所集刊

第十一集

目 录

初温对燃料-空气混合物燃烧速度的影响	廖世健、秦惠珠 (1)
多核自旋体系的核磁共振分析 I. A_nBK , ABK_n , A_nBKL , $ABKL_n$ 近似	裘祖文、俞琳华、华士英 (9)
1X18H9T 不銹鋼晶間腐蝕傾向的一种新檢驗法.....	华保定、辛庚西、席淑云 (23)
氫还原法制备純金属鈮粉.....	邹鴻学 (28)
鈮的电解精制.....	沈青囊、馬福鑄 (34)
丁二烯在鈷催化体系中的定向聚合.....	陈启儒、欧阳均 (38)
各种杂质对丁二烯在 $Al(C_2H_5)_2Cl-CoCl_2 \cdot 4Py$ 体系中聚合的影响.....	王佛松、廖玉珍、曹月明 (43)
用均相及非均相配位聚合催化剂得到的聚丁二烯的分子量分布.....	謝洪泉、单新忠 (49)
含溴或含碘化合物对丁二烯定向聚合的作用.....	謝洪泉、楊希林 (55)
丁吡橡胶的溶胀.....	秦 汶 (61)
添加剂对高聚物溶液溶剂能力影响的簡便判別法.....	秦 汶、李素清、許觀藩、程鎔时 (65)
丁吡橡胶与其他高分子混合物稀溶液的粘度.....	秦 汶 (69)
热导法测定有机化合物中的碳.....	馬丽雅、王文韻 (74)
分光光度計法研究聚乙烯醇与碘的絡合作用.....	楊文襄 (78)

研 究 簡 报

极化曲綫上的一种奇特的滞后环.....	华保定、沈行素、郑舜琴、邹中坚 (84)
氯化聚氯乙烯浓溶液的粘度.....	周凤柱、秦 汶 (86)
棉纖維的部分氰乙基化.....	沈文建、郑国栋、宋玉春、刘鑫业 (88)
苧麻纖維的乙胺处理.....	高 洁、刘鑫业 (93)

实 驗 技 术

差动变压器.....	余賦生、李今芳、刘振海、沈全教 (95)
一种性能优良的恆电位器.....	华保定、邹中坚、沈行素 (102)
一种以复合光积分光强控制摄影曝光量的装置.....	黃本立、沈联芳、王俊德 (108)
振动物方波极譜仪.....	江宜进 (114)

COLLECTED PAPERS OF THE INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, ACADEMIA SINICA

No. XI

CONTENTS

The Effect of Initial Temperature on the Burning Velocity of Fuel-Air Mixtures	LIAO Shih-Chien & CHIN Hui-Chu (1)
H. N. M. R. Spectra Analysis of Multi-Spin Systems I. A_nBK , ABK_n , A_nBKL , $ABKL_n$ Approximations...	CHIU Tsu-Wen, YU Lin-Hua & HUA Shih-Ying (9)
A New Quantitative Method for Estimating the Intergranular Susceptibility of 1X18H9T Stainless Steel...	HUA Bao-Ding, HSIN Keng-Hsi & HSI Soo-Yun (23)
The Preparation of High-Purity Niobium Powder by Hydrogen Reduction Method	CHOW Hung-Show (28)
Electrolytic Refining of Indium	SHEN Tsing-Nang & MA Fu-Chu (34)
Stereospecific Polymerization of Butadiene with Cobalt Catalytic Systems	CHEN Chi-Lu & OU-YUNG Chün (38)
The Effect of Some Impurities on the Polymerization of Butadiene with Catalytic System $Al(C_2H_5)_2Cl-CoCl_2 \cdot 4Py$	WANG Fo-Sung, LIAO Y-Chen & TSAO Yu-Ming (43)
Molecular-Weight Distribution of Polybutadienes Obtained by Homogeneous and Heterogeneous Complex Catalysts...	SHIEH Hong-Chuan & SHAN Shin-Chung (49)
The Effects of Bromine- or Iodine-Containing Compounds on the Stereospecific Polymerization of Butadiene.....	SHIEH Hong-Chuan & YANG Shi-Ling (55)
The Swelling of Butadiene—2-Methyl-5-Vinylpyridine Rubber.....	CHING Wen (61)
A Simple Method for Deciding the Effect of Additives on the Solvent Power of Polymer Solutions	CHING Wen, LEE Su-Tsing, HSU Kuan-Fan & CHENG Yung-Shih (65)
The Viscosity of Dilute Solutions of Mixtures of Butadiene—2-Methyl-5-Vinylpyridine Rubber and Other Polymers.....	CHING Wen (69)
The Thermoconductometric Determination of Carbon in Organic Compounds ...	MA Li-Ya & WANG Wen-Yun (74)
Spectrophotometric Investigation of the Interaction between Iodine and Polyvinyl-Alcohol.....	YANG Wen-Shang (78)

NOTES

A Peculiar Hysteresis Loop on the Polarization Curve of Stainless Steel ...	HUA Bao-Ding, SHENG Shing-Soo, CHENG Shun-Ging & TSOU Chung-Chien (84)
The Viscosity of Concentrated Solution of Chlorinated Polyvinyl-Chloride.....	CHOW Fung-Chu & CHING Wen (86)
The Cyanoethylation of Cotton	SHEN Wen-Chien, CHENG Ko-Dung, SUNG Yu-Chun & LIU Hsin-Yeh (88)
The Ethylamine Treatment of Ramie.....	KAO Chieh & LIU Hsin-Yeh (93)

EXPERIMENTAL TECHNIQUES

A Differential Transformer.....	YU Fu-Sen, LEE Chin-Fang, LIU Cheng-Hai & SHENG Chuan-Ao (95)
A Potentiostat With High Gain and Low Zero Drift.....	HUA Bao-Ding, TSOU Chung-Chien & SHENG Shing-Soo (102)
A Device for the Spectrographic Exposure Control by the Integrated Intensity of Undispersed Light...	HUANG Ben-Li, SHEN Lien-Fang & WANG Chün-Deh (108)
Vibrator Square Wave Polarograph.....	CHIANG I-Chin (114)

SSSIO

初温对燃料-空气混合物燃烧速度的影响

廖世健 秦惠珠

引 言

研究火焰的传播现象,尤其是层流火焰燃烧速度的测定,是目前研究在火焰温度下所进行的化学反应的一个可能途径。在大多数火焰传播的理论表示式中,把决定燃烧速度的因素概括成两个方面:(1)火焰前锋的化学反应速率;(2)包括扩散和导热性在内的体系输运性质;二者都与可燃混合物在燃烧前的初温有关,因此研究预热温度对燃料-空气混合物燃烧速度的影响,可以作为理论公式在温度关系上的验证。在燃料的各种实际使用过程中,由于所处的场合和条件不同所引起的可燃混合物初温的变化,对燃料燃烧速度的影响很大,这就势必影响到使用过程中热的释放速率,因此上述研究也为燃料的实际使用积累有用的资料。从已经发表的文献记载看来,这方面的工作在过去还做得不多,没有进行过系统的研究;而且其中的某些结果,由于实验的方法以及其他的原因,出入较大(见表3),孰是孰非,很难判断。

我们以甲烷、乙烯、苯、甲苯、环己烷等燃料-空气混合物进行了预热温度对燃烧速度影响的实验,观察燃料的不同化学组成和结构对燃烧速度温度系数的影响;并与文献上有关的数据进行了比较。从 Зельдович 和 Франк-Каменецкий 火焰传播的理论^[1]出发,阐明决定燃烧速度温度系数的一些因素,并由此导出了初温对燃烧速度关系的半经验公式。

实 验 方 法

(一) 燃烧速度的测定

实验以通常的本生灯法进行,用放大倍率为 30、能精确读数至 0.01 毫米的度量显微镜或能读数至 0.05 毫米的测高计直接读出火焰内锥的高度,来计算可燃混合物的燃烧速度(即火焰传播的法线速度)。计算的公式如下:

$$U = \frac{rV}{\sqrt{r^2 + h^2}}$$

在进行气体燃料的实验时,采取将燃料与空气先混合,贮于气柜,经分析后使用,以便严格控制混合气中燃料与空气的比例。在以液体燃料作实验时,将空气通过恒温的燃料表面,使气相中燃料蒸气达到饱和来控制燃料与氧的比例。具体的实验装置和方法,我们已另文报导^[2],此处不再重述。

实验用的灯口直径有 6.66 毫米、5.01 毫米与 3.12 毫米三种,灯管长度为直径的 70—130 倍。气体流动的雷诺数在 400—1000 之间,从而保证了气体的层流。反应前气体经过干燥,以除去其中所含的微量水分对燃烧速度的影响。燃料-空气混合物在敞开的大气

中燃烧,后者有使火焰稳定的效应。

(二) 火焰温度

在考虑气体预热对火焰温度的影响时,假定火焰前锋的温度可以由理论绝热火焰温度来表示(按一般文献的习惯用法,实际温度应略低一些)。为了避免通常得到理论绝热火焰温度时的烦琐计算,我们采用了近似的计算方法^[3](考虑了 CO_2 和 H_2O 在高温下的离解)。

(三) 反应试剂

实验用的液体燃料,系我们所能得到最好的分析纯或化学纯试剂,在使用前经过几次分馏和仔细地干燥去水。气体燃料甲烷由四川省自贡市供给,浓度为98.5%。乙烯由乙醇在 γ -氧化铝催化剂上于 370° 脱水得到,二者均未进行进一步精制。气体燃料与空气混合后,用活性炭吸附柱的体积色谱法或化学吸收的方法分析。

实验的结果和讨论

在讨论实验结果之前,我们首先将燃烧速度的温度系数定义为: $n = \frac{d \log U}{d \log T_i}$,其理由有二:(1)文献上不同作者的实验结果相差很大。以丙烷-空气混合物的最高燃烧速度为例,差值最大可达50%^[4]。这和采用何种的实验方法有关系;即使用同样的本生火焰测定燃烧速度,也和究竟是以目见、影或纹影锥作为火焰前锋的标准有关。对 n 值的讨论,无论采用何种方法,只要所得到的系统结果彼此间的差别为常数关系,虽然燃烧速度的绝对值不同,但并不影响 n 值。这是由 n 定义的性质所决定:

$$n = \frac{d \log KU}{d \log T_i} = \frac{d \log U}{d \log T_i}$$

(2)如果 n 与初温无关,或近似地看作为常数;那么立即可以得到文献上常用的初温对燃烧速度影响的经验公式^[5-6]:

$$U = AT_i^n \quad (1)$$

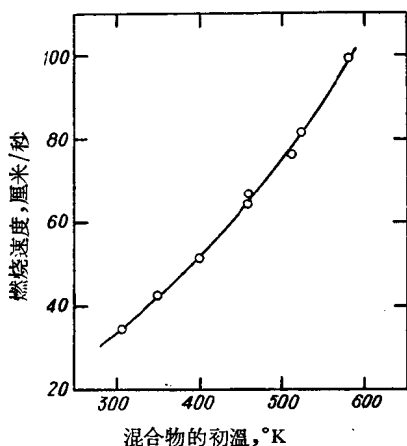


图1 初温对甲苯-空气混合物燃烧速度的影响($\phi = 1.06$)

图中圆圈表示实验值,曲线是由 $U = 0.0711 T_i^{0.652} \times 10^{-4} T_i$ 计算得到的(见表2)。

烧速度影响的经验公式^[5-6]:

$$U = AT_i^n \quad (1)$$

实验的结果表明,预热温度升高,燃料的燃烧速度显著增大。图1中的曲线表示其中的一个燃料——甲苯与空气混合物的燃烧速度随预热温度升高而增大的趋势。其余的结果均与此类似,这里未将它们一一画出。在某些专著和教科书中往往将初温对燃烧速度的影响描绘成简单的直线关系^[7-8],这显然和我们的实验结果以及近年来在文献上陆续发表的报告^[9,12,13]不符。将燃烧速度与初温取对数作图,得到的结果并非直线关系(见图2),因此式(1)只能在粗略的程度上近似地应用。从图2,用表微分法求出不同初温下曲线的斜率 $\frac{d \log U}{d \log T_i}$,以之与初温作

图, 得到的结果为直线关系。现仍将其中的甲苯-空气混合物作为一个例子绘于图 3。结果表明, 随着预热温度的升高, 甲苯-空气混合物燃烧速度的温度系数渐次增大。

可以利用初温对可燃混合物燃烧速度影响的实验数据来计算燃烧反应的活化能。方法之一是应用著名的 Зельдович 和 Франк-Каменецкий 火焰传播速度的理论公式。对双分子反应言:

$$U = \sqrt{\frac{2\lambda_f K a_i C_{p,i}^2 \left(\frac{T_i}{T_f}\right)^2 \left(\frac{\lambda}{C_p \rho D}\right)_f \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \left(\frac{RT_f^2}{E}\right)^3 \frac{e^{-E/RT_f}}{(T_f - T_i)^3}}}{\rho_i \bar{C}_p^3} \quad (2)$$

直接运用式(2)是困难的, 根据 Dugger 等^[9,10]的建议, 引用几个近似的假定, 将与温度有关的项目归并, 得到简化后的表达式为:

$$U^2 \propto T_i^2 T_f^5 \frac{e^{-E/RT_f}}{(T_f - T_i)^3} \quad (3)$$

从式(3), 将 $2 \log U - 2 \log T_i - 5 \log T_f + 3 \log (T_f - T_i)$ 对 $\frac{1}{T_f}$ 作图, 结果应为直线。我们计算了几组实验数据, 得到的结果确为直线关系。由直线的斜率计算活化能, 得到甲烷燃烧的活化能为 33.8 千卡/克分子, 甲苯燃烧的活化能为 34.9 千卡/克分子。此值与文献上其他碳氢化合物的结果是接近的^[9-11]。通常认为碳氢化合物燃烧反应的活化能处在 30—40 千卡/克分子之间。

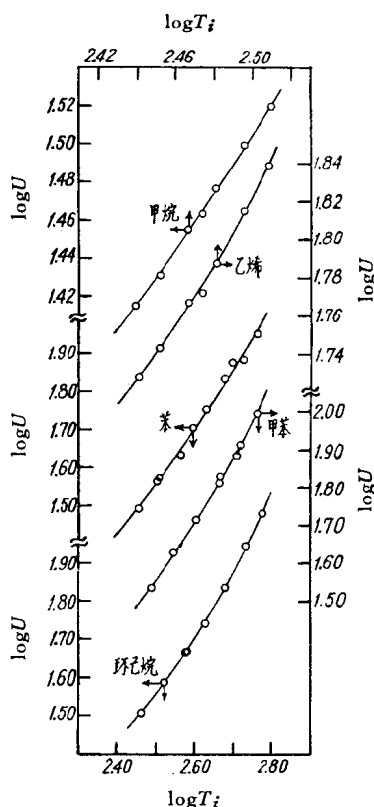


图 2 初温对燃料-空气混合物燃烧速度的影响
(相当比 ϕ 列于表 2 中的第七栏)

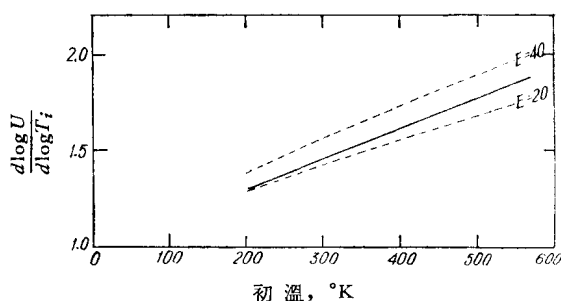


图 3 甲苯-空气混合物在不同初温下的燃烧速度温度系数
图中的虚线系假定 $\kappa = 0.5$, $(T_f)_{T_i=298^\circ\text{K}} = 2300^\circ\text{K}$, 根据式(4)计算得到。

为了比较式(3)中的温度关系与实验数据之间符合的程度, 利用从式(3)取对数作图时得到的直线, 反过来求燃烧速度, 计算的结果与实验测定值相当符合(见表 1), 表明式(3)能很好地反映燃烧速度与初温之间的关系, 因此可以从式(3)出发, 求出燃烧速度温度系数的一般表示式, 进一步讨论初温对燃烧速度的影响。将式(3)取对数, 并对 $\log T_i$ 微分, 假定当燃料与氧化剂以及 ϕ 固定时, 初温对火焰温度的影响, 在不大的温度范围内可以近似地看作为直线关系, 即:

$$\frac{dT_f}{dT_i} = \kappa$$

表1 甲苯-空气混合物的燃烧速度 ($\phi = 1.06$)

混合物的初温, °K	絕热火焰温度, °K	燃烧速度, 厘米/秒	
		实 驗 值	計 算 值
306	2328	34.3	34.1
351	2349	42.6	42.1
400	2371	51.6	51.7
459	2396	64.5	65.2
460	2397	67.1	65.5
512	2418	76.6	78.8
523	2423	81.8	81.9
581	2447	99.6	99.3

其中 κ 为近似的常数, 最后得到燃烧速度温度系数的一般表示式*为:

$$n = \frac{\kappa T_i}{2} \left[\frac{E}{RT_i^2} + \frac{5}{T_f} + \frac{3 \left(\frac{1}{\kappa} - 1 \right)}{T_f - T_i} \right] + 1 \quad (4)$$

由式(4)可以得到以下的几点推論: 1) n 随着可燃混合物初温的升高而增大; 2) 式(4)括号中的各項均大于零, 因此 $n \geq 1$; 3) T_f 愈高則 n 愈小; E 愈大則 n 愈大, 而且 n 的变化远小于 E 的变化; 4) 当以氧或富氧空气代替空气作氧化剂时, $\alpha \left(= \frac{O_2}{O_2 + N_2} \right)$ 愈大, 則 T_f 应愈高, κ 愈小, 結果 n 也愈小。

可以通过上述推論的實驗驗證来考驗式(4)的正确程度。首先在 n 与可燃混合物初

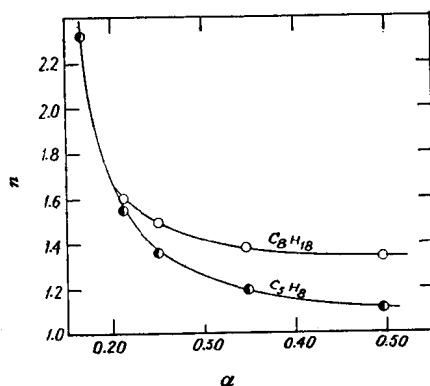


图4 n 与 α 之间的关系
根据 Dugger 和 Graab^[6] 的實驗数据,
 ϕ 自 1.00 至 1.06 变化。

温之間的关系上, 将計算方法得到的結果与实验值进行比较。图3中的虛綫系假定 $T_i = 298^\circ\text{K}$ 时, T_f 为 2300°K , $\kappa = 0.5$, E 分别为 20 和 40 千卡/克分子, 按式(4)計算得到。其随初温升高而增大的趋势与实验测定是符合的。第二, 关于 $n \geq 1$ 的問題, 可以从实验数据以及所找到的文献数据的計算結果来驗證。除 Tiggelen^[14] 的数据外, 其余数据的計算結果 n 均大于 1, 表明推論是正确的(見表 2, 表 3)。第三, n 随着 α 增大(或 T_f 升高)而減小的趋势, 可以从图 4 得到証明。图 4 系根据 Dugger 和 Graab^[6] 的實驗数据計算得到, 虽然在作者本人处理他們自己的数据时, 将 n 看

* 如反应为单分子反应, 根据 Зельдович 和 Франк-Каменецкий 的单分子反应公式, 按同样的近似方法, 得到:

$$U^2 \propto T_i^2 T_f^4 \frac{e^{-\frac{E}{RT_f}}}{(T_f - T_i)^2}$$

燃烧速度的温度系数则为:

$$n = \frac{T_i \kappa}{2} \left[\frac{E}{RT_i^2} + \frac{4}{T_f} + \frac{2 \left(\frac{1}{\kappa} - 1 \right)}{T_f - T_i} \right] + 1$$

作与 α 无关的常数。

图 5 中的曲线表示 n 与 ϕ 之间的关系(环氧丙烷-空气混合物),由文献[12]中的数据计算得到。表明当 $\phi < \phi_{U_{\text{最大}}}$ 时, ϕ 愈小 (T_i 愈低), 则 n 愈大。根据式(4)推测, 当 $\phi > \phi_{U_{\text{最大}}}$ 时, ϕ 愈大, 则 n 应愈大; 因此在完整的 n 和 ϕ 的关系图上将出现最小值, 其位置应处在相当于 $U_{\text{最大}}$ 的 ϕ 邻近。

当初温改变, 式(4)括号中各项之间的变化有相消的因素, 因此对式(4)括号中各项的总和影响不显著, 可以近似地将后者看作与初温无关:

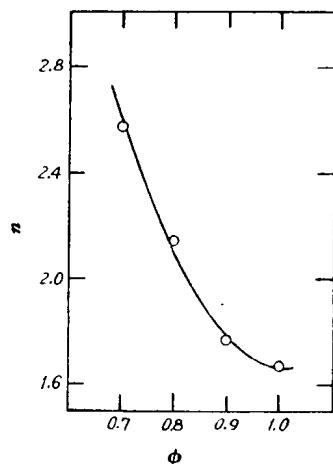


图 5 n 与 ϕ 之间的关系
环氧丙烷-空气混合物, 根据文献[12]
中的数据计算。

$$n = \frac{d \log U}{d \log T_i} = B' T_i + 1 \quad (5)$$

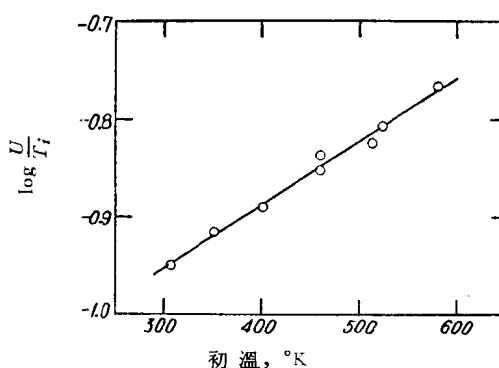


图 6 甲苯-空气混合物的 $\log \frac{U}{T_i}$ VS T_i

其中 $B' = \frac{\kappa}{2} \left[\frac{E}{RT_i^2} + \frac{5}{T_i} + \frac{3 \left(\frac{1}{\kappa} - 1 \right)}{T_i - T_i} \right]$, 为近似的常数。式(5)也可以利用图 3 中的直线关系经验地得到:

$$n = B' T_i + C'$$

将 T_i 外推到 0, 截距 $C' \approx 1$ 。

将式(5)积分, 得到燃烧速度与初温之间的半经验公式为:

$$U = C T_i e^{B' T_i} \quad (6)$$

或者

$$U = C T_i 10^{B' T_i} \quad (7)$$

根据式(7), 将 $\log \frac{U}{T_i}$ 对 T_i 作图, 结果应为直线。将我们的实验数据以及文献上的一些数据作图, 得到的结果均为直线。图 6 是甲苯-空气混合物的一个例子。如果初温 T_i 变化的范围不很大, 再近似地将 $B' T_i + 1$ 看作为常数,

$$\frac{d \log U}{d \log T_i} = \bar{n}$$

积分后, 得到 $U = A T_i^{\bar{n}}$ 。此即文献上常用的二常数经验公式。

根据式(7), 用最小二乘法自实验数据定出常数 C 和 B , 将结果列于表 2 中的第二、第三栏。为比较计算值与实验值符合的程度, 图 1 中的圆圈系甲苯-空气混合物燃烧速度

的实验直接测定结果,曲线是由 $U = 0.0711 T_i^{10^{6.52 \times 10^{-4} T_i}}$ 计算得到,二者符合的程度是相当好的。式(7)在结果上不亚于 HeimeI 和 Weast^[9] 的三常数经验公式:

$$U = b + CT_i^n$$

但在数据处理上远较后者简单。表2中的第四、第五栏系根据式(1),将实验数据用最小二乘法计算得到,其中的 $\bar{n}$ 是在实验温度范围内燃烧速度的平均温度系数。结果表明,虽然几种碳氢化合物燃料的化学组成和结构不同,但是在实验的温度范围内燃烧速度的平均温度系数差别不大,约在 1.4—1.7 之间。以文献数据计算,其结果大部分也均处于此范围内(见表3),其中 Sachsse 和 Bartholomé^[13B] 的结果似乎偏低。图3中的虚线表明,在通常的实验条件下, n 约在 1.4—1.8 之间,此值和大多数的实验结果符合。Tiggelen 等^[14] 的数据是唯一的例外;计算结果, n 常小于 1, 不仅与我们的实验结果以及根据式(4)所作的判断矛盾,同时也与文献上大多数作者的实验结果不同。

表2 式(7)和式(1)中的经验常数

燃 料	$U = CT_i^{108T_i}$		$U = AT_i^{\bar{n}}$		实验温度范围, °K	ϕ
	C	B	A	$\bar{n}$		
甲 烷	0.0585	0.000755	0.0135	1.35	275—323	1.08
乙 烯	0.1071	0.000921	0.00309	1.73	276—323	0.99
环己烷	0.0673	0.000705	0.00208	1.69	290—597	1.47
苯	0.0726	0.000618	0.00389	1.59	284—580	1.24
甲 苯	0.0711	0.000652	0.00286	1.64	306—581	1.06

表3 由文献数据计算得到的 $\bar{n}$ 值*

燃 料	$\bar{n}$ (根据实验数据作直线)	$\bar{n}$ (根据二点计算)
甲 烷	1.86 ^[18D] (307—615°K)**	1.24 ^[18C] (141—200°K)
丙 烷	1.72 ^[18] (302—900°K)	1.55 ^[8] (311—422°K)
正 戊 烷	1.74 ^[10] (298—548°K)	
正 庚 烷	1.68 ^[9] (298—579°K)	1.73 ^[12] (298—373°K), 1.04 ^[13B] (289—373°K)
辛 烷	1.77 ^[9] (298—707°K), 1.65 ^[18A] (311—422°K)	1.09 ^[13B] (291—371°K)
乙 烯	1.62 ^[12] (307—617°K), 1.57 ^[18D] (307—617°K)	
环氧丙烷		1.67 ^[12] (298—373°K)
苯	1.70 ^[9] (298—700°K)	1.02 ^[13B] (293—373°K)

* 燃料-空气混合物, ϕ 等于 1 或接近 1 (在 $U_{\text{最大}}$ 处, ϕ 接近 1)。

** 括号中的数值表示实验的温度范围。

摘 要

本文主要讨论初温对燃料-空气混合物燃烧速度的影响。将燃烧速度的温度系数 n 定义为:

$$n = \frac{d \log U}{d \log T_i}$$

从 Зельдович 和 Франк-Каменецкий 火焰传播速度的理论出发, 得到燃烧速度温度系数的一般表示式为:

$$n = \frac{\kappa T_i}{2} \left[\frac{E}{RT_i^2} + \frac{5}{T_f} + \frac{3 \left(\frac{1}{\kappa} - 1 \right)}{T_f - T_i} \right] + 1 \quad (4)$$

由此討論了决定 n 值的几个因素。表明应用简单假定所得到的理論計算值与实验測定結果相当符合,以此解釋了我們的实验数据并討論了文献上的某些結果。将式(4)取近似,得到初温与燃烧速度关系的半經驗公式:

$$U = BT_i 10^{CT_i} \quad (7)$$

后者能够很好地反映实验結果。将式(7)进一步取近似,得到文献上常用的經驗公式:

$$U = AT_i^n \quad (8)$$

实验的結果表明,在通常条件下碳氢化合物燃料-空气混合物的燃烧速度温度系数約在 1.4—1.8 之間。实验的結果也表明 Зельдович 和 Франк-Каменецкий 火焰传播速度理論在温度关系上的正确性。

致謝: 作者对中国科学院化学物理研究所张存浩先生在审阅本文时提出的宝贵意見表示感謝。

符 号

a ——单位体积可燃物中的分子数;	r ——灯口半径,厘米;
A, B, B', b, C ——經驗或半經驗公式中的常数;	T ——绝对温度,°K;
C_p ——比热,卡/克·°K;	T_f ——絕热火焰温度,°K;
$\bar{C}_p$ ——从 T_i 到 T_f 之間的平均比热,卡/克·°K;	U ——燃烧速度,厘米/秒;
D ——扩散系数,厘米 ² /秒;	V ——未燃气离开灯口时的平均速度,厘米/秒;
E ——活化能,千卡/克分子;	α ——氧化剂中的氧含量 $\left(= \frac{O_2}{O_2 + N_2} \right)$;
h ——火焰錐高度,厘米;	κ ——近似的常数 $\left(= \frac{dT_f}{dT_i} \right)$;
K ——速率公式中的頻率因子,厘米 ³ / (二个分子) · 秒;	λ ——导热系数,卡/厘米(秒)(°K);
n_1/n_2 —— $\left[\frac{\text{反应物克分子数}}{\text{产物克分子数}} \right]_{\text{化学計算值}}$;	ϕ ——相当比 $(= [\text{燃料/氧化剂}]_{\text{实验}} / [\text{燃料/氧化剂}]_{\text{化学計算值}})$ 。
n ——燃烧速度的温度系数;	下标
$\bar{n}$ ——实验温度范围内燃烧速度温度系数的平均值;	i ——反应物在起始条件下的性質;
R ——气体常数,千卡/克分子·°K;	f ——产物在火焰温度下的性質。

参 考 文 献

- [1] H. H. Семенов, *Усп. физ. наук*, **24**, 433 (1940).
- [2] 廖世健、刘逸珉, 中国科学院应用化学研究所集刊, 第 6 集, 第 67 頁, 1962.
- [3] R. Vichnievsky, B. Sale, J. Marcadet, *Jet Propulsion*, **25**, 105 (1955).
- [4] J. W. Linnett, "Fourth Symposium (International) on Combustion", p. 20, Baltimore, Williams and Wilkins, 1953.
- [5] N. N. Inozemtsev, *Inzhener.-Fiz. Zhur., Akad. Nauk Belorus. S. S. R.*, **2**, 52 (1959); *C. A.*, 54, 10273 (1960).
- [6] G. L. Dugger, D. D. Graab, "Fourth Symposium (International) on Combustion", p. 302, Baltimore, Williams and Wilkins, 1953.
- [7] Я. М. 帕烏什金, 噴气燃料的化学組成与性能 (中譯本), 第 125 頁, 科学出版社, 1959.
- [8] B. C. 朱也夫, Л. С. 斯庫巴切沃斯基, 空气噴气发动机的燃烧室 (中譯本), 第 42 頁, 国防工业出版社, 1959.

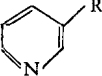
-
- [9] S. Heimel, R. C. Weast, "Sixth Symposium (International) on Combustion", p. 296, New York, Reinhold, 1957.
- [10] J. B. Fenn, H. F. Calcote, "Fourth Symposium (International) on Combustion", p. 231, Baltimore, Williams and Wilkins, 1953.
- [11] E. S. Golovina, G. G. Fyodorov, "Sixth Symposium (International) on Combustion", p. 88, New York, Reinhold, 1957.
- [12] J. R. Perrin, *American Rocket Society Paper* No. 828—59, June 1959.
- [13] E. F. Flock, "Physical Measurements in Gas Dynamics and Combustion", p. 431—5, Princeton, Princeton University Press, 1954;
A) G. L. Dugger, D. D. Graab, *NACA Tech. Note* 2680, Apr. 1952;
B) H. Sachsse, E. Bartholomé, *Z. Elektrochem.*, **53**, 183 (1949);
C) G. L. Dugger, S. Heimel, *NACA Tech. Note* 2624, Feb. 1952;
D) G. L. Dugger, *NACA Tech. Note* 2374, May 1951.
- [14] H. Vandenabeele, R. Corbeels, A. van Tiggelen, *Combustion and Flame*, **4**, 253 (1960).

多核自旋体系的核磁共振波谱分析

I. A_nBK , ABK_n , A_nBKL , $ABKL_n$ 近似

裘祖文 俞琳华* 华士英*

根据高分辨核磁共振波谱 (H. N. M. R.) 求化学位移 ω_i 和自旋-自旋偶合常数 J_{ij} , 对于了解有机分子的微观结构有重要参考价值。对于 A_nB 型分子, Corio^[1] 已给出严格的循环表达式, 而对于非等性核多于 2 个的多核自旋体系, 由于自旋哈密顿久期行列式中出现 $\geq 3 \times 3$ 的子行列式, 不可能列出解的解析表达式, 因此只能采用近似方法。自从 Pople^[2] 提出 ABX 近似后, 许多实验都证明由这一近似所得到的谱线位置和实验频谱有很好的符合。Corio^[3] 并将这一近似推广, 得到 A_nBX_m 的循环表达式, 概括了相当多的有机化合物。但是近年来由于实验技术的提高, 证明: 虽则对于谱线位置这种近似的准确程度已足够满意, 但是谱线强度和实验符合得不够好。为了更准确地求得 ω_i 和 J_{ij} , 并且计算工作仍不太麻烦。1961 年 Swalen, Reilly^[4] 提出了 ABK 近似, 即在 ABX 近似基础上加上二级微扰修正, 随后 1962 年 Kowalewski 等^[5] 又将这方法推广到四核体系, 提出

ABKL 近似。和 3-取代吡啶  波谱具体比较后证明: 由 ABKL 近似计算所得的

谱线位置和谱线强度都和实验结果完全一致, 并且和用数字计算机对角化结果没有差别, 充分说明这一近似的可靠程度。由此也可看出, 这些近似计算既不过于繁复而结果又相当可靠, 因此作者拟将这方法推广到更复杂体系, 列出了 A_nBK , ABK_n , A_nBKL , $ABKL_n$ 近似能级和近似波函数的解析表达式。原则上这方法还可进一步推广, 但因表达式过于繁复, 且实际上这样的化合物也较少, 故未列出, 由于实际研究的核大都为 H^1 和 F^{19} , 故文内单核核自旋都是 $\frac{1}{2}$ 。

 A_nBK 和 ABK_n 近似

设恒磁场方向为负 Z 方向, A_nBK 体系的核自旋哈密顿算符是^[1,2]:

$$\hat{\mathcal{H}} = \omega_A I_{AZ} + \omega_B I_{BZ} + \omega_K I_{KZ} + J_{AB} \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_B + J_{AK} \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_K + J_{BK} \mathbf{I}_B \cdot \mathbf{I}_K \quad (1)$$

这里 ω_G 为共振角频率, $J_{GG'}$ 为自旋自旋偶合常数, 其单位也是角频率, $\mathbf{I}_A = \sum_i \mathbf{I}_A(i)$, 由于等性 A 核间自旋偶合在波谱中反映不出, 因此不必列入 $\hat{\mathcal{H}}$ 中^[1]。为了列出久期方程式, 选择 $|m\rangle \equiv |I_A m_A; I_B m_B; I_K m_K\rangle$ 作为基函数, 对于 A_nBK 体系, $I_B, I_K = \frac{1}{2}$, 而 $m_B, m_K = \pm \frac{1}{2}$, 显然波函数 $|m\rangle$ 是算符 $\hat{I}_Z \equiv \sum_{G=A,B,K} \hat{I}_{GZ}$ 的本征函数, 其本征值为 m ($m \equiv$

* 长春化学学院光谱训练班 1963 年毕业生。

$m_A + m_B + m_K$), 此外, 算符 $\hat{I}_z$ 和 $\mathcal{H}$ 可对易, 因此当 $m \neq m'$ 时, 矩阵元 $\langle m | \mathcal{H} | m' \rangle = 0$. 亦即只有 m 相同的状态才能混合. $\mathcal{H}$ 的矩阵表象为由许多裂块矩阵所组成. 由于 $m = m_A + m_B + m_K$, 因此对于固定 m 的裂块矩阵, 最多只能有四个基函数与之相对应, 其裂块矩阵为 4×4 行列.

$$\begin{aligned} \text{令} \quad \phi_1 &= |I_A m - 1; \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle & \phi_3 &= |I_A m; \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{-1}{2}\rangle \\ \phi_2 &= |I_A m; \frac{1}{2} \frac{-1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle & \phi_4 &= |I_A m + 1; \frac{1}{2} \frac{-1}{2}; \frac{1}{2} \frac{-1}{2}\rangle \end{aligned} \quad (2)$$

则以 $\{\phi_i; i = 1, 2, 3, 4\}$ 为基的裂块矩阵是:

$$\begin{bmatrix} H_{11} & \frac{J_{AB}}{2} M_m & \frac{J_{AK}}{2} M_m & 0 \\ \frac{J_{AB}}{2} M_m & H_{22} & \frac{J_{BK}}{2} & \frac{J_{AK}}{2} N_m \\ \frac{J_{AK}}{2} M_m & \frac{J_{BK}}{2} & H_{33} & \frac{J_{AB}}{2} N_m \\ 0 & \frac{J_{AK}}{2} N_m & \frac{J_{AB}}{2} N_m & H_{44} \end{bmatrix} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{式中: } H_{11} &= \left\langle I_A m - 1; \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right| \mathcal{H} \left| I_A m - 1; \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= (m-1)\omega_A + \frac{1}{2} \omega_B + \frac{1}{2} \omega_K + \frac{1}{2} (m-1) J_{AB} + \frac{1}{2} (m-1) J_{AK} + \frac{1}{4} J_{BK} \end{aligned}$$

$$H_{22} = m\omega_A - \frac{1}{2} \omega_B + \frac{1}{2} \omega_K - \frac{1}{2} m J_{AB} + \frac{1}{2} m J_{AK} - \frac{1}{4} J_{BK}$$

$$H_{33} = m\omega_A + \frac{1}{2} \omega_B - \frac{1}{2} \omega_K + \frac{1}{2} m J_{AB} - \frac{1}{2} m J_{AK} - \frac{1}{4} J_{BK}$$

$$H_{44} = (m+1)\omega_A - \frac{1}{2} \omega_B - \frac{1}{2} \omega_K - \frac{1}{2} (m+1) J_{AB} - \frac{1}{2} (m+1) J_{AK} + \frac{1}{4} J_{BK}$$

$$\begin{aligned} \text{又: } H_{12} &= \left\langle I_A m - 1; \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right| \mathcal{H} \left| I_A m; \frac{1}{2} \frac{-1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \frac{J_{AB}}{2} \sqrt{(I_A + m)(I_A - m + 1)} \equiv \frac{J_{AB}}{2} M_m \end{aligned}$$

其他非对角线矩阵元亦可类似算出, 其中:

$$N_m \equiv \sqrt{(I_A - m)(I_A + m + 1)}; \quad M_m \equiv \sqrt{(I_A + m)(I_A - m + 1)}$$

如果将式(3)中含有 J_{AK} , J_{BK} 的非对角线矩阵元代作零, 则它就还原成 $A_n B X$ 近似, 此时矩阵实际上是由两个 2×2 行列的子矩阵所构成.

现在将基函数经过一旋转变换 R .

$$R \equiv \begin{bmatrix} \cos \theta_1 & -\sin \theta_1 & 0 & 0 \\ \sin \theta_1 & \cos \theta_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \theta_2 & -\sin \theta_2 \\ 0 & 0 & \sin \theta_2 & \cos \theta_2 \end{bmatrix} \quad (4)$$

則在新基 $R\phi_i$ 中, $\mathcal{H}$ 的矩陣表象应为:

$$R^{-1}\mathcal{H}R = \begin{bmatrix} H'_{11} & H'_{12} & \delta_{13} & \delta_{14} \\ H'_{12} & H'_{22} & \delta_{23} & \delta_{24} \\ \delta_{13} & \delta_{23} & H'_{33} & H'_{34} \\ \delta_{14} & \delta_{24} & H'_{34} & H'_{44} \end{bmatrix} \quad (5)$$

式中: $H'_{11} = H_1 \cos^2 \theta_1 + H_2 \sin^2 \theta_1 + H_{12} \sin 2\theta_1 = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} + \left(\frac{H_{11} - H_{22}}{2} \right) \cos 2\theta_1 + H_{12} \sin 2\theta_1$

$$H'_{22} = \left(\frac{H_{11} + H_{22}}{2} \right) - \left(\frac{H_{11} - H_{22}}{2} \right) \cos 2\theta_1 - H_{12} \sin 2\theta_1$$

$$H'_{33} = \left(\frac{H_{33} + H_{44}}{2} \right) + \left(\frac{H_{33} - H_{44}}{2} \right) \cos 2\theta_2 + H_{34} \sin 2\theta_2$$

$$H'_{44} = \left(\frac{H_{33} + H_{44}}{2} \right) - \left(\frac{H_{33} - H_{44}}{2} \right) \cos 2\theta_2 - H_{34} \sin 2\theta_2$$

$$\delta_{13} = \frac{J_{AK}}{2} M_m \cos \theta_2 \cos \theta_1 + \left(\frac{J_{BK}}{2} \cos \theta_2 + \frac{J_{AK}}{2} N_m \sin \theta_2 \right) \sin \theta_1$$

$$\delta_{14} = -\frac{J_{AK}}{2} M_m \sin \theta_2 \cos \theta_1 + \left(-\frac{J_{BK}}{2} \sin \theta_2 + \frac{J_{AK}}{2} N_m \cos \theta_2 \right) \sin \theta_1$$

$$\delta_{23} = -\frac{J_{AK}}{2} M_m \cos \theta_2 \sin \theta_1 + \left(\frac{J_{BK}}{2} \cos \theta_2 + \frac{J_{AK}}{2} N_m \sin \theta_2 \right) \cos \theta_1$$

$$\delta_{24} = \frac{J_{AK}}{2} M_m \sin \theta_2 \sin \theta_1 + \left(-\frac{J_{BK}}{2} \sin \theta_2 + \frac{J_{AK}}{2} N_m \cos \theta_2 \right) \cos \theta_1$$

对于 A_nBX 近似, 这些 δ_{ij} 都趋于零.

式(5)中: $H'_{12} = H_{12} \cos 2\theta_1 - \left(\frac{H_{11} - H_{22}}{2} \right) \sin 2\theta_1$

$$H'_{34} = H_{34} \cos 2\theta_2 - \left(\frac{H_{33} - H_{44}}{2} \right) \sin 2\theta_2$$

因此, 对于 A_nBX 来说, 只要恰当选择 θ_1, θ_2 即可将矩陣 $R^{-1}\mathcal{H}R$ 化成对角形.

令 $H_{12} \equiv \frac{J_{AB}}{2} M_m \equiv D_+ \sin 2\theta_1$

$$\frac{H_{11} - H_{22}}{2} \equiv D_+ \cos 2\theta_1 \equiv \frac{1}{2} \left\{ -\omega_A + \omega_B + \frac{1}{2} (2m - 1) J_{AB} - \frac{1}{2} J_{AK} + \frac{1}{2} J_{BK} \right\}$$

則

$$H'_{12} = 0$$

$$H'_{11} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} + D_+$$

$$H'_{22} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} - D_+$$

同理令 $H_{34} \equiv \frac{J_{AB}}{2} N_m \equiv D_- \sin 2\theta_2$

$$\frac{H_{33} - H_{44}}{2} \equiv D_- \cos 2\theta_2 \equiv \frac{1}{2} \left\{ -\omega_A + \omega_B + \frac{1}{2} (2m + 1) J_{AB} + \frac{1}{2} J_{AK} - \frac{1}{2} J_{BK} \right\}$$

則

$$H'_{31} = 0$$

$$H'_{33} = \frac{H_{33} + H_{44}}{2} + D_-$$

$$H'_{44} = \frac{H_{33} + H_{44}}{2} - D_-$$

則式(5)就变成次形:

$$R^{-1} \mathcal{H} R = \begin{bmatrix} H'_{11} & 0 & \delta_{13} & \delta_{14} \\ 0 & H'_{22} & \delta_{23} & \delta_{24} \\ \delta_{13} & \delta_{23} & H'_{33} & 0 \\ \delta_{14} & \delta_{24} & 0 & H'_{44} \end{bmatrix} \quad (5')$$

对 A_nBX 近似來說,式(5')中的 H'_{ii} 即为需求的能級,現在將式(5')中 δ_{ij} 看作摄动因子,应用通常二級摄动理論,即得能級和波函数的修正公式列于表 1, 2. 表中为了避免系数出現分数,故按照 Swalen 和 Kowalewski 令 $h_i \equiv \frac{1}{2} \omega_i$, $J \equiv \frac{1}{4} J_{AB}$, $j \equiv \frac{1}{4} J_{AK}$, $j' \equiv \frac{1}{4} J_{BK}$ 等.

表 1 A_nBK 体系能級和本征函数表

E	ψ
$H'_{11} + \delta_{13}^2 \Delta_{13}^{-1} + \delta_{14}^2 \Delta_{14}^{-1}$	$\cos \theta_1 \phi_1 + \sin \theta_1 \phi_2 + (\delta_{13} \Delta_{13}^{-1} \cos \theta_2 - \delta_{14} \Delta_{14}^{-1} \sin \theta_2) \phi_3$ $+ (\delta_{13} \Delta_{13}^{-1} \sin \theta_2 + \delta_{14} \Delta_{14}^{-1} \cos \theta_2) \phi_4$
$H'_{22} + \delta_{23}^2 \Delta_{23}^{-1} + \delta_{24}^2 \Delta_{24}^{-1}$	$-\sin \theta_1 \phi_1 + \cos \theta_1 \phi_2 + (\delta_{23} \Delta_{23}^{-1} \cos \theta_2 - \delta_{24} \Delta_{24}^{-1} \sin \theta_2) \phi_3$ $+ (\delta_{23} \Delta_{23}^{-1} \sin \theta_2 + \delta_{24} \Delta_{24}^{-1} \cos \theta_2) \phi_4$
$H'_{33} - \delta_{13}^2 \Delta_{13}^{-1} - \delta_{23}^2 \Delta_{23}^{-1}$	$(\delta_{23} \Delta_{23}^{-1} \sin \theta_1 - \delta_{13} \Delta_{13}^{-1} \cos \theta_1) \phi_1 - (\delta_{13} \Delta_{13}^{-1} \sin \theta_1 + \delta_{23} \Delta_{23}^{-1} \cos \theta_1) \phi_2$ $+ \cos \theta_2 \phi_3 + \sin \theta_2 \phi_4$
$H'_{44} - \delta_{14}^2 \Delta_{14}^{-1} - \delta_{24}^2 \Delta_{24}^{-1}$	$(\delta_{24} \Delta_{24}^{-1} \sin \theta_1 - \delta_{14} \Delta_{14}^{-1} \cos \theta_1) \phi_1 - (\delta_{14} \Delta_{14}^{-1} \sin \theta_1 + \delta_{24} \Delta_{24}^{-1} \cos \theta_1) \phi_2$ $-\sin \theta_2 \phi_3 + \cos \theta_2 \phi_4$

表 2 A_nBK 体系 $R^{-1} \mathcal{H} R$ 矩陣元素表

H'_{11}	$(2m-1)h_A + h_K - J + (2m-1)j + D_+$	ω_i	$\gamma_i H_0 (1 - \sigma_i)$
H'_{22}	$(2m-1)h_A + h_K - J + (2m-1)j - D_+$	h_i	$\frac{1}{2} \omega_i$
H'_{33}	$(2m+1)h_A - h_K - J - (2m+1)j + D_-$	J	$\frac{1}{4} J_{AB}$
H'_{44}	$(2m+1)h_A - h_K - J - (2m+1)j - D_-$	j	$\frac{1}{4} J_{AK}$
δ_{13}	$\frac{J_{AK}}{2} M_m \cos \theta_2 \cos \theta_1 + \left(\frac{J_{BK}}{2} \cos \theta_2 + \frac{J_{AK}}{2} N_m \sin \theta_2 \right) \sin \theta_1$	j'	$\frac{1}{4} J_{BK}$
δ_{14}	$-\frac{J_{AK}}{2} M_m \sin \theta_2 \cos \theta_1 + \left(-\frac{J_{BK}}{2} \sin \theta_2 + \frac{J_{AK}}{2} N_m \cos \theta_2 \right) \sin \theta_1$	Δ_{13}	$H'_{11} - H'_{33}$
δ_{23}	$\left(\frac{J_{BK}}{2} \cos \theta_2 + \frac{J_{AK}}{2} N_m \sin \theta_2 \right) \cos \theta_1 - \frac{J_{AK}}{2} M_m \cos \theta_2 \sin \theta_1$	Δ_{14}	$H'_{11} - H'_{44}$
δ_{24}	$\left(-\frac{J_{BK}}{2} \sin \theta_2 + \frac{J_{AK}}{2} N_m \cos \theta_2 \right) \cos \theta_1 + \frac{J_{AK}}{2} M_m \sin \theta_2 \sin \theta_1$	Δ_{23}	$H'_{22} - H'_{33}$
$D_+ \cos 2\theta_1$	$-h_A + h_B + (2m-1)J - j + j'$	Δ_{24}	$H'_{22} - H'_{44}$
$D_+ \sin 2\theta_1$	$2JM_m$	M_m	$\sqrt{(I_A + m)(I_A - m + 1)}$
$D_- \cos 2\theta_2$	$-h_A + h_B + (2m+1)J + j - j'$	N_m	$\sqrt{(I_A - m)(I_A + m + 1)}$
$D_- \sin 2\theta_2$	$2JN_m$		

ABK_n 类化合物也不少^[6,7], 通常 $n \leq 3$, ABK_n 的自旋哈密顿算符和式(1)完全相同, 其中

$$I_K = \sum_i I_K(i). \text{ 现在令}$$

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2}, I_K m - 1 \right\rangle & \phi_3 &= \left| \frac{1}{2} \frac{-1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2}; I_K m \right\rangle \\ \phi_2 &= \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{-1}{2}, I_K m \right\rangle & \phi_4 &= \left| \frac{1}{2} \frac{-1}{2}; \frac{1}{2} \frac{-1}{2}; I_K m + 1 \right\rangle \end{aligned} \quad (6)$$

则以 $\{\phi_i; i = 1, 2, 3, 4\}$ 为基, $\mathcal{H}$ 的裂块矩阵表象是:

$$\begin{bmatrix} H_{11} & \frac{J_{BK}}{2} M_m & \frac{J_{AK}}{2} M_m & 0 \\ \frac{J_{BK}}{2} M_m & H_{22} & \frac{J_{AB}}{2} & \frac{J_{AK}}{2} N_m \\ \frac{J_{AK}}{2} M_m & \frac{J_{AB}}{2} & H_{33} & \frac{J_{BK}}{2} N_m \\ 0 & \frac{J_{AK}}{2} N_m & \frac{J_{BK}}{2} N_m & H_{44} \end{bmatrix} \quad (7)$$

如果将式(7)中含有 J_{AK} , J_{BK} 的非对角线元素代作零, 则它还原成 ABX_m 近似, 故旋转矩阵应为:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (8)$$

如果令

$$D_+ \sin 2\theta \equiv \frac{1}{2} J_{AB}$$

$$D_+ \cos 2\theta \equiv \frac{1}{2} [(\omega_A - \omega_B) + m(J_{AK} - J_{BK})]$$

则 $\mathcal{H}$ 在新基 $R\phi_i$ 中的矩阵表象应为:

$$R^{-1} \mathcal{H} R \equiv \begin{bmatrix} H'_{11} & \delta_{12} & \delta_{13} & \delta_{14} \\ \delta_{12} & H'_{22} & 0 & \delta_{24} \\ \delta_{13} & 0 & H'_{33} & \delta_{34} \\ \delta_{14} & \delta_{24} & \delta_{34} & H'_{44} \end{bmatrix} \quad (9)$$

式(9)中各矩阵元素的具体形式列于表 4. 用二级微扰便可求得 ABK_n 的近似能级和波函数

表 3 ABK_n 体系能级和本征函数表

E	ψ
$H'_{11} + \delta_{12}^2 \Delta_{12}^{-1} + \delta_{13}^2 \Delta_{13}^{-1} + \delta_{14}^2 \Delta_{14}^{-1}$	$\phi_1 + (\delta_{12} \Delta_{12}^{-1} \cos \theta - \delta_{13} \Delta_{13}^{-1} \sin \theta) \phi_2$ $+ (\delta_{13} \Delta_{13}^{-1} \sin \theta + \delta_{14} \Delta_{14}^{-1} \cos \theta) \phi_3$
$H'_{22} - \delta_{12}^2 \Delta_{12}^{-1} + \delta_{24}^2 \Delta_{24}^{-1}$	$-\delta_{12} \Delta_{12}^{-1} \phi_1 + \cos \theta \phi_2 + \sin \theta \phi_3 + \delta_{24} \Delta_{24}^{-1} \phi_4$
$H'_{33} - \delta_{13}^2 \Delta_{13}^{-1} + \delta_{34}^2 \Delta_{34}^{-1}$	$-\delta_{13} \Delta_{13}^{-1} \phi_1 - \sin \theta \phi_2 + \cos \theta \phi_3 + \delta_{34} \Delta_{34}^{-1} \phi_4$
$H'_{44} - \delta_{14}^2 \Delta_{14}^{-1} - \delta_{24}^2 \Delta_{24}^{-1} - \delta_{34}^2 \Delta_{34}^{-1}$	$-\delta_{14} \Delta_{14}^{-1} \phi_1 - (\delta_{24} \Delta_{24}^{-1} \cos \theta - \delta_{34} \Delta_{34}^{-1} \sin \theta) \phi_2$ $- (\delta_{24} \Delta_{24}^{-1} \sin \theta + \delta_{34} \Delta_{34}^{-1} \cos \theta) \phi_3 + \phi_4$