

MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
UNIVERSITATEA „VALAHIA” TÂRGOVIȘTE

**ANALELE
UNIVERSITĂȚII „VALAHIA”
TÂRGOVIȘTE**

MINISTRY OF NATIONAL EDUCATION
„VALAHIA” UNIVERSITY OF TÂRGOVIȘTE

**THE ANNALS
OF „VALAHIA” UNIVERSITY
OF TÂRGOVIȘTE**

2004

ETUDE THERMODYNAMIQUE DE QUELQUES SUBSTANCES AZOTÉES

Ion Ciocazanu - Chaire de Chimie Physique, Université de Bucarest
Laura Gorghiu - Chaire de Chimie, Université "Valachia" Târgoviste
Ionica Ioniță - Chaire de Chimie, Université "Valachia" Târgoviste

RESUMÉ

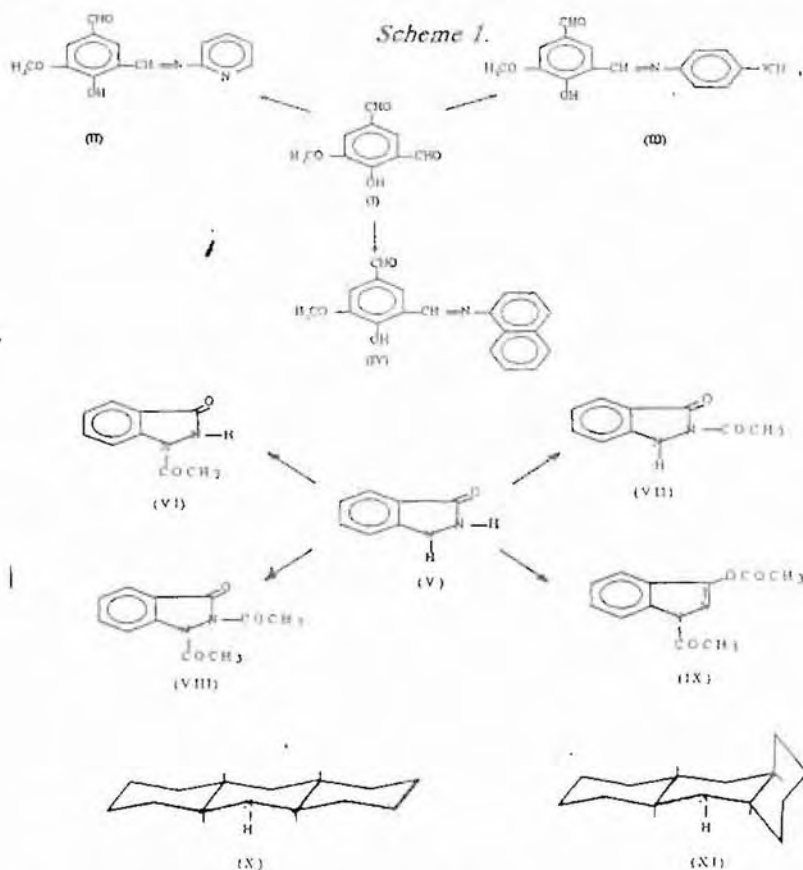
Le présent travail s'occupe de l'étude thermodynamique de quelques dérivés de l'aldéhyde isophthalique, de la tetradehydroacridine et de la 3-indazolone. L'étude thermodynamique a été réalisée par calorimétrie de combustion, par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermique. Ainsi ont été déterminées les enthalpies standard de combustion, les effets thermiques qui accompagnent les changements de phase et le comportement cinétique des composés étudiés à l'échauffement progressif dans l'atmosphère inerte.

Les données énergétique obtenues peuvent être utilisées pour déterminer les enthalpies standard de formation, les entropies de changement de phase, les effets thermiques des réactions chimiques auxquelles participent les composés étudiés à la détermination de certaines chaleurs d'isomérisation et à la caractérisation cinétique des réactions de décomposition thermique

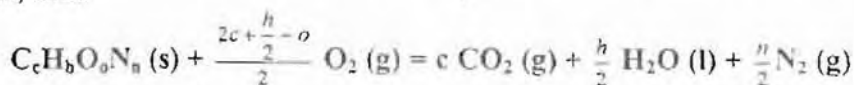
Introduction

L'étude thermochimique réalisée apporte des données supplémentaires pour la caractérisation des composés chimiques II - IV, obtenus par la condensation de l'aldéhyde 4-hydroxy-5-méthoxy-isophthalique (I) avec quelques amines aromatiques, des composés chimiques (VI-IX) obtenus par l'acétylation de la 1,2-dihydro-3H-

indazol-3-one (3-indazolone), (V), et des stéréoisomères trans, sin, trans-(X) et trans, anti, cis-(XI) tetradécahydroacridine (scheme 1).



Les précédentes publications [1, 2, 3] ont présenté les conditions de synthèse et de purification des composés envisagés. Les réactions de combustion des composés azotés étudiés dans ce travail, à 298,15 K, sont:



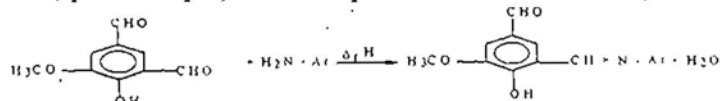
Les réactions sont accompagnées par les enthalpies standard de combustion, $\Delta_c H^\circ$, grandeurs qui sont déterminées

expérimentalement. À partir des enthalpies standard de combustion on a calculé les enthalpies standard de formation, $\Delta_f H^\circ$, grandeurs qui, à cause de leur importance pour la caractérisation énergétique des réactions chimiques, se trouvent dans des tableaux de données thermochimiques. L'enthalpie standard de formation d'un composé chimique, $C_c H_h O_o N_n$, a été calculée par la relation:

$$\Delta_f H^\circ (C_c H_h O_o N_n) = -\Delta_c H^\circ (C_c H_h O_o N_n) + c \Delta_f H^\circ (CO_2, g) + \frac{h}{2} \Delta_f H^\circ (H_2O, l)$$

où $\Delta_f H^\circ (CO_2, g)$ et $\Delta_f H^\circ (H_2O, l)$ sont les enthalpies standard de formation connues /4/ du dioxyde de carbon et de l'eau à l'état liquide.

Les enthalpies standard de formation des substances étudiées à côté de celles des amines utilisées /5, 6/ et de l'eau liquide ont permis a calculer, par exemple, les enthalpies des réactions à 298,15 K:



La calorimétrie dynamique différentielle à balayage (DSC) a permis la détermination des températures de changement de phase (en ce cas la fusion) et les effets thermiques qui accompagnent ces transformations.

Les données d'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle ont été obtenues par la méthode différentielle non-isotherme de Freeman et Carroll /7/. D'après cette méthode, l'énergie d'activation, ΔE^* , de la réaction de décomposition thermique d'un composé chimique, l'ordre cinétique de la même réaction, n , la variation de la masse avec la température, $W = f(T)$ et la dépendance $\frac{dW}{dt} = f(T)$ sont réunies par la relation:

$$-\frac{\Delta E^*}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \lg W_r} = -n + \frac{\Delta \lg \left(\frac{dW}{dt} \right)}{\Delta \lg W_r}$$

où W_r représente la diminution relative de la masse d'essai au moment t , elle est définie par $W_r = W_\infty - W$, où W_∞ est la masse d'essai soumise à la décomposition et W est la masse d'essai au moment t de la décomposition thermique.

La relation précédente est l'équation d'une droite en coordonnées $\frac{\Delta \lg\left(\frac{dH}{dt}\right)}{\Delta \lg W_r} = f\left[\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \lg W_r}\right]$, qui est utilisée pour déterminer

l'énergie d'activation ΔE^* - à partir de sa pente - et l'ordre cinétique total du processus de décomposition thermique - à partir de l'intersection avec l'ordonnée.

Partie expérimentale

Le synthèse et la purification des composés I-XI ont été décrites dans les références /1-3/. La pureté des substances a été vérifiée par analyse élémentaire et par chromatographie.

Pour réaliser les expériences de combustion on a utilisé une bombe calorimétrique adiabatique - Gallenkamp CB 110 - décrite dans une précédente référence /8/.

Les effets thermiques et les températures de fusion ont été déterminés à l'aide d'un calorimètre DSC 2 Perkin - Elmer (sensibilité: $5 \text{ mcal} \cdot \text{s}^{-1}$).

L'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle a été réalisée avec une balance TGS 2 Perkin - Elmer /9/. Les déterminations ont été effectuées dans une atmosphère d'argon et dans un régime dynamique de température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Résultats et remarques

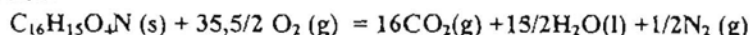
L'équivalent énergétique du calorimètre de combustion a été déterminé à partir d'une série de combustions d'acide benzoïque - étalon thermochimique - Riedel de Haen AG, Seelze, Hannover 9E70681, pour lequel $\Delta_c H^\circ(\text{s}, 298,15 \text{ K}) = - (26426 \pm 70) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. L'initiation de la combustion a été faite à l'aide d'un fil de Cr - Ni et respectivement d'un fil de coton dont les chaleurs de combustion sont connues. L'équivalent énergétique du calorimètre a la valeur $U_{\text{cal}} = (10845 \pm 15) \text{ J/K}$.

Les résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie de combustion pour le composé III, par exemple, sont consignés dans le tableau 1.

Tableau 1. Combustion du composé III à 298,15 K

m (substance), (g)	0,56874	0,63433	0,57550	0,65832
q (allumage), (J)	120,89	122,34	121,42	121,93
q (sol. HNO ₃), (J)	25,93	26,05	26,37	26,40
ΔT (K)	1,514	1,687	1,532	1,752
$-\Delta_c U^\circ(s, 298,15 K), (kJ \cdot mol^{-1})$	8162,4	8165,2	8168,1	8156,6
$-\Delta_c H^\circ(s, 298,15 K), (kJ \cdot mol^{-1})$	8161,7	8164,5	8167,4	8155,9
$-\Delta_c H_m^\circ(s, 298,15 K), (kJ \cdot mol^{-1})$	8162,4 $\pm$ 4,9			
$\Delta_f H_m^\circ(s, 298,15 K), (kJ \cdot mol^{-1})$	-277,6 $\pm$ 4,9			

Les résultats consignés dans le tableau 1 correspondent à la réaction:



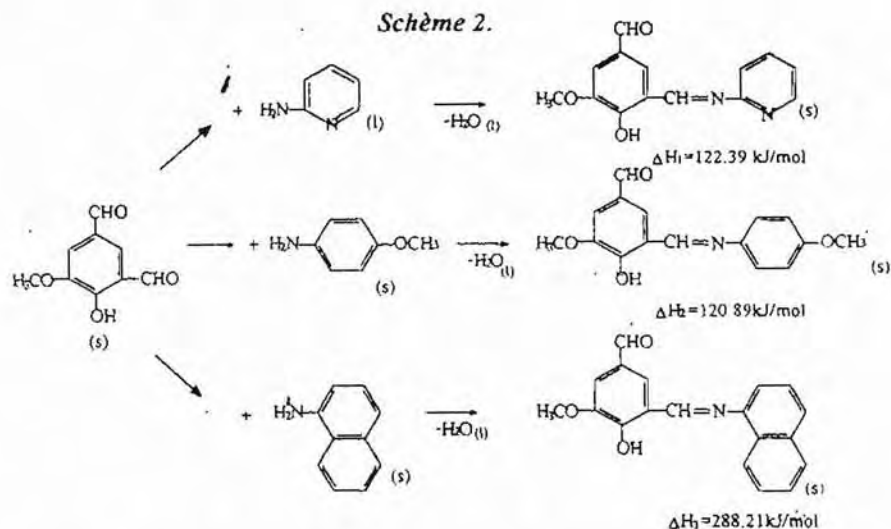
De même façon on a obtenu les enthalpies de combustion et de formation pour les autres substances. D'ailleurs, il faut préciser que pour les substances organiques la combustion constitue la seule méthode expérimentale pour déterminer les enthalpies standard de formation.

Les enthalpies de combustion et de formation pour les composés étudiés (I-XI) sont données dans le tableau 2.

Tableau 2. Enthalpies standard de combustion et de formation des composés I-XI

Composé chimique	Formule moléculaire	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	$-\Delta_c H_m^\circ(s, 298,15 K), (kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta_f H_m^\circ(s, 298,15 K), (kJ \cdot mol^{-1})$
(I)	C ₉ H ₈ O ₄	180,161	4173,5 $\pm$ 7,3	-511,5 $\pm$ 7,3
(II)	C ₁₃ H ₁₂ O ₃ N ₂	256,255	7017,1 $\pm$ 3,7	-207,1 $\pm$ 3,7
(III)	C ₁₆ H ₁₅ O ₄ N	285,297	8162,4 $\pm$ 4,9	-277,6 $\pm$ 4,9
(IV)	C ₁₉ H ₁₅ O ₃ N	305,327	9753,7 $\pm$ 3,3	133,2 $\pm$ 3,3
(V)	C ₇ H ₆ ON ₂	134,136	3543,0 $\pm$ 8,5	-68,2 $\pm$ 8,5
(VI)	C ₉ H ₈ O ₂ N ₂	176,175	4428,3 $\pm$ 1,9	-255,2 $\pm$ 1,9
(VII)	C ₉ H ₈ O ₂ N ₂	176,175	4464,3 $\pm$ 1,9	-219,2 $\pm$ 1,9
(VIII)	C ₁₁ H ₁₀ O ₃ N ₂	218,211	5313,7 $\pm$ 2,4	-442,2 $\pm$ 2,4
(IX)	C ₁₁ H ₁₀ O ₃ N ₂	218,211	5384,8 $\pm$ 2,5	-371,1 $\pm$ 2,5
(X)	C ₁₃ H ₂₃ N (?)	193,215	8139,7 $\pm$ 2,4	-263,2 $\pm$ 2,4
(XI)	C ₁₃ H ₂₃ N (?)	193,215	8150,2 $\pm$ 2,5	-252,6 $\pm$ 2,5

Les enthalpies standard de formation des composés I-IV, par exemple, à côté de celles des amines utilisées /5, 6/ et d'eau /4/ ont permis de calculer, en utilisant les lois de la thermochimie, les effets thermiques, à 298,15 K, des réactions de condensation entre l'aldéhyde 4-hydroxy-5-méthoxy-iso-phthalique et les amines mentionnées (schème 2):



En outre, les enthalpies standard de formation ont permis à calculer les énergies d'isomérisation entre les isomères de position VI et VII, $\Delta H_{\text{isom}} = 36,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, entre les isomères de fonction VIII et IX, $\Delta H_{\text{isom}} = 71,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et entre les stéréoisomères X et XI de la tétradécahydroacridine, $\Delta H_{\text{isom}} = 10,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les valeurs des enthalpies standard de formation mettent à la disposition un critère pour comparer la stabilité énergétique des paires des isomères mentionnées. Ainsi, plus la chaleur dégagée à la formation est grande, plus la stabilité du composé est grande. Ces résultats sont en concordance avec les données structurales des composés respectifs.

Par calorimétrie dynamique différentielle dans un régime de chauffage contrôlé ($5 \text{ mcal}\cdot\text{s}^{-1}$) dans une atmosphère d'argon ont été

déterminées les enthalpies et les températures de fusion [9]. Pour les composés I-IV, par exemple, ces données sont réunies dans le tableau 3.

Tableau 3: Enthalpies et températures de fusion des composés I - IV

Composés chimique	Temperature de fusion (K)	Enthalpie de fusion (kJ·mol ⁻¹)
(I)	395,5	25,81
(II)	453,0	36,22
(III)	440,0	43,63
(IV)	430,1	33,12

Les courbes thermogravimétriques $W=f(T)$ et thermodifférentielles $dW/dt=f(T)$ obtenues avec la balance thermogravimétrique pour les deux stéréoisomères X et XI de la tétradécahydroacridine sont présentées dans les figures 1 et 2.

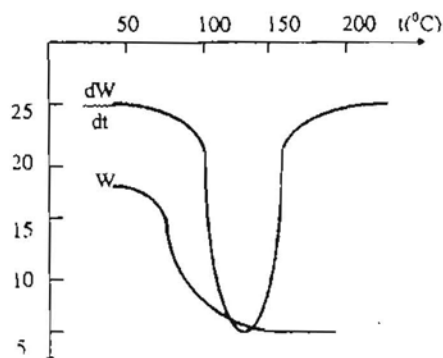


Figure 1

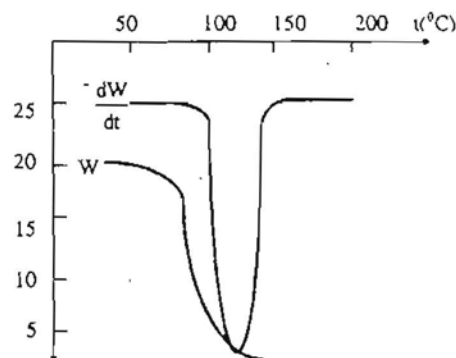


Figure 2

Les résultats expérimentaux pour les composés X et XI sont retenus dans les tableaux 4 et 5.

Tableau 4: Résultats de l'analyse thermique pour le composé X

$t(^{\circ}\text{C})$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$ (K^{-1})	$\Delta \frac{1}{T} \cdot 10^3$ (K^{-1})	W	W_r	$\lg W_r$	$\Delta \lg W_r$	$\frac{dW}{dt}$	$\lg \frac{dW}{dt}$	$\Delta \lg \frac{dW}{dt}$	$\frac{\Delta \lg dW/dt}{\Delta \lg W_r}$	$\frac{\Delta (1/T) \cdot 10^3}{\Delta \lg W_r}$
185	2.18	0	168	28	1.447	0	252	2.40	0	-	-
180	2.20	0.02	138	58	1.763	0.316	226	2.35	-0.05	-0.158	0.633
170	2.25	0.07	93	103	2.013	0.566	165	2.22	-0.18	-0.318	1.217
160	2.30	0.12	60	136	2.133	0.686	112	2.05	-0.35	-0.510	2.353
150	2.36	0.18	38	158	2.198	0.751	78	1.89	-0.51	-0.679	2.396
140	2.42	0.28	23	173	2.238	0.791	52	1.716	-0.684	-0.864	3.539
130	2.48	0.30	13.5	183	2.261	0.814	33.5	1.525	-0.875	-1.075	3.685
120	2.54	0.36	8	188	2.274	0.827	21	1.32	-1.08	-1.306	4.353
110	2.61	0.43	4	192	2.283	0.836	12	1.079	-1.321	-1.580	5.143
100	2.68	0.50	2	194	2.287	0.840	7	0.845	-1.851	-1.851	5.952
95	2.72	0.536	1.5	194.5	2.289	0.847	5	0.698	-2.009	-2.009	6.328

 $W_{\infty} = 196$

Tableau 5: Résultats de l'analyse thermique pour le composé XI

$t(^{\circ}\text{C})$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$ (K^{-1})	$\Delta \frac{1}{T} \cdot 10^3$ (K^{-1})	W	W_r	$\lg W_r$	$\Delta \lg W_r$	$\frac{dW}{dt}$	$\lg \frac{dW}{dt}$	$\Delta \lg \frac{dW}{dt}$	$\frac{\Delta \lg dW/dt}{\Delta \lg W_r}$	$\frac{\Delta (1/T) \cdot 10^3}{\Delta \lg W_r}$
197.7	2.120	0	55	43	1.633	-	246	2.390	0	-	-
190	2.159	0.039	119	79	1.897	0.264	170	2.230	-0.16	-0.606	1.477
180	2.20	0.080	82	116	2.064	0.431	124	2.099	-0.297	-0.689	1.856
170	2.25	0.130	54	144	2.158	0.525	86.5	1.937	-0.453	-0.863	2.476
160	2.30	0.180	36.5	161.5	2.208	0.575	60	1.778	-0.612	-1.064	3.130
150	2.36	0.24	23.5	174.5	2.241	0.608	42	1.623	-0.767	-1.261	3.947
140	2.42	0.30	14	184	2.265	0.632	27.5	1.439	-0.955	-1.505	4.736
130	2.48	0.36	9.5	188.5	2.273	0.640	17.5	1.243	-1.147	-1.792	5.625
120	2.54	0.42	5	193	2.285	0.652	11	1.041	-1.349	-2.069	6.440
110	2.61	0.49	2	196	2.292	0.659	7	0.845	-1.545	-2.344	7.435
100	2.67	0.56	1	197	2.294	0.661	4	0.602	-1.788	-2.705	8.471

 $W_{\infty} = 198$

Le traitement à des données expérimentales par la méthode mentionnée /7/, permet d'obtenir les paramètres cinétiques: les énergies d'activation et les ordres cinétiques des réactions de décomposition thermique, à partir des représentation graphiques des fonctions

$$\frac{\Delta \lg \frac{dW}{dt}}{\Delta \lg W_r} = f \left(\frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \lg W_r} \right) \quad (\text{figures 3 et 4}).$$

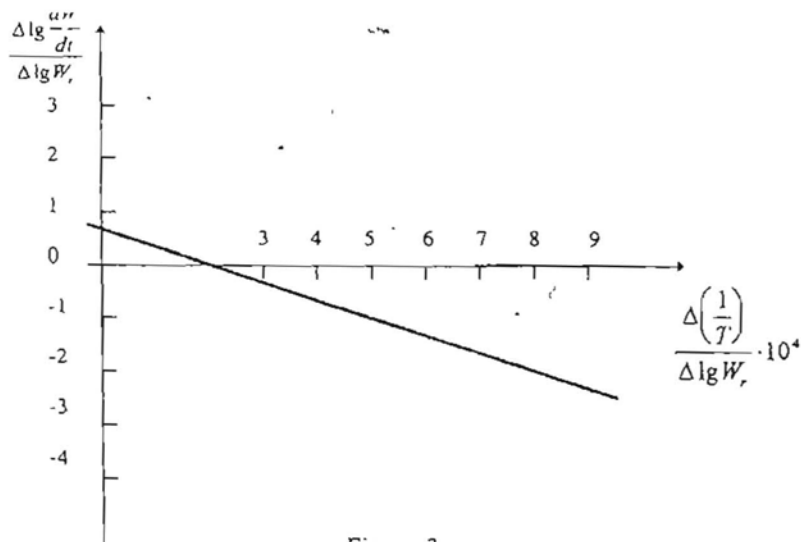


Figure 3

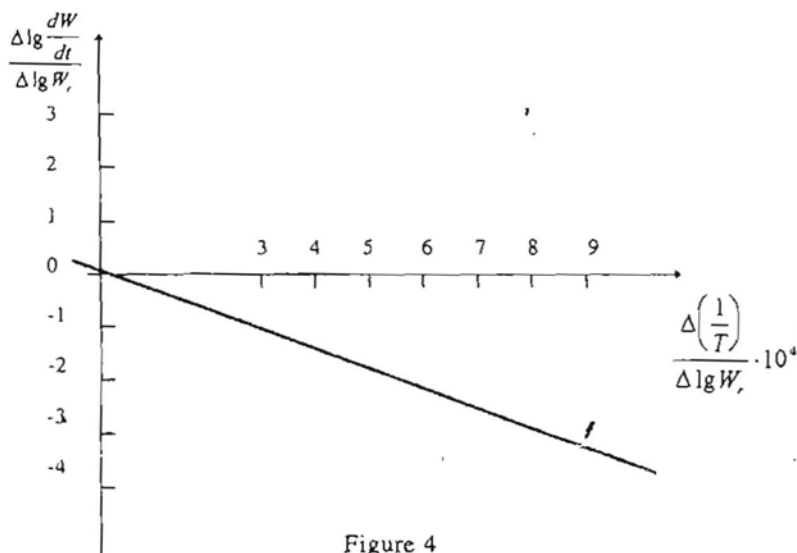


Figure 4

L'énergie d'activation pour la réaction de décomposition thermique du composé X est $\Delta E^* = 89,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, et pour la décomposition thermique du composé XI est $\Delta E^* = 48,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les ordres cinétiques totaux pour les réactions mentionnées ci-dessus sont 0,6, respectivement zéro. Ces valeurs des ordres cinétiques prouvent que les réactions de décomposition thermique ont lieu d'après des mécanismes complexes de réaction.

D'après les valeurs des énergies d'activation des réactions de décomposition thermique des composés X et XI on peut conclure que la stabilité thermique de l'isomère X est plus grande que celle de l'isomère XI, constatation que est en accord aussi avec les valeurs des enthalpies standard de formation des mêmes composés.

Bibliografie

1. A. Nicolae, O. Maior - *Rev. Chim.* (Bucharest) 41,223 (1990)
2. F. Dumitrascu, D. Raileanu - *Rev. Roumaine de Chimie*, 34, 1183 (1989)
3. N. Barbulescu, F. Potmischi - *Liebigs Ann. Chem.* 735, 132 (1990)
4. F. D. Rossini, D. D. Waymar, W. H. Evans, S. Levine, I. Jaffe - "*Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*", National Bureau of Standards, Circular 500, New York, part I, 1961
5. D. R. Stull, E. F. Westrum Jr., G. C. Sinke - "*The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*", John Wiley & Sons Inc., New York, p. 688 (1969)
6. J. D. Cox, G. Pilcher - "*Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*", Academic Press, London, p. 286 (1970)
7. E. S. Freeman, B. Carroll - *J. Phys. Chem.*, 62, 394 (1958)
8. I. Ciocazan, V. Dogaru, D. Zavoiaru - *Rev. Roumaine Chim.*, 22, 1369 (1977)
9. R. Vilcu, V. Meltzer, I. Ciocazan, C. Câmpăanu - *Rev. Chim.* (Bucharest), 40, 771 (1989)

LOCALLY SYMETRIC SURFACES WHOSE SHAPE OPERATOR IS NONSINGULAR, NOT DIAGONALIZABLE AND HAS A REAL EIGENVALUE

Alina Constantinescu - Valahia University of Targoviste

Abstract

Eqiaffine structure on a nondegenerate hypersurface

I. Introduction

Let $f: M^n \rightarrow R^{n+1}$ be a hypersurface immersed in the affine space R^{n+1} . To develop the eqiaffine theory for M^n we assume that R^{n+1} is provided with an eqiaffine structure, that is, it has a fixed volume element w which is parallel relative to the usual flat affine connection D in R^{n+1} .

We are interested in introducing in M^n an eqiaffine structure (∇, θ) , where ∇ is a torsion-free affine connection and θ is a volume element such that $\nabla \theta = 0$.

We first develop a local theory. We choose an arbitrary transversal vector field ξ in a neighborhood U in M^n so that we have:

$$T_{f(x)}(R^{n+1}) = f(T_x(M)) \oplus \text{span}(\xi_x) \text{ at each } x \in U \quad (1.1)$$

Let x and y be a vector fields in U . We may decompose $D_x f(y)$ according to (1.1) and write:

$$D_x f(y) = f(\nabla_x y) + g(x, y)\xi \text{ at each point } x \in U \quad (1.2)$$

Just as in the classical theory of hypersurfaces in Euclidean spaces, we can verify that ∇ is a torsion-free affine connection in U , g is a tensor field which defines a symmetric bilinear form on each tangent $T_x(M)$.

We call ∇ the induced affine connection and g the affine fundamental form expanding to ξ .

We also decompose $D_x \xi$ as follows:

$D_x \xi = -f(SX) + \tau(x)\xi$, where S is a tensor of type (1.1), called the shape operator, and τ is a form, called the transversal connection form.

In the last section is presented some results following the work of Włodzisław Jelonek (1).

2. Shape operator nonsingular, non-diagonalizable with a real eigenvalue

In this case the shape operator has exactly one constant eigenvalue $\lambda \in \mathbb{R}$. Let us define $T: S - \lambda I$. Then the equation $(T) T^2 = 0$ holds on M . $\nabla T = \nabla S$ is a symmetric tensor. There exist local fields E_1, E_2 such that:

$$TE_1 = E_2 \quad TE_2 = 0 \quad (2.1.)$$

and:

$$\begin{aligned} \text{a). } g(E_1, E_1) &= 1 \\ \text{b). } g(E_1, E_2) &= \varepsilon \quad \varepsilon \in \{-1, 1\} \\ \text{c). } g(E_2, E_2) &= 0 \end{aligned} \quad (2.2.)$$

We obtain:

$$\begin{aligned} \text{a). } \nabla T(E_2, E_1) + T(\nabla_{E_2} E_1) &= \nabla_{E_2} E_2 \\ \text{b). } \nabla T(E_1, E_2) + T(\nabla_{E_1} E_2) &= 0 \end{aligned} \quad (2.3.)$$

we have using the apolarity condition:

$$\begin{aligned} \sum g^{ij} \nabla T(E_i, E_j) &= 0 \\ \text{In our case } g^{11} &= 0, g^{12} = \varepsilon, g^{22} = -1 \text{ hence we obtain:} \\ -\nabla T(E_1, E_1) + 2\varepsilon \nabla T(E_1, E_2) &= 0 \end{aligned} \quad (2.4.)$$

From (2.1.) it follows that:

$$\nabla T(E_2, E_2) + T(\nabla_{E_2} E_2) = 0$$

and from (2.3.) (a) using (T) we get

$$\nabla T(E_2, E_2) = T \nabla T(E_1, E_2)$$

Hence from (2.3) b). and (T) we obtain:

$$\nabla T(E_2 E_2) = 0$$

As a consequence we get from (2.4.):

$$\nabla T(E_1 E_2) = 0$$

Hence $-2SK(X_1 E_2) = 0$ and $K(E_2) = 0$, $\nabla S(E_2) = 0$. We obtain:

$$C(X, Y, E_2) = 0 \quad (2.5.)$$

As $E_2 = TE_1$ by virtue of (3.2.) a), b). and using (2.5.) we get:

$$g(\nabla_{E_2} E_1, E_1) = 0, g(E_1, T \nabla_{E_2} E_1) = g(TE_1, \nabla_{E_2} E_1) = 0 \quad (2.6.)$$

The fields E_1, E_2 are linearly independent, hence, from (2.6.) it follows that $\nabla_{E_2} E_1 = 0$.

Using again (2.5.) we obtain from (2.2.) (c) $g(\nabla_{E_2} E_1, E_1) = 0$ hence $G_{12}^1 = 0$, where we define G_{jk}^i by:

$$\nabla_{E_j} E_k = \sum G_{jk}^i E_i$$

From (2.3.) (a) it follows that:

$$\nabla_{E_2} E_2 = 0$$

Differentiating (2.2.) (b) with respect to E_1 we get:

$$G_{11}^1 + G_{12}^2 = 0$$

hence, summarizing our considerations we can write:

$$G_{12}^1 = G_{21}^1 = G_{22}^1 = G_{21}^2 = G_{22}^2 = 0 \quad (2.7.)$$

$$G_{11}^1 = -G_{12}^2 = \alpha \quad (2.8.)$$

where α is a smooth function. To compute G_{11}^2 we shall use the same equation:

$$R(E_1, E_2)E_1 = \alpha \xi E_1 + (\xi - \lambda)E_2 \quad (2.9.)$$

$$R(E_1, E_2)E_2 = -\xi \lambda E_2$$

By covariant differentiating with respect to E_1 we get from (2.9.):

$$(2G_{11}^1 + G_{12}^2)(\xi \lambda E_1 + (\xi - \lambda)E_2) + G_{11}^2(-\xi \lambda E_2) = (\xi \lambda)(\nabla_{E_1} E_1) + (\xi - \lambda)\nabla_{E_1} E_2 = \xi \lambda G_{11}^1 E_1 + (\xi \lambda G_{11}^2 + (\xi - \lambda)G_{12}^2)E_2$$

The equation gives us:

$$(\xi - \lambda) + (-\xi \lambda)G_{11}^2 = \xi \lambda G_{11}^2 + (\xi - \lambda)(-\alpha)$$

$$\text{hence } G_{11}^2 = ((\xi - \lambda)/\xi \lambda)\alpha$$

Proposition:

Let (M, f) be a locally symmetric affine surface and let $\{E_1, E_2\}$ be the frame satisfying (2.1.) then the following equation hold:

- a). $\nabla_{E_2} E_1 = 0$
- b). $\nabla_{E_1} E_2 = -\lambda E_2$
- c). $\nabla_{E_1} E_1 = -\lambda E_1 + ((\xi - \lambda)\alpha/\xi\lambda)E_2$
- d). $\nabla_{E_2} E_2 = 0$

3. Main results on the coordinate system

Lemma 1. Let (M, f) be a locally symmetric affine surface and let $\{E_1, E_2\}$ be the frame satisfying (2.1.) and (2.2.). Then around any point $x_0 \in M$ there exists a coordinate system (U, x_1, x_2) such that:

$$E_1 = \partial_1 \quad E_2 = \psi \partial_2 \quad (S3)$$

where $\psi \in C^\infty(U)$. In these coordinates the coefficients of affine metric are as follows:

$$g_{11} = 1 \quad g_{12} = \xi/\psi \quad g_{22} = 0$$

Lemma 2. In the coordinates satisfying (S3) the connection coefficients are as follows:

$$\begin{aligned} \Gamma_{22}^2 &= -\partial_2 (\ln |\psi|) \\ \Gamma_{11}^1 &= -\partial_1 (\ln |\psi|) \\ \Gamma_{11}^2 &= -((\xi - \lambda)/\xi\lambda) \partial_1 \psi \\ \Gamma_{jk}^i &= 0 \text{ for others } i, j, k \end{aligned}$$

Lemma 3. In the coordinates satisfying (S3) the coefficients of the metric B and the connection ∇ are as follows:

$$\begin{aligned} B_{11} &= \lambda + \xi & B_{12} &= \xi\lambda\psi^{-1} & B_{22} &= 0 \\ \Gamma_{11}^1 &= -\partial_1 (\ln |\psi|) & \Gamma_{11}^2 &= ((\xi + \lambda)/\xi\lambda) \partial_1 \psi \\ \text{and } \Gamma_{jk}^i &= \Gamma_{jk}^i \end{aligned}$$

for others i, j, k . The function $u = \ln |\psi|$ satisfies the equation:

$$\partial_1(\partial_2 u) = \xi\lambda \exp(-u) \quad (E3)$$

Remark: The function ψ is naturally with a shape operator S and affine metric g . In the introduced coordinates (x_1, x_2) we have:

$$\begin{aligned} S\partial_1 &= \lambda\partial_1 + \psi\partial_2 \\ S\partial_2 &= \lambda\partial_2 \end{aligned}$$

and

$$g = dx_1 dx_1 = 2\xi\psi^{-1}dx_1 dx_2$$

Theorem. Let the function $u \in C^\infty(\Omega)$, where Ω is an open simply connected subset of $\mathbb{R}^2$, be a solution of a second partial differential equation:

$$\partial_1(\partial_2 \xi) = \lambda \xi \exp(-u)$$

where $\xi \in \{-1, 1\}$ $\lambda \in \mathbb{R} \setminus \{0\}$

Then there exists an immersion $f_n : \Omega \rightarrow \mathbb{R}^3$ such that (Ω, f_n) is a nondegenerate surface with the locally symmetric Blaschke structure and with a nonsingular and not diagonalizable shape operator.

The standard coordinates (x_1, x_2) on Ω , with respect to the induced affine metric and connection, satisfying equations (S3) and (G3).

Let (M, f) be a nondegenerate affine surface with the locally symmetric induced Blaschke connection and a not diagonalizable nonsingular shape operator with a real eigenvalue. Then around any point $x_0 \in M$ there exists a coordinate system (V_1, x_1, x_2) such that equations (S3), (G3) and (2.13.) are satisfied, the function $n = \ln|\psi|$ satisfies (E3) and $(V, f^* \gamma^{-1})$ is equiaffine equivalent to (W, f_n) where $\gamma(p) = (x_1(p), x_2(p))$, $W = \gamma(V)$.

The proof is exactly the same as the proof of Lemma 1. Indeed, let us define the 1-form ω by the equation:

$$\omega = \left(\frac{1}{\lambda}\right) \left(\partial_1 \xi - \left(\frac{\phi}{\lambda}\right) \partial_2 \xi \right) dx_1 + \left(\frac{\partial_2 \xi}{\lambda}\right) dx_2$$

there an immersion ξ is define as in the proof of Lemma 1., and define an immersion f by formula (1.2.). The rest of the proof is the same as the proof of Lemma 1.

remark: We obtain:

$$R(X, Y) = 1/2 (R(X, Y) + R(X, Y)) - [K_x, K_y]$$

where R is the Riemannian curvature tensor of (m, g) . As $K(\cdot, E_2) = 0$ we can show that (m, g) has constant Riemannian curvature $K_g = \lambda$.

Every surface considering in the section has constant mean and total affine curvatures.

The class of all affine surface with the last property was described by L. Vrancken in [2].

References

1. Włodzimierz Jelonek, Affine locally symmetric surfaces, *Geom. Dedicata* ..., 1993
2. Vrancken L., Affine surfaces with constant affine curvatures, *Geom. dedicata* 33(1990), 177 - 194

SOME REMARKS ON A NOTE ABOUT STEFFENSEN TYPE DISCRETE INEQUALITIES

Alina Barbulescu - University "Valahia" of Târgoviste

The main objective of the present paper is to make some observations on a note of mr. B.G.Pachpatte [1] and to establish two new results.

The author have given the following theorem, in [1]:

"Theorem 1: Let $\{u_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ be a nonincreasing sequence of nonnegative real numbers, where $\mathbb{N}$ denotes the set of natural numbers. If $\{c_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ is a sequence of real numbers such that $0 \leq c_n \leq A$ (A is a constant $\neq 0$), then

$$(1) \sum_{n=1}^{\infty} c_n u_n \leq A \sum_{n=1}^{\lambda} u_n, \text{ where}$$

$$(2) \lambda = \frac{1}{A} \sum_{n=1}^{\infty} c_n.$$

Demonstration: From the hypotheses, we observe that:

$$\begin{aligned} A \sum_{n=1}^{\lambda} u_n - \sum_{n=1}^{\infty} c_n u_n &= A \sum_{n=1}^{\lambda} u_n - \sum_{n=1}^{\lambda} c_n u_n - \sum_{n=\lambda+1}^{\infty} c_n u_n = \\ &= \sum_{n=1}^{\lambda} (A - c_n) u_n - \sum_{n=\lambda+1}^{\infty} c_n u_n \geq u_{\lambda} \sum_{n=1}^{\lambda} (A - c_n) - \sum_{n=\lambda+1}^{\infty} c_n u_n = \\ &= u_{\lambda} \left(A\lambda - \sum_{n=1}^{\lambda} c_n \right) - \sum_{n=\lambda+1}^{\infty} c_n u_n = u_{\lambda} \left(\sum_{n=1}^{\infty} c_n - \sum_{n=1}^{\lambda} c_n \right) - \sum_{n=\lambda+1}^{\infty} c_n u_n = \\ &= u_{\lambda} \sum_{n=\lambda+1}^{\infty} c_n - \sum_{n=\lambda+1}^{\infty} c_n u_n = \sum_{n=\lambda+1}^{\infty} c_n (u_{\lambda} - u_n) \geq 0 \end{aligned}$$

Here in the last step we have used the fact that $\lambda \leq \lambda+1 \leq n$ and hence, $u_\lambda \geq u_{\lambda+1} \geq u_n$.

Remarks: 1. We must suppose that the series $\sum_{n=1}^{\infty} c_n$ is convergent (see (2)), because if $c_n = \frac{1}{n}$ and $A=1$, the series $\sum_{n=1}^{\infty} c_n$ is not convergent and the relation $\lambda \leq n$ would involve $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} < n$ (which it is not true).

But, if the series $\sum_{n=1}^{\infty} c_n$ is convergent and $0 \leq c_n$ from the hypotheses, the condition $c_n \leq A$ will not be necessary. This a consequence of the fact that $\{s_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ is a convergent sequence, where

$$s_n = \sum_{k=1}^n c_k.$$

$$\{s_n\}_{n \in \mathbb{N}} \text{ convergent} \Rightarrow \{s_n\}_{n \in \mathbb{N}} \text{ bounded} \Rightarrow (\exists) A > 0: s_n \leq A.$$

$$\text{But } 0 \leq c_n \leq s_n \leq A \Rightarrow 0 \leq c_n \leq A, (\forall) n \in \mathbb{N}^*.$$

2. The hypotheses that $\{u_n\}_{n \in \mathbb{N}} > 0$ hadn't be used in the demonstration of the theorem 2.

3. $\lambda = \frac{1}{A} \sum_{n=1}^{\infty} c_n$. It is not obvious that $\lambda \in \mathbb{N}^*$. That is why I think that is more correct to use $\sum_{n=1}^{[\lambda]}$ in the place of $\sum_{n=1}^{\lambda}$, where $[\lambda]$ is the integer part of λ .

Now, the theorem 1 is given by:

Theorem I: Let:

- $\{u_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ be a nonincreasing sequence of real numbers,
- $\{c_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ be a sequence of nonnegative real numbers,
- $\sum_{n=1}^{\infty} c_n$ be a convergent series.

Then:

- (1) $\sum_{n=1}^{\infty} c_n u_n \leq A \sum_{n=1}^{[\lambda]} u_n$, where
 (2) A is a number that satisfy: $|c_n| \leq A, (\forall) n \in \mathbb{N}$ and
 (3) $\lambda = \frac{1}{A} \sum_{n=1}^{\infty} c_n$.

The theorem 2 ([1]) is given by:

Theorem II: Let:

- a. $\{u_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ be a nondecreasing sequence of real numbers,
 b. $\{c_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ be a sequence of nonnegative real numbers,
 c. $\sum_{n=1}^{\infty} c_n$ be a convergent series.

Then:

- (4) $\sum_{n=1}^{\infty} c_n u_n \geq A \sum_{n=1}^{[\lambda]} u_n$, where

A is a number that satisfy: $|c_n| \leq A, (\forall) n \in \mathbb{N}$ and

$$\lambda = \frac{1}{A} \sum_{n=1}^{\infty} c_n.$$

Theorem III: Let:

- a. $\{u_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ be a nonincreasing sequence of real numbers,
 b. $\{c_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ be a sequence of nonnegative real numbers,
 c. $\sum_{n=1}^{\infty} c_n$ be an absolut convergent series.

Then:

- (5) It existe $A > 0$ so that: $\sum_{n=1}^{\infty} |c_n| u_n \leq A \sum_{n=1}^{[\lambda]} u_n$, where $\lambda = \frac{1}{A} \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|$.
 (6) If $u_n \geq 0, (\forall) n \in \mathbb{N} \Rightarrow \sum_{n=1}^{\infty} c_n u_n \leq A \sum_{n=1}^{[\lambda]} u_n$.

Demonstration: The demonstration follows that of the theorem 1 (with suitable modification). It resulte that:

$$A \sum_{n=1}^{[\lambda]} u_n - \sum_{n=1}^{\infty} |c_n| u_n \geq \sum_{n=1}^{\infty} |c_n| (u_{\lambda} - u_n) \geq 0 \Rightarrow A \sum_{n=1}^{[\lambda]} u_n \geq \sum_{n=1}^{\infty} |c_n| u_n$$

$$\text{If } u_n \geq 0, c_n \leq |c_n| \Rightarrow c_n u_n \leq |c_n| u_n \Rightarrow \sum_{n=1}^{\infty} c_n u_n \leq \sum_{n=1}^{\infty} |c_n| u_n$$

From (5) and $u_n \geq 0$ it results (6).

Remarks: If $\sum_{n=1}^{\infty} c_n$ is an absolute convergent series, the series

$\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|$ is convergent. It results that the sequence $\{v_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ is convergent, where $v_n = \sum_{k=1}^n |c_k|$. But, $\{v_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ convergent $\Rightarrow$

$(\exists) A \geq 0: |v_n| \leq A$.

$$|v_n| = \left| \sum_{k=1}^n |c_k| \right| = \sum_{k=1}^n |c_k| \leq A \Rightarrow |c_k| \leq A, (\forall) k \in \mathbb{N}^*.$$

Theorem IV: Let:

- $\{u_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ be a nondecreasing sequence of real numbers,
- $\{c_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ be a sequence of nonnegative real numbers,
- $\sum_{n=1}^{\infty} c_n$ be an absolute convergent series.

Then:

(7) It exists $A > 0$ so that: $\sum_{n=1}^{\infty} c_n u_n \geq A \sum_{n=1}^{[\lambda]} u_n$, where $\lambda = \frac{1}{A} \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|$.

(8) If $u_n \leq 0, (\forall) n \in \mathbb{N} \Rightarrow \sum_{n=1}^{\infty} c_n u_n \geq \sum_{n=1}^{\infty} |c_n| u_n \geq A \sum_{n=1}^{[\lambda]} u_n$.

The demonstration follows that of the theorem III (with suitable modification).

References

- [1] B.G. Pachpatte, *A note On Steffensen Type Discrete Inequalities*, Octogon, Mathematical magazine, Braşov, România, Vol.5, No.1, April 1997, p. 25-26

FORMULATION FAIBLE D'UN PROBLÈME DE CHANGEMENT DE PHASE SUR UN VOLUME ÉLÉMENTAIRE REPRÉSENTATIF

Conf.dr. Constantin Ghiță - Universitatea "Valahia" Targoviste

Dans un modèle quasi-statique de la transformation ferrite $\delta \rightarrow$ austénite γ , la loi de comportement suppose une liaison entre la température, dont les valeurs sont placées dans un domaine de sous-refroidissement et la fonction fraction solide. Le problème aux limites nonlinéaires exige la détermination d'une température réduite, appartenant au domaine où se manifeste le sous-refroidissement, d'une fonction fraction solide, correspondant, au système parabolique.

Introduction

La transformation de phase d'un acier entre les phases ferrite et austénite se déroule dans un intervalle de température, ce qui permet une analyse d'un processus non-isothermique dans une certaine région du système, dénommée *la zone intermédiaire*. On introduit une nouvelle notion: le volume élémentaire représentatif ([4]), caractérisé par des paramètres thermodynamiques ou géométriques, en accord avec la structure dendritique d'une masse fondue sous-refroidie. Dans un tel volume se passent deux phénomènes: *la nucléation* des germes et *la croissance des cristaux solides*. On admet la connaissance d'une fraction de la nouvelle phase. La densité d'énergie de la zone intermédiaire est toujours dépendante de la même fraction; l'apport de l'énergie interfaciale à la densité d'énergie est appréciable.

Le cas dynamique est bien situé parmi les modèles des processus à hystérésis, quoique la loi constitutive de notre modèle soit donnée

par une application univalente. Pour être acceptable physiquement la loi constitutive doit être reformulé en termes d'une fonction suffisamment régulière. Dans un espace de *Banach*, dans l'esprit de la théorie des semigroupes de contractions, on pose un problème parabolique associé à l'opérateur nonlinéaire m -accrétif, dérivé de la loi constitutive. Les résultats classiques assurent l'existence d'une solution unique de la formulation faible du problème de la transformation $\delta \rightarrow \gamma$.

1. Le processus quasi-statique de transformation de la ferrite et des paramètres caractéristiques. La réaction péritectique, dont le produit est l'austénite, est un processus de récrystallisation, qui commence à la température critique de 1495°C et se déroule sur une large zone de températures (environ 100°C), tandis que la masse fondue contient des éléments ferritogènes. Elle correspond à la région où se passe la transformation et ne peut pas être réduite à une surface de séparation bien définie. Au niveau macroscopique du processus de la transformation $\delta \rightarrow \gamma$, on idéalise la structure du treillis du matériel, en adoptant ce *volume élémentaire représentatif* (VER), centré dans $x \in \Omega \subset \mathbb{R}^3$, caractérisé par quelques valeurs moyennes des paramètres: $\theta(t, x)$ - température moyenne réduite, $F(t, x)$ - la fraction solide, $F(t, x) \in [0, 1]$, $\kappa(t, x)$ - la courbure moyenne de l'interface contenue dans le VER.

La transformation isothermique de la ferrite δ est une vraie compétition entre les deux phénomènes signalés ci-dessus: la nucléation et la croissance des microstructures de la nouvelle phase; à haute température la nucléation est empêchée de se manifester, tandis qu'à basse température la croissance ne se manifeste plus.

Un maintien isotherme à une température moyenne réalisera un équilibre entre les deux phénomènes et assurera une structure uniforme avec des grains équiaxes. On suppose que chaque composante d'un VER présente une surface minimale et soit la fonction de distribution des paramètres des grains austénitiques des VER, centrés dans les points voisins de $x \in \Omega \subset \mathbb{R}^3$, $n(t, x, \delta)$, dépendant de la fraction solide F , alors le nombre moyen des grains des VER est donné par:

$$(1.1) \quad N(t, x) = \int_0^{\infty} n(t, x, \delta) d\delta$$

L'épaisseur de la région intermédiaire est de l'ordre de grandeur des forces de liaison, développées entre des grains et elle a comme conséquence le sous-refroidissement de l'interface (la vieille phase δ coexiste encore à la température plus basse que celle de transition).

Une température réduite vérifie la relation *Gibbs - Thompson*

$$(1.2) \quad u(t, x) = - \frac{\sigma_0}{\Delta s} \chi, \quad u = T - T_M,$$

où T est la température thermodynamique, σ_0 la tension superficielle, Δs la variation de l'entropie entre les deux phases, χ la somme des courbures principales de l'interface.

Un exemple de calcul des paramètres σ_0 , Δs pour une certaine énergie libre de la région intermédiaire se trouve dans [3], par rapport à un paramètre ξ - la mesure des forces de l'interaction.

Soit un grain sphérique du VER, caractérisé par la température superficielle:

$$(1.3) \quad u(t, x) = - \frac{\sigma_0}{\Delta s} \frac{2}{\delta},$$

où δ est le diamètre du grain. On prend comme température moyenne du VER la fonction:

$$(1.4) \quad \theta(t, x) = - \frac{2\sigma_0}{\Delta s} \int_0^{\infty} \frac{1}{\delta} n(t, x, \delta) d\delta.$$

Au niveau macroscopique la quantité $K(t, x) = 2 \int_0^{\infty} \frac{1}{\delta} n(\delta) d\delta$ reste une mesure des irrégularités de la surfaces du VER, nous l'appellerons la courbure moyenne du VER, contenant des grains équiaxes. On retient la relation macroscopique:

$$(1.5) \quad \theta(t, x) = - \frac{\sigma_0}{\Delta s} K(t, x),$$

en supposant une tension superficielle et une variation de l'entropie constantes dans le VER; on l'appelle encore *relation Gibbs - Thompson*, mais dans ce cas, pour le VER.

On interprète la fonction:

$$(1.6) \quad F(t, x) = \frac{\pi}{6} \int_0^{\infty} \delta^3 n(t, x, \delta) d\delta$$

comme une mesure de la fraction de l'austénite homogène du VER. Étant donnée la fonction de distribution $\mu(t, x, \delta) = \delta^\alpha e^{-\alpha F}$, $m(F) > 0$, $F \in (0, 1)$, $\alpha > 0$, on trouve de (1.5)

$$(1.7) \theta(t, x) = \theta_0 f(F(t, x)), \theta_0 < 0, \theta_0 - \text{constante}$$

et la fonction $f: [0, 1] \rightarrow [0, 1]$ satisfait les conditions suivantes:

$$(1.8) f(0) = 0, f \text{ est croissante, concave sur } [0, 1], \text{ dérivable sur } (0, 1) \text{ et } \lim_{t \rightarrow 0} \dot{f}(x) = \infty.$$

Tenant compte d'un résultat des fonctions implicites (puisque'il y a $\frac{df}{dF} > 0$) il résulte:

$$(1.9) F(t, x) = f^{-1}\left(\frac{\theta(t, x)}{\theta_0}\right) = g(\theta(t, x)), \theta(t, x) \in [\theta_0, 0],$$

où la fonction g est soumise aux conditions:

$$(1.10) g(0) = 0, g(\theta_0) = 1, g \text{ est décroissante sur } [\theta_0, 0], \text{ convexe, dérivable sur } (\theta_0, 0) \text{ et } \lim_{\theta \rightarrow 0} g'(\theta) = 0.$$

Une relation (1.9) pour une fonction quelconque g satisfaisant aux conditions (1.10) est appelée *loi constitutive* de la zone intermédiaire dans le processus de transformation quasi - statique $\delta \rightarrow \gamma$, θ_0 est un seuil de sous - refroidissement de l'interface, correspondant au VER.

2. Modèle dynamique de la transformation non-isothermique. On note par $w(t, x)$ la densité d'énergie par unité de volume, centré en x , au moment t , définie par:

$$(2.1) w(t, x) = c\theta(t, x) + \lambda F(t, x) + \mu,$$

où c est la chaleur spécifique par unité du VER de la zone intermédiaire, λ la chaleur latente fournie par la fusion des grains du VER, μ un facteur d'échelle.

Dans ce qui suite, nous supposons le processus de la transformation gouverné par l'équation de la conservation de l'énergie:

$$(2.2) \rho \frac{\partial w}{\partial t}(t, x) + \operatorname{div} \bar{q}(t, x) = h(t, x),$$

le transfert de la chaleur par conduction et soumis à la loi de Fourier $\bar{q}(t, x) = -k \operatorname{grad} \theta(t, x)$, $\bar{q}$ étant le flux moyen de chaleur du VER, k le

coefficient de conductivité thermique, ρ la densité de masse (homogène), h le terme - source, exercé sur le VER en tout point x et au moment arbitraire t .

À l'aide de la loi constitutive (1.9) on écrit une équation de la transformation de phase:

$$(2.3) \quad \rho \frac{\partial}{\partial t} (C\theta(t, x) + \lambda F(t, x)) - k \Delta \theta(t, x) = h(t, x),$$

pour tout $(t, x) \in Q = [0, T] \times \Omega$.

Remarque 2.1: L'équation (2.3) est une équation du type parabolique non-linéaire; mais si le processus se déroule à la température $\theta \in [\theta_0, 0]$, tel que $g'(\theta(t, x)) = -\frac{c}{\lambda}$, l'équation (2.3) dégénère dans une du type elliptique:

$$(2.4) \quad -k \Delta \theta(t, x) = h(t, x), \text{ pour tout } (t, x) \in Q.$$

Le trajet du processus thermique pour un VER centré en x , étant le sous-domaine de R^3 , occupé par la zone intermédiaire, c'est lui qui est caractérisé par les paramètres macroscopiques, les inconnues de l'équation (2.4), qui vérifie la loi constitutive (1.9). C'est la loi du comportement qui permet une formulation faible du problème de la transformation, tandis que les conditions de régularité sur les données sont les plus faibles.

Problème 2.2: Soit $g: [\theta_0, 0] \rightarrow R$, une fonction dérivable, avec g' fonction lipschitzienne sur $[\theta_0, 0]$; (θ_0 est un seuil du plus grand sous-refroidissement de l'interface), satisfait à:

$$(2.5) \quad g(0) = 0, g(\theta_0) = 1, g'(\theta_0) < 0, \forall \theta \in (\theta_0, 0), g'(0) = 0, g \text{ convexe.}$$

Retrouvez $\theta \in W^{1,1}_0(Q) \cap L^\infty(Q)$, $T > 0$, de sorte qu'il satisfasse l'équation

$$(2.6) \quad \rho \left(C \theta(t, x) + \lambda g'(\theta(t, x)) \right) \frac{\partial \theta}{\partial t} - k \Delta \theta(t, x) = h(t, x),$$

pour tout $(t, x) \in Q$ et les conditions aux limites et initiales:

$$(2.7) \quad \theta(0, x) = \theta_0(x), \forall x \in \Omega, \theta(t, x) = \beta(t, x), \forall (t, x) \in [0, T] \times \partial\Omega.$$

Remarque 2.3: Une catégorie particulière de matériaux, pour lesquels les fonctions g et h sont suffisamment régulières,

$g \in C^1([\theta_0, 0])$, $h^*(x) \in C^1([0, T])$, pour tout $x \in \Omega$ [4] et en même temps l'inconnue sera supposée régulière, $\theta \in C^2(Q)$, est celle des aciers.

On introduit une nouvelle inconnue du problème $\zeta = \theta$, on a l'équation d'équilibre

$$(2.8) \quad \rho(c + \lambda g'(\theta))\zeta_t - k\Delta\zeta + \lambda \rho g''(\theta)\theta_t^2 = \frac{\partial h}{\partial t}, \text{ pour tout } (t, x) \in Q,$$

qui doit être comparée, dans les conditions de régularité précisées, à l'équation précédente; le terme $\lambda \rho g''(\theta)\theta_t^2$ joue le rôle d'une perturbation.

On considère maintenant une nouvelle approximation du problème 2.2, ce qui est vrai même dans le cas d'une loi constitutive générale

$$(2.9) \quad F(t, x) \in G(\theta(t, x)),$$

où G est un graph généralisé discontinu (voir par exemple [6]). Un tel problème apparaît dans un processus thermique avec hystérésis.

On pose les équations:

$$(2.10) \quad \begin{aligned} \rho \frac{\partial \theta}{\partial t}(t, x) + \rho \lambda \zeta(t, x) - k \Delta \theta(t, x) &= h, \\ \frac{\partial F}{\partial t}(t, x) - \zeta(t, x) &= 0, \\ \zeta(t, x) &= g'(\theta(t, x))\theta_t(t, x) \end{aligned}$$

pour tout $(t, x) \in Q$.

3. Existence et unicité du problème de transformation de phase. Avec les notations: $U = (\theta, F)$, $LU = (-\Delta\theta, 0)$, $H = (h, 0)$,

$$D(A) = \{U \in R^2; 0 \leq F \leq 1, \theta_0 \leq \theta \leq 0, \text{ p. p. } t, \theta(t, x) \in \beta(t, x) \text{ sur } \partial\Omega\}$$

$$(3.1) \quad A(U) = (\lambda \rho \zeta, -\rho \zeta); \zeta = g'(\theta)\theta_t, \text{ p. p. } t, (t, x) \in Q$$

$$U(0) = U^0 = (\theta_0, F(0, x)) = (\theta_0, g(\theta_0)) \text{ dans } \Omega.$$

le système différentiel (2.10) devient:

$$(3.2) \quad H(t, x) \in \rho \frac{\partial U}{\partial t}(t, x) + LU(t, x) + A(U(t, x)) \text{ dans } Q, U(0) = U^0 \text{ dans } \Omega.$$

L'existence et l'unicité du problème de Cauchy pour (3.2) seront déduites dans la théorie des semigroupes nonlinéaires de contractions ([1]). Énonçons la notion bien connue de l'accrétivité; on prend quelques définitions.

Définition 3.1: Soit B un espace de Banach (même lattice de Banach), A une application nonlinéaire (éventuellement multivoque). $A: D(A) \subset B \rightarrow B$, est T -accrétive si

$$(3.3) \quad \| (U - U_1)^+ \| \leq \| (u_1 - u_2) + w(v_1 - v_2)^+ \|, \text{ pour } u_1, u_2 \in D, v_1 \in Au_1,$$

$v_2 \in Au_2, w > 0$. De plus, A est m -accrétive si A est une application accrétive et $(I - \lambda A)$ est surjective sur $D(A)$.

Soit l'espace R^2 muni de la norme $\| \cdot \|$, par rapport à qui R^2 est un espace de Banach (même lattice de Banach),

$$(3.4) \quad |U|_1 = |\theta| + |F|, \text{ pour } (\theta, F) \in R^2.$$

On va montrer maintenant que l'opérateur A est accrétif.

Proposition 3.2: L'ensemble $D(A)$, définie de (3.1), est non-vidé; l'opérateur A est m -accrétif si et seulement si $(cI + \lambda g): [\theta_0, 0] \rightarrow R$ est une fonction injective.

Démonstration: Soit $U = U_1 - U_2, \theta = \theta_1 - \theta_2, F = F_1 - F_2, \zeta = \zeta_1 - \zeta_2, \zeta_i = g(\theta_i)\theta_i$, et on prend $w > 0$. On a

$$\begin{aligned} \| (U + w(\rho\lambda\zeta, -c\rho\zeta))^+ \|_1 &= \| (\theta + w\rho\lambda\zeta)^+ \| + \| (F - w\rho\zeta)^+ \| = (\theta + w\rho\lambda\zeta)^+ + \\ (F - w\rho\lambda\zeta)^+ &= (\theta + w\rho\lambda\zeta)h_0 + (F - w\rho\lambda\zeta)h_1 = h_0 + Fh_1 + w\zeta(\rho\lambda h_0 - c h_1) = \\ &= \theta^+ + F^+ + w g'(\theta)\theta_i(\rho h_0\lambda - h_1c), \end{aligned}$$

où $h_0 \in H(\theta), h_1 \in H(F)$, H est la fonction de Heaviside. On remarque que $h_0 = 0, h_1 = 1, g'(\theta) < 0, \theta_i^+ > 0$, tel que $\| (u + w(\rho\lambda\zeta, -c\rho\zeta))^+ \|_1 \geq |\theta^+| + |F^+| = |U^+|_1$, pour tout $U \in D(A)$, ce qui permet d'appeler A un opérateur T -accrétif.

Il rest à montrer que $(I + wA)$ est une application surjective, pour tout $w > 0$. Soit $(f_1, f_2) \in R^2$ et l'équation $(I + wA)U = (f_1, f_2)$, on aura donc le système

$$\begin{aligned} \theta + w\rho\lambda\zeta &= f_1, \\ (3.5) \quad F - w\rho\lambda\zeta &= f_2, \\ \zeta &= g'(\theta)\theta_i \end{aligned}$$

On préfère éliminer ζ entre les deux relations; on a:

$$(3.6) \quad \theta + \lambda F = cf_1 + \lambda f_2, F = g(\theta),$$

ceci peut avérer la conclusion: $\lambda_{[a,0]}c + g\lambda$ est une application invertible et assure la solution unique pour le système, donc

$$(3.7) \theta \in (c\lambda_{[a,0]} + g\lambda)^{-1}(cf_1 + g f_2), (f_1, f_2) \in \text{Im}(I + wA)$$

mais comme la fonction g est univalente, on a F fonction unique.

On reprend l'opérateur linéaire $L: D(L) \rightarrow (L^1(Q))^2$, $LU = (-\Delta U, 0)$ et on a (ex. [1]):

$$D(D) = \{(\theta, F) / \theta(t, \cdot), F(t, \cdot) \in L^1(\Omega, R^2), \forall t \in [0, T]\}.$$

Proposition 3.3: L'application $A+L$ est m -accrétive sur l'espace $L^1(\Omega, R^2)$.

On expose un dernier résultat sur l'existence et l'unicité du système (3.2); il exploite des résultats sur les applications dissipatives de [1]:

Théorème 3.4: Soit $U^0 = (\theta^0, g(\theta^0)) \in L^1(\Omega, R^2)$ et $f \in L^1(\Omega \times]0, T])$, alors, le problème de Cauchy pour l'équation d'évolution de (3.2) a une solution faible (intégrable au sens de Benilan):

$$U(\cdot, \cdot) = (\theta(\cdot, \cdot), F(\cdot, \cdot)): [0, T] \rightarrow L^1(\Omega \times]0, T], R^2);$$

la dépendance de données h, θ^0, F^0 est continue et monotone. De plus, si $h \in BV(0, T; L^1(\Omega))$, $\Delta \theta_1 \in L^1(\Omega)$, alors U est lipschitzienne sur $[0, T]$.

C'est le moment de faire une

Remarque 3.5: Le résultat d'existence a été obtenu dans les conditions faibles de régularité des données initiales et aux limites. Pour nos considérations les données sont régulières; comme il suit, le problème 2.2 a une solution unique. Des conditions de régularité des problèmes du type parabolique assurent $\theta \in W^{1,1}_1(Q) \cap H^{1-\alpha, \frac{1}{2}-\alpha}(Q)$.

- [1] *V. Barbu*, Nonlinear Semigroups and Differential Equations in Banach Spaces, Noordhoff, Leyden, 1976
- [2] *Ph. Benilan*, Équations d'évolution dans un espace de Banach quelconque et applications, Thèse, Orsay, 1972
- [3] *C. Caginalp*, An analysis of a phase field model of a free boundary, Arch. Rat. Mech. Anal. 92, 1986, p. 205-245
- [4] *A. Fasano*, *M. Primicerio*, A Phase - Change Model with a Zone of Coexistence of Phases, IMA J. Appl. Math., 1988, 41, p. 31 - 46
- [5] *C. Ghifă*, Metalurgie Matematică. Analiza nestandard a proceselor metalurgice, Ed. Academiei, București, 1995
- [6] *A. Visintin*, Hysteresis and semigroups. Models of Hysteresis, (A. Visintin ed.) Pitman Research Notes in Math Series 286, 1993
- [7] *S. Zheng*, Some results on phase field equations. Free boundary problems involving solids (J.M. Charmand, H. Rasmussen eds.), Pitman Research Notes in Math Series, 1993

THE CHARACTERISATION OF COBALT COMPLEXES WITH SULFUR ATOMS DONOR LIGANDS

Laura Gorghiu - Universitatea "Valachia" Targoviste

Maria Brezeanu - Universitatea Bucuresti

Cornel Tarabasanu - Mihaila - Universitatea Politehnica Bucuresti

Introduction

This work is write down in a actually big area, these complexes constitute in mixes sulphides forerunners, supramolecular associations which are used like chatalitics and naturals processes models.

Although chemical literature shows the synthesis and characterisation of many complexes with thiourea ligand, however, until now, there weren't showed the characterisation of the heteropolynuclear complexes of this type.

Methods:

The complexes are characterised by elementary analysis, vibration and electronic absorption spectroscopy and by thermal analysis.

Results and discussions:

The elementary analysis permitted to establish the minimal formula of these complexes.

The results of this analysis are presented in the following table:

Table 1: Analytical dates

Nr det	Compound	Ni%		Co%		C%		N%		S%	
		calcul value	found value	calcul value	found value	calcul value	found value	calcul value	found value	calcul value	found value
1.	NiCoC ₂ H ₈ N ₄ S ₄ O ₈	12,71	12,64	12,77	12,55	5,20	5,15	12,13	12,05	27,72	27,80
2.	NiCoC ₂ H ₈ N ₄ S ₄ O ₈	11,60	11,89	11,66	11,24	23,73	23,12	11,07	11,17	12,65	12,58
3	NiCoC ₂ H ₈ N ₄ S ₄ O ₈	8,20	8,32	8,24	8,10	10,06	10,20	23,47	23,50	26,82	26,59
4	NiCoC ₂ H ₈ N ₄ S ₄ O ₈	7,14	7,25	7,18	7,08	8,73	8,90	27,26	27,18	23,36	23,40

With a view to establish the nature of ligands and their coordination mode, there were registering the vibration spectra in 400 - 4000 cm⁻¹ area. The results phrases by these spectra are presented in table 2:

Table 2: The vibration spectra:

CH ₃ N ₂ S	(1)	(2)	(3)	(4)	The assignments
415			418 m		δ (NCS)
	475 m				ν_2 (SO ₄)
468			490 m		δ (NCN)
		550 m			π (OCO)
	570 i 610 i 635 i				ν_4 (SO ₄)
		635 s			δ (OCO)
730	715 m	685 m	717 m	685 m	ν (C=S) + ν (NCN)
				835 s	ν_2 (NO ₂)
		910			ν (C C)
	945 s	970 s	980 s	980 s	ν
	990 m				ν_1 (SO ₄)
	1030 i 1100 vi 1140 vi				ν_3 (SO ₄)
		1030 s			ρ (CH ₃)
1083	covered	1060 s	1090 s	1070 s	ν (NCN) + γ (NH ₂) + ν (C=S)
				1330 m	ν_3 (NO ₂)
1380	1400 i	covered	1390 i	1370 m	ν (NCN) + ν (C=S)
1416	1435 i	1435 i	1440 m	covered	γ (NH ₂) + ν (NCN) + ν (C=S)
		1420			ν_1 (OCO)
1476	1515 i	1500 i	1485 i	1485 i	ν (NCN)
		1545 vi			ν_2 (OCO)
1625	1630 vi	1630 i	615 vi	1620	ω (NH ₂)

CH ₄ N ₂ S	(1)	(2)	(3)	(4)	The assignments
3200	3220 ν_i	3180 ν_i 3220	3180 i 3300 i	3120 3170	$\nu_i(\text{NH}_2)$
3300	3340 ν_i	[3320 ν_i 3420	[3380 i 3445 i	[3300 3370	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$

where: (1) - $[\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2(\text{SO}_4)_2]$; (2) - $[\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$;

(3) - $\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_6\text{Cl}_4$; (4) - $[\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_6](\text{NO}_3)_4$.

For the assignment of the bands which appear in these complexes spectra are used the special literature dates concerning the vibration modes of free thiourea and the vibration modes of acetate, sulfate and nitrate anions. There are used also the special literature dates concerning the vibration modes of some complexes which contain these anions and thiourea coordinated in different modes - mono, bidentat, or bridging ligand.

The modifications appear in all of the vibration modes of these ligands after coordination. These modifications consist in change of place and intensity of the bands.

For the modifications of the bands of thiourea vibration modes we can say that:

- $\Rightarrow$ the bands of the 3200 - 3500 cm^{-1} area - characteristics of $\nu_i(\text{NH}_2)$ and $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ vibration modes may be used for the fixing of the donor atom in respectively compound. So, the coordination of thiourea through sulphur atom don't lead to a modification of these bands. In the case of thiourea is coordination through nitrogen atom it establish the splitting of these bands in two groups and the reduction of their intensity, too.
- $\Rightarrow$ the B_1 vibration mode $\nu(\text{NCN})$ from 1476 cm^{-1} of free thiourea is sensible at sulfur coordination because C...S double bond character increases.
- $\Rightarrow$ the absorption band intensity corresponding to vibration modes $\nu(\text{NCN})$, $\gamma(\text{NH}_2)$ and $\nu(\text{C}=\text{S})$ decreases or disappears when thiourea is coordinated by the sulfur atom. In free thiourea spectrum this band is very intensive and is located at 1083 cm^{-1} .
- $\Rightarrow$ the absorption band of the 730 cm^{-1} by free thiourea spectrum corresponding to extend vibration $\nu(\text{C}=\text{S})$ and $\nu(\text{N}-\text{C}-\text{N})$. This

band is removed from smaller wave numbers which is in according to C=S double character decreasing.

On the basis of the vibration spectra (by table 2) we can conclude:

- ⇒ for the complex which is obtained by both metals sulfates, the vibration spectrum presents an intensive band to 1515 cm^{-1} . This band is assigned to $\nu(\text{NCN})$ extended vibration which characterises bridging thiourea between the metal ions. The spectrum presents also the characteristic bands of SO_4^{2-} anion which is bidentat coordinated.
- ⇒ for others synthesised complexes, the vibration spectra present an intensive band in $1485\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ area which is assigned to $\nu(\text{NCN})$ extended vibration when thiourea is monodentat coordinated by the sulfur atom. The spectra present also the assigned bands of $\nu_s(\text{NH}_2)$ and $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ vibration modes. However, these bands are reduced like intensity and are splited in two components which it shows that thiourea is coordinated by a nitrogen atom, too. So, the thiourea functions like a bidentat ligand with two different donor atoms.
- ⇒ for the synthesised complex by both metals acetates the IR spectrum presents the corresponding bands of $\nu_s(\text{OCO})$ and $\nu_{as}(\text{OCO})$ vibration modes to 1420 cm^{-1} and respectively 1545 cm^{-1} , and also the corresponding band of $\pi(\text{OCO})$ deformation vibration to 550 cm^{-1} . These bands indicate that the acetate anion functions like a chelat ligand.
- ⇒ the registered spectrum of the synthesised complex by the nitrate metals systems presents the absorption bands to 835 and 1335 cm^{-1} which are corresponded of the $\nu_2(\text{NO}_3)$ and respectively $\nu_3(\text{NO}_3)$. The bands are located at the same values like ionic nitrates. This fact indicates the NO_3 anion presence in the ionisation sphere compound.

For surrounding geometry metal ions information there were recording the electronic absorption spectra in $350\text{--}1300\text{ nm}$ area.

These spectra are presented in fig. 1 and fig. 2.

The qualitative comparing of the electronic absorption spectra of the obtained complexes indicates that the $[\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2(\text{SO}_4)_2]$

and $[\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_6](\text{NO}_3)_4$ spectra are similar and there are total different for the $[\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ and $[\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_6\text{Cl}_4]$ complexes spectra. (These two last spectra are also similar).

The comparison of the obtained dates with the dates that are presented in chemical literature shows that the bands of $[\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2(\text{SO}_4)_2]$ and $[\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_6](\text{NO}_3)_4$ spectra may be assigned to Co(II) and Ni (II) tetrahedral surrounding ions. The bands which appear in synthesised complexes by both acetate ions and respectively metal chlorides are assigned to Co(II) ion with a maximum spin $3d^7$ configuration and to $3d^8$ configuration Ni(II) with a octahedral surrounding (table 3):

Table 3: The assignment of the electronic spectra bands

Nr.	Compound	Colour	Absorption band (cm^{-1})	The assignments
1.	$[\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2(\text{SO}_4)_2]$ Td	blue	$16,6 \cdot 10^3$ $15,3 \cdot 10^3$ $13,8 \cdot 10^3$ $8,33 \cdot 10^3$	${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P}) (\nu_3) \text{Co(II) Td}$ ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P}) (\nu_3) \text{Ni(II) Td}$ ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{A}_2 (\nu_2) \text{Ni(II) Td}$ ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F}) (\nu_2) \text{Co(II) Td}$
2.	$[\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ Oh	violet	$18,5 \cdot 10^3$ $16,4 \cdot 10^3$ $14,2 \cdot 10^3$ $8,695 \cdot 10^3$ $8,33 \cdot 10^3$	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) (\nu_3) \text{Ni(II) Oh}$ ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) (\nu_3) \text{Co(II) Oh high spin}$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g} (\nu_2) \text{Ni(II) Oh}$ ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g} (\nu_1) \text{Co(II) Oh high spin}$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g} (\nu_1) \text{Ni(II) Oh}$
3	$\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_6\text{Cl}_4$ Oh	green	$21,7 \cdot 10^3$ $16,4 \cdot 10^3$ $13,0 \cdot 10^3$ $8,00 \cdot 10^3$ $8,00 \cdot 10^3$	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) (\nu_3) \text{Ni(II) Oh}$ ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) (\nu_3) \text{Co(II) Oh high spin}$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g} (\nu_2) \text{Ni(II) Oh}$ ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g} (\nu_1) \text{Co(II) Oh high spin}$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g} (\nu_1) \text{Ni(II) Oh}$
4	$[\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_6](\text{NO}_3)_4$ Td	dark green	$16,6 \cdot 10^3$ $15,8 \cdot 10^3$ $13,8 \cdot 10^3$ $1,1 \cdot 10^3$ $8,33 \cdot 10^3$	${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P}) (\nu_3) \text{Co(II) Td}$ ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P}) (\nu_3) \text{Ni(II) Td}$ ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F}) (\nu_2) \text{Co(II) Td}$ ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{A}_2 (\nu_2) \text{Ni(II) Td}$

- ⇒ In the $[\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2(\text{SO}_4)_2]$ electronic spectrum, the ν_3 absorption band (which corresponds to ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (P) transition for Co(II)) is split and located to 590-650 nm area.
- ⇒ Another absorption band of this spectrum corresponds to ${}^2\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_1$ (P) transition of Ni(II) ion with a tetrahedral surrounding.
- ⇒ In 1000-1300 nm area we can see only the absorption bands evolve and are characteristic to ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{A}_2$ for Ni(II) and ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (F) for Co(II).
- ⇒ Regarding the ν_1 absorption bands, we notice that the bands are removed in the IR area.

The $[\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_4\text{Cl}_6]$ complex electronic spectrum shows all of the absorption bands which correspond to Ni(II) in an octahedral coordination. These bands were characteristic to the following transitions: ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (P), ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$.

This spectrum also contains the absorption bands of Co(II) transitions: ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ (P), ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$. The bands show that Co(II) ion has a $3d^7$ configuration in a high spin state.

Of the basis of the resulted dates from the complexes electronic absorption spectra and with König formulae we can calculate the splitting parameter $\Delta = 10 \text{ Dq}$, the B - Racah parameter (which indicates the interelectronic repulsion's of the complexes) and the β nefelauxetic factor (in table 4).

Table 4: The spectral parameters values

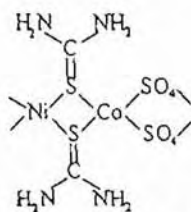
Nr. det.	Compound	Ni			Co		
		10Dq [cm ⁻¹]	B [cm ⁻¹]	β	10Dq [cm ⁻¹]	B [cm ⁻¹]	β
1.	$[\text{NiCoTu}_2(\text{SO}_4)_2]$	4495,33	708,4	0,680	4970	595,55	0,613
2.	$[\text{NiCoTu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$	8333	725,0	0,690	8669	578	0,590
3.	$[\text{NiCoTu}_6](\text{NO}_3)_4$	4495,33	709,4	0,680	5516	556,8	0,570
4.	$[\text{NiCoTu}_6\text{Cl}_4]$	8000	703,15	0,685	10305	713,66	0,730

The obtained splitting parameter (Δ) values for the octahedral synthesised complexes show a small length for the ligand crystal field. This fact is in accord with the assignment of the bands. The nefelauxetic parameter (β) values are from about 0,57 to about 0,73

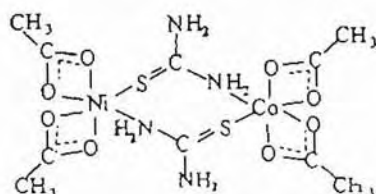
and indicate a prevalent ionic metal-ligand interaction. However, in a great measure it maintains the covalent metal-ligand interaction, too.

Conclusions:

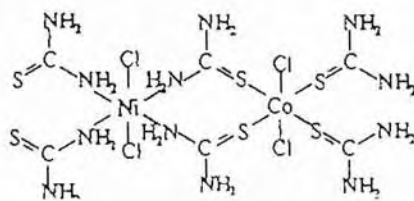
So, with all the obtained dates in quantitative elementary analyse, vibration and electronic absorption spectra, the most probable structural formulac for the synthesised complexes are the following:



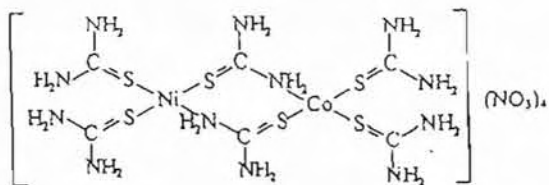
1. $[\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2(\text{SO}_4)_2]$



2. $[\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$



3. $[\text{NiCo}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_4\text{Cl}_4]$



THE STABILITY OF THE MOVEMENT OF A MECHANICAL SYSTEM OF CONSTANT MASS

Minai Guta - "Dunărea De Jos" University Galați
 Constantin Ghita - "Valahia" University Târgoviste

The Stability of the movement of a mechanical system of constant mass was studied by Leapunov and its main characteristics were: infinite interval of the movement (to $+\infty$), initial disturbant forces were small enough, and the stability of the non disturbant forces were studied only in the case of the initial disturbant forces.

Kataev studied the problem of the mechanical stability of a materials system in a finite lapse of time, submitted to disturbant forces initially finite and of disturbant forces constantly finite.

The first method that has permitted the complete resolving of the stability of the movement in a lapse of finite time was given by Kamenkov.

In this paper we will use Kamenkov's method in order to determine the conditions of stability of a non stationary (inconstant) movement of a mechanical system out of the equations of the first approximation, thus determining the interval in which the non disturbant movement is stable.

The stability of the movement of a material system when the constant disturbant forces that act over the system lack, is reduced to the determination of n functions $x_i(z)$, that satisfy the system of differential equations:

$$L^{\wedge} X P^{\wedge} + X_i, \quad i < i <_n \quad (1)$$

where functions $b_i(t)$ are real continuous functions, and where real continuous functions X_i , depend on t , the disturbant functions $x_i(t)$

being functions of class $K+1$, if functions $x_i(t)$ are functions of class K , and have the property of being null if all values of x are null.

These conditions imposed on functions are accomplished in the interval $t_0 \leq t \leq T$, $|x_i(t)| \leq h$, where $T \neq t_0$, $h \neq 0$, and $T, h \in \mathbb{R}$.

In the solving of the problem of a material system stability on a finite interval, starting from the movement t_0 , when the material system has been submitted to disturbant forces x_{i0} ($i=1,2$), Kamenkov has modified the definition of the stability of the mechanical system given by Leapunov, thus:

For any disturbant forces x_{i0} the verify the condition.

$$\sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^n a_{ij} x_{j0} \right)^2 \leq A$$

Where $\det \|a_{ij}\| \neq 0$, and A is a sufficiently small constant, one can determine an interval $[t_0, t_0+T]$ in which disturbant forces $x_i(t)$ give the in inequality:

$$\sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^n a_{ij} x_j \right)^2 \leq A$$

then the non disturbant movement in relation with x_i , $1 \leq i \leq n$, is stable on this interval.

If $T=0$ then the non disturbant movement is stable on the finite interval of time.

The system (1) can be written:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^n \left(p_{ij}(t_0) x_j + \Delta p_{ij}(t) x_j + X_i \right) \quad 1 \leq i \leq n \quad (2)$$

where $p_{ij}(t_0)$ are the values of coefficients $p_{ij}(t)$ for $t=t_0$ and $\Delta p_{ij}(t) = p_{ij}(t) - p_{ij}(t_0)$.

In order to find out the solutions of system (1) we shall consider the differential equation system with constant coefficient:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^n p_{ij}^0 x_j \quad 1 \leq i \leq n \quad (3)$$

where $p_{ij}^0 = p_{ij}(t_0)$ that has the characteristic determinant:

$$\det \| p_{ij}^{(0)} - \lambda I_n \| = 0 \quad (4)$$

that admits a member m of real roots and $2p$ complex roots.

We shall consider the problem of the determination of time interval in which the non disturbant movement is stable and take the case when characteristic equation (4) will have multiple roots.

After a linear transformation we will have:

$$y_i = \sum_{j=1}^n a_{ij} x_j \quad (5)$$

where $a_{ij} \in \mathbb{R}$, and $\det \| a_{ij} \| \neq 0$, will transform system (3) under canonical form, in which we have a number of real roots and a number of complex roots of the characteristic equation (4).

Supposing that for any initial values that satisfy condition (*) where a_{ij} are the coefficients of the linear transformation (5), we can introduce function r that depends on t :

$$r^2(t_0, t) = \sum_{i=1}^n y_i^2 = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^n (a_{ij} x_j)^2 \right) \quad (6)$$

where $x_i(t)$ $1 \leq i \leq n$ are the solutions of system (1).

When we calculate the expression $\bar{r} \frac{dr}{dt}$ we have:

$$\bar{r} \frac{dr}{dt} = H + S \text{ where } H = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_{ik} y_i y_k \quad S = \sum_{i=1}^n y_i Y_i \quad (7)$$

in which H is a square form in variables y_i , with coefficients of constant functions an limited in relation with t , and $S(t_0, t, y_i)$ is a function variables y_i and time t .

We can determine the following function out of (7):

$$r^2(t_0, t) = r^2 \exp_2 \int_{t_0}^t \frac{H(t_0, t, y_i) + S(t_0, t, y_i)}{r^2(y_i)} dt \quad (8)$$

where $y_i(t)$ $1 \leq i \leq n$ is solution to system (1).

We note $r_m^2(t_0, t)$ the superior margin of function $r^2(t_0, t)$ at moment t .

The movement will be stable on the finite time interval $[t_0, t_0 + T]$ and the inequity (*) will be satisfied, thing that can expressed by:

$$r_m^2(t_0, t) \leq r_0^2 \quad (9)$$

It results out of (8) that inequity (9) takes place, for an arbitrary choice of function S , and it will be necessary and sufficient that the square form H be negatively defined for any time interval t .

In order that the square form H be negatively defined, if is necessary and sufficient that in matrix $\|c_{ik}\|$ corresponding to this square form, the successive minors $D_k(t)$ of odd order be negative and the even ones be positive.

$$D_1(t) < 0, D_2(t) > 0, D_3(t) < 0, \dots, (-1)^n D_n(t) > 0 \quad (10)$$

Suppose for $t=t_0$ that conditions are accomplished.

Then no matter what elements $C_{ik}(t_0, t)$ are, in spite of their continuity, conditions (10) are accomplished within a finite time interval that is until the moment t , when determinative $D_n(t_1) = 0$ is canceled:

$$D_n(t_1) = 0 \quad (11)$$

Particularly it is necessary that the main minors of degree l be negative that is all real roots and real part of complex roots of the characteristic equation (4).

$$\begin{aligned} x_i &< 0 & 1 \leq i \leq m \\ \alpha_k &< 0 & 1 \leq k \leq p \end{aligned} \quad (12)$$

are negative.

The necessary conditions (10) for which the non disturbant movement be stable in a finite time interval (t_0, t_1) are even sufficient.

THE STUDY OF THE IONIC NITRIDING PROCESS APPLICATION ON 12% Cr STEELS FOR TOOLS AND COLD DEFORMATION DEVICES MANUFACTURING

Gh. Vlaicu and A. Arabagiu - Central & Research Laboratory, The Special Steel Complex,
sos. Gaesti, no 9-11, 0200 Targoviste, Romania, fax: + 40 13 11 11 15

Introduction

The ionic nitriding found a good application in the treatment of cold deformation devices that, because of the hard work conditions, must stand complex loads and show superior physico-mechanical properties. For example, the working rolls of plate cold rolling mills must stand loads with specific tensions of 1000 - 2000 N/m², must present hardness of 60 HRC, a very good toughness (a high rotating bending fatigue strength), must stand to outstanding dynamic tests (impacts, torsion) and must present a high wear hardness and outstanding tribological properties. The good behaviour in exploitation of these devices is conditioned by severe adjustments, high dimensional accuracy and the absence of clearance in gear system, reason for that the dimensional restrictions to the manufacturing of deformation devices are very exigent. So, for cold working are used special high-speed steels, maraging steels and very often (being more accessible) steels with 12% Cr. This article analyses the possibility of applying the ionic nitriding to steels with 12% Cr, referring to VMoCr120, pursuing the way of hardening by this supplemental treatment the working surface of the deformation devices, so that they meet the quality requirements.

The final mechanical properties of the cold working devices are the result of the technological interdependent factors, that interfere on the technological flow: processing, casting, forging, preliminary heat treatment, cold treatment, secondary heat treatment, rectifying and surface hardening and tempering by ionic nitriding process application.

The studied steel has the next chemical composition:

C	Mn	Si	Cr	Mo	V	S	P
1,63	0,42	0,30	11,5	0,51	0,29	0,014	0,01

The hardening is made at 1020 - 1080° C and tempering at the temperature of 500 - 520° C. After this treatment it is obtained a hardening structure with 59 - 61 HRC hardness.

Experiment

Samples with $\Phi = 15$ mm and $h = 8$ mm had been taking for the establishing of VMoC120 steel ionic nitriding process parameters. After the secondary heat treatment, the samples are subjected to the ionic nitriding process in the experimental equipment of the Central and Research Laboratory of the Special Steel Complex Targoviste (Fig. 1). The nitriding process parameters: discharge power, gaseous mixture ratio ($x = \text{nitrogen/hydrogen}$) nitriding temperature, exposing time were varied between imposed limits by the initial martensitic structure that must no be destroyed and by the final nitrided structure that must be obtained. The final structure must have high hardness and high tribological properties in combined layer and tenacious diffusion layer. The micro hardness method for establishing of the nitriding layer thickness is used. The curve HV 0.3 vs. distance by the sample edge was picking up. The d value (from the micro hardness profile) at which the layer hardness is:

$$H_v = \frac{H_{VM} - H_{VB}}{2,72} + H_{VB}$$

is considered to be the layer thickness. Where: H_{VM} is the maximum hardness of the layer and H_{VB} the basis material hardness (core).

The way in which the combined layer mean hardness varies with nitriding temperature had been analysing within the framework of the experiments made for the establishing steels (with 12% Cr) ionic nitriding technological parameters. The curves $\Delta H_v = f(T)$ are shown in Fig. 2.

The micro hardness curve (the profile) vs. distance by the sample edge is presented in Fig. 3. The nitrided layer thickness variation

(obtained by the² above mentioned method) vs. exposing time for various temperature values is presented in Fig. 4.

The formation's kinetic of layers at the nitriding of this kind of steel was pursued on samples at the following parameters: $I = 12 \text{ mA}$, $U = 1400 \text{ V}$, $N_2/H_2 = 1/1$, $T = 500^\circ \text{ C}$ and exposing times $t = 1\text{h}$, 1.5h , 2h , 2.5h , 3h . The qualitative and quantitative structural analyse was made by X-ray diffraction. The diffractograms are presented in Fig. 5. The unit normalisation and ASTM card index comparison were used for qualitative analyse. The integral intensity calculation method had been using for quantitative structural analyse. Only samples with the same quantity of co-existing phases were taking in account and only the representative peaks for the formed nitrided phases: (200) for γ'' structure and (100) for ϵ structure were analysed.

Results and conclusions

The next conclusions can be drawn from the experiments:

- the tempering must be done at a temperature above $t = 500^\circ \text{ C}$ to assure for the ionic nitriding treatment (that must be done at temperatures under the tempering one) enough temperature.

- the ionic nitriding made on austenitic structure of VMoC120 steel leads to the obtaining of a combined layer realised by γ'' and ϵ phases with a maximum hardness of

$HV_{0,3} = 1250$.

- the nitriding layer thickness for various temperatures varies with the exposing time after a $\sim \sqrt{t}$ law (for exposing times among 1 - 3h).

- the mean hardness of the obtained combined layer is lessening with the increase of the working temperature: from $HV_{0,3} = 1200$ at $T = 500^\circ \text{ C}$ to $HV_{0,3} = 750$ at 700° C . So, the indicated temperature to obtain a hard combined layer is $T = 500^\circ \text{ C}$.

The next conclusions are resulted from the diffractograms analyses:

- the configuration of the obtained layers at the ionic nitriding carried out on

VMoC120 steel in hardened-tempered state is complex. The superficial layer contains $(\text{Fe,Cr,Mo,V})_4\text{N}$ and $(\text{Fe,Cr,Mo,V})_{2,3}\text{N}$

nitrides that together with the diffusion layer confers outstanding mechanical properties to the metal [1].

With the increasing of the exposing time (from $t = 1\text{h}$ to $t = 3\text{h}$) the ϵ nitriding quantity formed initially in the superficial layer decrease and the γ'' nitriding quantity increases enough. The γ'' layer is harder [2].

So, at an exposing of 2 - 3h it will be obtained a combined layer formed by γ'' nitride and a smaller quantity (percentage) of ϵ nitride. The ϵ nitride has a low hardness but shows superior tribological properties and rust-resisting properties [3].

From these experimental results we can say that the ionic nitriding of VMoC120 steel must be done in the next technological conditions: temperature $T = 480 - 500^\circ\text{C}$, exposing time $t = 2\frac{1}{2} - 3\text{h}$, gaseous mixture $\text{N}_2/\text{H}_2 = 1/1$ and pressure $p = 3\text{ torr}$.

References

- 1 - EDENHOFER, B. "Traitement thermique" no. 80, 1973
- 2 - FARKAS, Sz., FILEP, E., BIRO, D. "Consfatuirea pe teme de tratamente termice",
22 - 23 aprilie 1982, Tg. Mures
- 3 - POURPRIX, Y. "Traitement thermique" no. 141, 1980

REMARKS ON DECOMPOSITION PRINCIPLES AND AN ECONOMIC INTERPRETATION

Mihaela Oprea (Predescu) - Universitatea "Valahia" Targoviste

1. Introduction

Many of linear programming problems are difficult to solve because of large dimensions. But in many cases their structures contains 0 with constraint coefficients matrix.

If we consider the following linear problem:

$$\begin{aligned} & \sup \left(\sum_{i=1}^r c_i' x_i \right) \\ & \text{subject to :} \\ & 1) \quad A_i x_i = b_i \quad 1 \leq i \leq r \\ & \quad \sum_{i=1}^r B_i x_i = b_0 \\ & \quad x_i \geq 0 \end{aligned}$$

where $A_i \in M_{m_i, n_i}$; $B_i \in M_{m, n_i}$, x_i , c_i and b_i are vectors.

For example the constraint coefficients matrices A has the particular form:

$$A = \begin{pmatrix} A_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & A_2 & 0 & & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & A_r \\ B_1 & B_2 & B_3 & & B_r \end{pmatrix}$$

We shall obtain immediately an economic interpretation for the particular form of the problem (1) if we consider r economical units lead by the main center (r centralized economic units).

Let be i = economical unit, $1 \leq i \leq r$

The vertex x_i whose components represent the level of economic activities verify the following constraints:

$$(2) \begin{cases} A_i x_i = b_i \\ x_i \geq 0 \end{cases}$$

On the other hand there are general restrictions whose are required by the affiliation of the economic units at the centralized center. These restraints are named "couple restrictions".

We assume the following form of these restrictions:

$$(3) \sum_{i=1}^r B_i x_i = b_0$$

The focus of the problem is to optimize these activities unfolded by these economical units.

Obviously, we must to maximize the function

$$(4) z = \sum_{i=1}^r c_i^T x_i$$

Given the linear problem (1) its dual:

$$(5) \left\{ \inf \begin{cases} \sum_{i=1}^r b_i^T u_i \\ \text{subject to} \\ A_i^T u_i + B_i^T u_0 \geq c_i, 1 \leq i \leq r \\ u_i \text{ arbitrary} \quad 0 \leq i \leq r \end{cases} \right.$$

The components of the vertex u_0 represented by the "couple variables" which give us a relation between dual variables $u_1, \dots, u_r$.

Thus we consider for each i , $1 \leq i \leq r$, the following linear problem:

$$(6) P_{i(u)} : \begin{cases} \sup (c_i^T - u^T B_i) x_i \\ A_i x_i = b_i \quad u \in R^m \\ x_i \geq 0 \quad 1 \leq i \leq r \end{cases}$$

We'll see that the next result give us a method to solve problem (1). (Sec (1))

2. Decomposition principle

Theorem (See (1))

Let be $u \in \mathbb{R}^m$ fixed and we have optimal solutions for the problems $P_{i(u)}$, $1 \leq i \leq r$

If x_i^* , $1 \leq i \leq r$ are optimal solutions for $P_{i(u)}$, $1 \leq i \leq r$ and the condition:

$$(7) \quad \sum_{i=1}^r B_i x_i^* = b_0,$$

then $x^* = (x_1^*, \dots, x_p^*)$ is optimal solution for (1).

Proof: Because of the condition (7) we have x^* is a program of problem (1)

Let be $x = (x_1, \dots, x_p)$ another program of problem (1) and then x_i , $1 \leq i \leq p$ are programs of problem $P_{i(u)}$, $1 \leq i \leq r$

But x_i^* is optimal solution of problem

$$P_{i(u)} \Rightarrow (C_i^T - u^T B_i) x_i \leq (C_i^T - u^T B_i) x_i^* \quad 1 \leq i \leq r \quad (*)$$

Summarize obtain:

$$\sum_{i=1}^r c_i^T x_i - \sum_{i=1}^r c_i^T x_i^* \leq \sum_{i=1}^r u^T (b_i x_i - B_i x_i^*)$$

$$\text{From hypothesis: } \sum_{i=1}^r B_i x_i^* = b_0$$

Thus, we shall obtain:

$$\sum_{i=1}^r u^T (B_i x_i - B_i x_i^*) \leq u^T (b_0 - b_0) = 0$$

Obviously (*) becomes: $\sum_{i=1}^r c_i^T x_i \leq \sum_{i=1}^r c_i^T x_i^* \Rightarrow x^*$ optimal solution for problem (1).

Remark: This result have been mentioned we have a decomposition principle with its above economic interpretation:

The focus is to solve the subproblems $P_{i(u)}$, $1 \leq i \leq r$ and their optimal solutions must verify the relation $\sum_{i=1}^r B_i x_i^* = b_0$.

3. Economic interpretation

In the same way the "Dantzig - Wolfe" principle give us an economic interpretation if consider the above problems.

For instance $A_i x_i$ is a cantity of resources, x_i^* representing the optimal level of activities; $z = \sum_{i=1}^r c_i^T x_i$ representing general cost and the unitar vertex u^T is the prices vertex.

If use a positive cantity of resource $j: \{ (B_i x_i)_j > 0 \} \Rightarrow$ the disposable descreases. Thus the cost wice increases and result $u_j < 0$. Now the price $-u_j > 0 \Rightarrow -u_j (B_i x_i)_j > 0 \Rightarrow$ the cost will increases.

$\{ c_i^T - u^T B_i \} x_i > 0$ where the general term $c_i^T x_i$ represented the direct contribution to the general cost $\left(\sum_{i=1}^r c_i^T x_i \right) < -2$

We wish to investigate, for example, an non-linear programming problem:

$$(8) \inf \{ f(x) | g_i(x) \leq 0, i=1, \dots, m \},$$

Because linear method involve a strong instrument is natural to try to solve non-linear problems using linear methods (this kind of approach was discovered by Wolfe).

Thus, we consider a network and $x_1 \dots x_T$ are network - point .

We note that we work in convex hypothensional we can write

$$x \leq \sum_p \lambda_p x_p$$

whithout difficulty: $\lambda_p \geq 0, \sum_i \lambda_i = 1$

The wolfe's ideeas was to write the function under the form:

$$f = \sum_p \lambda_p f(x_p) \text{ with } \begin{cases} \lambda_p \geq 0 \\ \sum_p \lambda_p = 1 \end{cases}$$

Replacing f and g_i with their linear function, obtain a linear problem in λ_p variables:

$$(9) \quad \begin{cases} \inf \left(z = \sum_{p=1}^T \lambda_p f(x_p) \right) \\ \sum_{p=1}^T \lambda_p g_i(x_p) \geq 0 \quad i \geq 1, \dots, m \\ \sum_{p=1}^T \lambda_p = 1 \\ \lambda_p \geq 0 \end{cases}$$

The approximation of the optimal solution is $x^k = \sum_{p=1}^T \lambda_p^k x_p$

Now we get obtain another linear specific problem and we can solve it with well-known decomposition principles.

References

- C. Zidaroiu "Programarea Lineară"
L.S. Lasdon "Teoria optimizării sistemelor mari", Ed. Tehnica, 1975

FERRO-ALLOYS SPECTROCHEMICAL ANALYSIS BY SOLID SOLUTION TECHNIQUE

Gh. Vlaicu, N. Pavel, F. Pirsan - *The Special Steel
Complex, Târgoviste, Romania*

M. Iordan - *University 'VALACHIA' Târgoviste, Romania*

Abstract

The paper presents the experimental results obtained on ferro-alloys (ferro-manganese, ferro-chromium, ferro-silicon and ferro-molybdenum) spectrochemical analysis by wavelength-dispersion X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF). The samples were prepared by solid

solution technique. The precision of the sample preparation method had been determining in the case of ferro-manganese. The calibration curves for all chemical elements of interest were established using certified reference materials produced by BAS-England and Brammer Standards-USA. The comparison of the experimental results and the allowed deviations by wet chemical analysis methods confirms the analytical performances of WDXRF spectrochemical method on samples prepared by solid solution technique.

1. Introduction

The ferro-alloys are one of the basic raw materials in steel processing. Their chemical composition must be checked to confirm their necessary quality for steel alloying.

The common method used in chemical analysis of ferro-alloys is wet chemical method. Although the wet chemical method presents the advantages of an absolute analysis this method is often laborious and shows high time and reactive consumption. Also the wet

chemical method is not fully automated, the operator having a very important role, and this can lead to low precision.

The ferroalloy WDXRF spectrochemical analysis is a modern method that can be fully automated and leads to high precision. The short analysis time (about 30 minutes from the sample taking time) allows to take real time decisions referring to the next utilisation of the ferro-alloy.

The most common sample preparation techniques in ferro-alloys WDXRF spectrochemical analyses are:

a) grinding and pressing technique [1]

In this technique the sample is milled and the powder is formed into a self-supporting pellet or briquet in a hydraulic press at pressure up to 7000 kg/cm^2 . The powder may be briqueted as is, with a binder (such as boric acid, starch or cellulose), with a cellulose or other backing, or in a shallow aluminium cup. This sample preparation method shows a low reproducibility due to the following effects:

- particle size effect which leads to inhomogeneities,
- mineralogical 'effect', notably where the mineralogical composition of the sample is variable.

b) solid solution technique [2]

2. Solid solution sample preparation technique

This modern preparation technique consists of following processes:

- the ferro-alloy sample is milled up to an established grain size ($<200 \mu\text{m}$)

- a measured quantity of ferro-alloy is mixed with the appropriate quantity of oxidising agents. The mixture is placed on a flux layer in a platinum-gold crucible like in Fig. 1. The platinum-gold crucible is heated in a radio-frequency furnace at very well controlled temperatures.

- in the first stage, the crucible is heated to temperatures about 800°C and the ferro-alloy elements are oxidised. In the second stage,

the crucible is heated to temperatures about 1200 °C, the flux is fused and the oxides' resulted from the ferro-alloy are dissolved in the melted flux.

-the solution is homogenised by mechanical stirring and is casted in a casting dish where takes place the solidification process. The obtained bead is ready for spectrometer presentation.

Error! Objects cannot be created from editing field codes.

Fig. 1. The position of the sample preparation recipe components in the Pt-Au crucible.

The solid solution technique presents, for ferro-alloy sample's preparation, the following advantages:

- no mineralogical and particle effects
- homogeneous samples
- easy to prepare standards
- blanks are possible
- odd shaped samples can be analysed
- reduction of absorption and enhancement effects
- correction possible via standard addition

The disadvantages of solution techniques are:

- the volatile elements, like carbon and sulphur can not be analysed because they volatile compounds form
- difficult trace element analysis due to dilution
- high backgrounds
- increased absorption of long wavelengths (light elements).

3. Experiments

3.1 Sample preparation recipe

The ferro-alloy sample's preparation recipes were established for a Philips PEARL'X 3 automatic furnace. For this furnace all the parameters involved in the preparation process can be programmed and controlled leading to a high process reproductibility.

The sample preparation recipes for ferro- manganese, ferro-chromium, ferro - silicon and ferro-molybdenum were optimised.

In the preparation recipe optimisation the following parameters were considered :

a) the flux type

The most commonly used fluxes in the solid solution techniques are lithium tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), sodium tetraborate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), lithium metaborate (LiBO_2). Lithium tetraborate was chosen because this flux allows a better light element's analysis (P,Si,Al) due to the weak X-ray absorption. It is less hygroscopic than others fluxes, it has a low viscosity in the molten form and it doesn't crystallise very easy.

b) sample/flux mass ratio

The ratio is optimised for light elements (P,Si,Al) and low concentration analysis. The maximum quantity of sample is limited by the flux capacity to dissolve the sample (saturation point of flux). In addition, higher concentrations of sample reduce the probability of crystallization.

c) additives to fluxes

For ferro-alloys some materials must be added to the flux for different purposes.

Oxidants are added to oxidise the ferro-alloy particles in order to dissolve them in the flux. The oxidants used are NaNO_3 , KNO_3 , and $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Heavy absorbers are added to the flux to increase the x-ray absorption and to decrease the matrix effect. As heavy absorber is used $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Also the Sr is used like internal standard for ferro-manganese analysis.

The releasing agents reduce the melt adherence on platinum crucible and dish. The NaI was used like a releasing agent.

The fluidization agents decrease the flux acidity and increase the melting fluidity for a better casting. The Na_2CO_3 is used as fluidization agent. The additives' quantities are experimentally optimised.

d) oxidation, fusion, casting temperatures and times

These parameters are optimised to assure a full oxidation of ferro-alloy material, a good homogeneity of the melt and a complete covering of the casting dish.

e) bead thickness

The bead has low Z components in high concentration and it acts as a light absorber. The primary X-ray radiation has a quite long path (~1mm) for these matrixes. Experimentally a bead thickness of about 3mm is proved to be sufficient to absorb completely the primary X-ray beam.

All chemical substances and the ferro-alloy powders are dried in drying house at 105 °C (the drying time being established by constant weight procedure).

The losses of ignition (LOI) are estimated for additives and ferro-alloys. The sources of LOI in ferro-alloys are C and S because, during the melting process, C and S are volatile compounds form.

3.2. Sample preparation method precision

The primary source of errors in ferro-alloys WDXRF analysis arises from the sample preparation process. The uncertainty in terms of precision had to be established in order to estimate the overall uncertainty.

The experimental procedure to evaluate sample preparation precision is presented in the case of ferro-manganese.

The procedure consists in the following operations:

- a ferro-manganese sample was drawn from the existent raw material store. The sample was milled up to a grain size <200µm and then homogenised and dried.

- eight beads from this sample were preparing, using the Philips PERL'X3 furnace, in the same conditions (preparation recipe, oxidation-fusion-casting programme parameters and operator).

- these beads were measured, using Philips PW1606 spectrometer, in the following way:

1. each bead measured once
2. one of the bead measured eight times.

- the precision's for each measurement set, ϵ_1 and ϵ_2 , are evaluate in terms of relative standard deviations. ϵ_2 means the precision of the measurement process and ϵ_1 means the overall process precision (sample preparation and measuring). The sample preparation process error is $\epsilon = \sqrt{\epsilon_1^2 - \epsilon_2^2}$.

3.3. Results and conclusions

The experimental results regarding the sample preparation method precision are presented in Table 1.

The Table 1. shows that the sample preparation and measuring process error is smaller then the precision of wet chemical analysis in conditions of repetability (allowed deviation in the same laboratory). The conclusion is that the solid solution technique applied to ferro-alloys is enough stable to permit measurements with an accuracy less then wet chemical analysis.

The calibration curves are established using certified reference materials (CRM's) produced by Brammer Standards-USA and BAS-England.

An analytical program is established for each type of ferro-alloy. The samples were measured sixty seconds with a Rhodium X-ray tube using 45 kV and 55 mA. These parameters were selected to excite all the elements in samples and to obtain a good counting statistic at low concentration levels.

Table 1. The precision of the sample preparation method

Elem. name	Statistics on first set of measurements (each bead measured once)			Wet chemical precision (abs. dev., %)	Statistics on second set of measurements (one bead measured eight times)			ϵ
	Mean value (%)	Rel. std. deviation ϵ_1 (%)	Abs. std. deviation (%)		Mean value (%)	Rel. std. deviation ϵ_2 (%)	Abs. std. deviation (%)	
Mn	77.04	0.245	0.189	0.40	76.97	0.064	0.050	0.236
Si	2.40	0.417	0.010	0.07	2.405	0.324	0.008	0.262
P	0.546	0.688	0.004	0.015	0.550	0.440	0.002	0.529
Fe	13.52	0.267	0.036	----	13.51	0.101	0.014	0.247
Cr	0.048	1.352	0.001	----	0.047	1.069	0.0007	0.828

The mathematical model used in regression analysis is [3] :

$$C = D + E \cdot R(1 + \sum \alpha \cdot C_i) \quad (1)$$

For ferro-manganese and ferro-chromium inter-element coefficients α are theoretical calculated using ALPHAS program [1].

The parameter's which defines the regression quality are the root mean square standard deviation:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n-j} \sum_{i=1}^n (C_{chem_i} - C_{calc_i})^2} \quad (2)$$

and K factor:

$$K = \sqrt{\frac{1}{n-j} \sum_{i=1}^n \frac{(C_{chem_i} - C_{calc_i})^2}{C_{chem_i} + C_0}} \quad (3)$$

where .

C_{chem} is the certificated concentration

C_{calc} is the calculated concentration

n is the number of experimental points (number of reference beads)

j is the number of calibration curve coefficients calculated by regression

$C_0=0.1\%$

The K factor allows to calculate the analytical error at a given concentration level, ΔC :

$$\Delta C = K \sqrt{C_{\text{calc}} + C_0} \quad (4)$$

Fig. 2 shows the calibration curve of silicon in ferro-silicon. It can be observed the linearity of this curve on a very wide concentration range. This is a feature arising from the sample dilution in beads (dilution coefficient 1:18).

Error! Objects cannot be created from editing field codes.

Fig. 2. The calibration curve for silicon in ferro-silicon.

Table 2, 3, 4 and 5 summarise the regression results for ferro-manganese, ferro-chromium, ferro-silicon and ferro-molybdenum respectively.

Table 2. The regression results for ferro-manganese.

Elem. name	CRM's name	Concentration's (%)		RMS (%)	K factor	Analytic errors ΔC (%)	Wet chemical uncertainties (%)
		Certified	Calculated				
SI	Femn1	0.40	0.415	0.00872	0.0096	0.007	0.04
	BS120d *	0.57	0.565			0.008	0.04
	BS120c *	0.64	0.630			0.008	0.04
	BS120b *	0.72	0.713			0.009	0.04
	BS120	0.80	0.802			0.009	0.04
	BS208/2d	0.98	0.970			0.010	0.04
	*	1.25	1.248			0.011	0.06
	BS208/2b	1.41	1.406			0.012	0.06
	*	1.88	1.894			0.014	0.06
	BS208/2	2.05	2.051			0.014	0.06
	Femn2						
	Femn2a *						

MN	BS208/2d	54.93	55.23	0.3215	0.0394	0.29	0.80
	*	57.44	57.43			0.30	0.80
	BS120d *	62.42	61.89			0.31	0.80
	Femn2c *	63.43	63.57			0.31	0.80
	BS120c *	70.75	70.73			0.33	0.80
	BS208/2b	70.92	71.05			0.33	0.80
	*	76.05	76.09			0.34	0.80
	BS120b *	77.	77.21			0.34	0.80
	Femn2	78.3	78.35			0.35	0.80
	BS208/2	79.08	78.86			0.35	0.80
	BS120	84.21	83.92			0.36	0.80
	Femn1	85.59	85.92			0.36	0.80
	Femn2a *						
	BS120a *						

Table 3. The regression results for ferro-chromium.

Elem name	CRM's name	Concentration's (%)		RMS (%)	K factor	Analytic errors ΔC (%)	Wet chemical uncertainties (%)
		Certified	Calculated				
C/R	BS130/1a	41.55	41.56	0.3251	0.0413	0.27	0.35
	*	42.36	42.58			0.27	0.35
	BS130/2a	47.85	47.73			0.29	0.35
	*	51.60	51.45			0.30	0.35
	BS130/3	52.33	52.45			0.30	0.35
	BS130/1	52.60	52.47			0.30	0.35
	Fecr/1a *	62.70	62.37			0.33	0.45
	BS130/2	62.77	62.88			0.33	0.45
	BS130/2b	63.57	63.17			0.33	0.45
	*	73.88	74.10			0.35	0.50
	BS130/1b	85.71	86.06			0.38	0.50
	*						
	Fecr/1						
	BS204/4						
	BS204/4b						
	*						

Note : * means that these standards were obtained using standard addition technique.

Table 4. Regression results for ferro-silicon.

Elem. name	CRM's name	Concentration's (%)		RMS (%)	K factor	Analytic errors ΔC (%)	Wet chemical uncertainties (%)
		Certified	Calculated				
SI	BS140/1a *	36.16	36.17	0.1403	0.0185	0.11	0.50
	BS140/4a *	39.84	39.83			0.12	0.50
	BS140/1	45.20	45.24			0.12	0.50
	37E	46.5	46.44			0.13	0.50
	BS140/4	49.80	49.93			0.13	0.50
	BCS305-1a *	60.00	59.73			0.14	0.50
		75.00	75.13			0.16	0.50
	BCS305-1						

Table 5. Regression results for ferro-molybdenum.

Elem name	CRM's name	Concentration's (%)		RMS (%)	K factor	Analytic errors ΔC (%)	Wet chemical uncertainties (%)
		Certified	Calculated				
MO	BCS231/4b *	42.00	41.88	0.3383	0.0424	0.28	0.40
		56.00	56.04			0.32	0.40
	BCS231/4a *	59.65	59.91			0.33	0.40
		64.40	64.73			0.34	0.50
	508-1	68.00	67.62			0.35	0.50
	BCS231/4c *	70.00	69.74			0.35	0.50
	Femo-68						
	BCS231/4						

Note : * means that these standards were obtained using standard addition technique.

Comparing the analytical errors with the uncertainties of wet chemical methods (allowed deviations between two laboratories) shown in Table 2, 3, 4 and 5 in can be concluded that the WDXRF

analysis of ferro-alloys using solid solution technique leads to higher accuracy's. Also, the method is faster and can be easily automatized.

References

- [1] E. P. Bertin *Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis*, 405,(1978)
- [2] D. A. Stephenson *Anal. Chem.* ,41,966,(1969)
- [3] W. K. de Jongh *X-Ray Spectrometry* ,2,151,(1973)

VARIATIONAL METHODS FOR PERTURBED LAPLACE PROBLEM WITH MIXED BOUNDARY CONDITIONS

Cristinel Mortici - Universitatea "Valahia" Targoviste

Let $\Omega \in \mathbb{R}^n$ be a bounded domain with C^1 - boundary $\partial\Omega$ and Γ a part of $\partial\Omega$ with the area $\text{meas } \Gamma > 0$.

There exists a cube $K = \{x \mid |x_i| < a, 1 \leq i \leq n\}$ which contains Ω .

Let us consider the following problem:

$$\begin{aligned} (1) \quad & \begin{cases} \Delta u + Pu = f & \text{on } \Omega \\ u = 0 & \text{on } \Gamma \\ \frac{\partial u}{\partial n} = 0 & \text{on } \partial\Omega - \Gamma \end{cases} \end{aligned}$$

where $f \in L_2(\Omega)$ and $P: D(P) \subset L_2(\Omega) \rightarrow L_2(\Omega)$ is a differential operator, $D(P)$ dense in $L_2(\Omega)$.

We'll use variational theorem for the linear case, then Riesz method for construction of a minimizing sequence and finally we'll give the approximation error.

For the non-linear case we'll use the variational theorem of Langenbach.

1. Linear Case

Let us denote

$$D(B) = D(P) \cap \left\{ u \in C^2(\Omega) \mid u = 0 \text{ on } \Gamma, \frac{\partial u}{\partial n} = 0 \text{ on } \partial\Omega - \Gamma \right\} \text{ which}$$

remains dense in $L_2(\Omega)$.

Theorem 1. Suppose that $P: D(B) \rightarrow H$ ($H = L_2(\Omega)$) is a linear, symmetric operator such that.

(2) $\langle Pu, u \rangle \leq c \|u\|^2$, ($\forall$) $u \in D(B)$, where $c \in (0, 2a^2/n)$. Then:

a) The functional $F: D(B) \rightarrow \mathbb{R}$,

(3) $F(u) = \int_{\Omega} (|\nabla u|^2 - Pu(x)u(x) + 2f(x)u(x)) dx$, is lower bounded;

b) If problem (1) has a solution $u_0 \in D(B)$, then this solution is unique and it realize $\min F(u)$;

c) If there exists $u_0 \in D(B)$ such that $F(u_0) \leq F(u)$ for every $u \in D(B)$, then u_0 is the unique solution of problem (1).

d) Minimizing sequences of F are convergent in $L_2(\Omega)$ and they have the same limit denoted by $u^* \in L_2(\Omega)$ which is generalized solution in sense of Sobolev of problem (1). If $u^* \in D(B)$, then it is the classical solution.

Demonstration. The conditions of fundamental variational problem ((1), page 127) are fulfilled for the following functional background:

$$H = L_2(\Omega), B: D(B) \subset H \rightarrow H, Bu = -\Delta u - Pu.$$

Problem (1) is equivalent with

$$(1') Bu = -f, f \in L_2(\Omega)$$

We must to verify that B is linear (obviously), symmetric and strict positive.

Indeed:

$$\langle Bu, v \rangle = \langle -\Delta u - Pu, v \rangle = -\langle \Delta u, v \rangle - \langle Pu, v \rangle = \langle \nabla u, \nabla v \rangle - \langle Pu, v \rangle = \langle \nabla v, \nabla u \rangle - \langle u, Pv \rangle = \langle Bv, u \rangle.$$

$$\langle Bu, u \rangle = \|\nabla u\|^2 - \langle Pu, u \rangle \geq 2a^2/n \|u\|^2 - c \|u\|^2 = \gamma^2 \|u\|^2, \text{ where } \gamma^2 = 2a^2/n - c > 0.$$

I have used Friederichs inequality (4):

$$(4) \|\nabla u\|^2 \geq 2a^2/n \|u\|^2$$

$$F(u) = \langle Bu, u \rangle - 2 \langle -f, u \rangle = \langle -\Delta u - Pu, u \rangle + 2 \langle f, u \rangle =$$

$$\|\nabla u\|^2 - \langle Pu, u \rangle + 2 \langle f, u \rangle \leq \int_{\Omega} (|\nabla u|^2 - Pu(x)u(x) + 2f(x)u(x)) dx$$

The conclusion follows from fundamental variational theorem.

2. Riesz method for construction of a minimizing sequence

We'll give a minimizing sequence for functional (3) in case $\Omega = [0, a] \times [0, b] \subset \mathbb{R}^2$

Let us suppose that the system $(u_{mn})_{m,n \in \mathbb{N}}$ is total in $H = L_2(\Omega)$, where

$$u_{mn} = \sin \frac{m\pi x}{a} \sin \frac{n\pi y}{b}, \quad m, n \in \mathbb{N}$$

That means that the system $(u_{mn})_{m,n \in \mathbb{N}}$ is dense in energetic space H_B endowed with energetic scalar product.

$$(5) \quad \langle u, v \rangle_{H_B} = \langle Bu, v \rangle_H, \quad u, v \in D(B).$$

System $\varphi_{mn} = \frac{1}{\|u_{mn}\|_{H_B}} u_{mn}$ is orthonormal and total in H_B

and now we can calculate Riesz coefficients:

(6)

$$a_{mn} = \langle f, \varphi_{mn} \rangle_{H_B} = \int_0^a \int_0^b f(x, y) \varphi_{mn}(x, y) dx dy = r_{mn} \int_0^a \int_0^b f(x, y) \sin \frac{m\pi x}{a} \sin \frac{n\pi y}{b} dx dy,$$

where $r_{mn} = \|u_{mn}\|_{H_B}$.

System $\left(\frac{2}{\sqrt{ab}} u_{mn} \right)$ is orthonormal and total in $L_2(\Omega)$ and results that

$$(7) \quad f_{mn} = \int_0^a \int_0^b \frac{2}{\sqrt{ab}} \sin \frac{m\pi x}{a} \sin \frac{n\pi y}{b} f(x, y) dx dy \quad \text{are Fourier coefficients of } f \in L_2(\Omega).$$

Therefore

$$(8) \quad a_{mn} = \frac{\sqrt{ab}}{2} r_{mn} f_{mn}$$

Minimizing sequence for F is

$$(9) \quad u_n(x, y) = \sum_{j,k=1}^n a_{kj} \varphi_{kj}(x, y) = \frac{\sqrt{ab}}{2} \sum_{j,k=1}^n f_{kj} \sin \frac{k\pi x}{a} \sin \frac{j\pi y}{b}$$

and the minim point, which is also the unique solution of problem (1) is:

$$u_0 = \frac{\sqrt{ab}}{2} \sum_{j,k=1}^{\infty} f_{kj} \sin \frac{K\pi x}{a} \sin \frac{j\pi y}{b}$$

Approximation error will be

$$\varepsilon_n = \|u_n - u_0\|_{H_0}^2 = \sum_{j,k \geq n+1} a_{kj}^2 = \sum_{j,k \geq n+1} \frac{ab}{2} r_{kj}^2 f_{kj}^2 \leq \frac{ab}{2} \|f\|_H^2 \sum_{j,k \geq n+1} r_{jk}^2$$

Also

$$(10) \quad \|u_n - u_0\|_{H_0}^2 \leq \frac{ab}{2} \|f\|_H^2 \sum_{j,k \geq n+1} r_{jk}^2$$

and therefore

$$(11) \quad \|u_n - \varphi(u_0)\|_H^2 \leq \frac{ab \|f\|_H^2}{2 \sqrt{\frac{2a^2}{n} - c}} \sum_{j,k \geq n+1} r_{jk}^2$$

3. Nonlinear case

Theorem 2. Let $P: D(B) \subset H \rightarrow H$ a nonlinear differential operator such that:

- 1) P has linear Gateaux differential on $D(B)$;
- 2) The map $u \rightarrow \langle (DP)(u)h_1, h_2 \rangle$ is continuous on $D(B)$, for every $h_1, h_2 \in D(B)$;
- 3) $\langle (DP)(u)h_1, h_2 \rangle = \langle (DP)(u)h_2, h_1 \rangle$, $(\forall) u, h_1, h_2 \in D(B)$;
- 4) There exists a constant $c \in (0, 2a^2 - n)$ such that $\langle (DP)(u)h, h \rangle \leq c \|h\|^2$, $h \in D(B)$

Then the following assertions are true:

- a) The functional $F: D(B) \rightarrow \mathbb{R}$,

$$(12) \quad F(u) = \frac{1}{2} \|\nabla u\|_H^2 + \langle f, u \rangle_H - \int_0^1 \langle P(t_u), u \rangle_H dt$$

is lower bounded;

b) If $u_0 \in D(B)$ is a solution of problem (1), then it is the unique solution and realize $\min F(u)$;

c) If there exists $u_0 \in D(B)$ such that $F(u_0) \leq F(u)$, $\forall u_0 \in D(B)$ then u_0 is the unique solution of problem (1);

d) Every minimizing sequence is convergent in $L_2(\Omega)$ and all have the same limit denoted by $u^* \in L_2(\Omega)$. If $u^* \in D(B)$, then u^* is classical solution for (1).

Demonstration. We must verify the hypotheses of Langenbach theorem ((1), page 406) with

$$D(B) = \left\{ u \in D(P) \cap C^2(\bar{\Omega}) \mid u = 0 \text{ on } \Gamma, \frac{\partial u}{\partial n} = 0 \text{ on } \bar{\Omega} - \Gamma \right\}, B: D(B) \rightarrow H, B_u = -\Delta u - Pu$$

Indeed:

$$\langle (DB)(u)h, h \rangle = \langle \Delta h \rangle - \langle DP(u)h, h \rangle = \langle \nabla h, \nabla h \rangle - \langle (DP)(u)h, h \rangle =$$

$$\langle \nabla h, \nabla h \rangle - \langle (DP)(u)h, h \rangle = \langle (DP)(u)h, h \rangle$$

$$\langle (DP)(u)h, h \rangle = \left\| \nabla h \right\|^2 - \langle (DP)(u)h, h \rangle \geq \frac{2a^2}{n} \|u\|^2 - c \|u\|^2 = \gamma^2 \|u\|^2, \text{ with } \gamma^2 = \frac{2a^2}{n} - c > 0$$

Finally

$$F(u) =$$

$$\int_0^1 \langle B(t_s)u, u \rangle_H dt = - \langle f, u \rangle_H = \int_0^1 \langle -t\Delta u - P(t_s)u, u \rangle dt + \langle f, u \rangle_H = \frac{1}{2} \|\nabla u\|_H^2 + \langle f, u \rangle_H - \int_0^1 \langle P(t_s)u, u \rangle_H dt$$

References

1. Dinca G – Metode variationale si aplicatii. Bucuresti, 1980
2. Mazilu P, Sburlan S – Metode functionale in rezolvarea ecuatiilor Teoriei elasticitatii. Bucuresti, 1973
3. Mortici C – Eigenvalues Problem for Laplacian with Boundary Condition of Newman Type. Conferinta Nationala de Mecanica Solidelor, 1995
4. Sburlan S, Pascali D – Nonlinear Mappings of Monotone Type, Ed. Academiei, Bucuresti, 1980.

OPTIMISATION DYNAMIQUE EN TEMPS DISCRET

Narcisa Teodorescu - Universitatea "Valahia" Targoviste

L'optimisation dynamique étudie les problèmes où les décisions doivent être prises en sequence. De tels problèmes abondent en économie et en finance: gestion de portefeuille, choix de consommation, d'investissement intertemporel ...

On distingue plusieurs types de problèmes suivant que l'horizon est fini ou infini et que l'évolution de l'état est déterminé ou stochastique. Mais le raisonnement de programmation dynamique s'adapte à tous ces cas de figure.

La modélisation à l'aide d'une variable d'état est à la base de ce principe. Cette variable résume à un instant donné toutes les variables exogènes qui peuvent influencer le futur. Il n'est pas nécessaire de connaître les valeurs passées. Le choix séquentiel d'autres variables, appelés contrôles, permet d'influencer l'évolution de l'état et d'agir sur la fonction objectif.

1. Cas déterministe à horizon fini

a) Formulation du problème

Les données sont:

- les dates de décision $t=0, \dots, T-1$ où T est appelé l'horizon,
- les variables d'état e , de contrôle v ,
- l'état initial e_0 et une loi d'évolution φ , à la date t , ayant observé l'état $e(t)$ le choix d'un contrôle $v(t)$ détermine l'état futur par la loi d'évolution.

$$e(t+1)=\varphi(t, e(t)) \quad t=0, \dots, T-1 \quad (1)$$

On peut imposer des contraintes aux variables d'état et de contrôle sous la forme: $(e(t), v(t)) \in K(t)$

- une fonction objectif additive dans le temps:

$$\sum_{t=0}^{T-1} \beta_t u(t, e(t), v(t)) + \beta_T h(e(T))$$

La fonction $u(t, \dots)$ est l'objectif de la période t , β , le facteur d'escompte entre 0 et t et h la fonction d'héritage.

La séparabilité de cette fonction dans le temps permet de définir la fonction objectif à partir d'un état $e(s)$ et du temps s comme:

$$\frac{1}{\beta} \left(\sum_{t=s}^{T-1} \beta_t u(t, e(t), v(t)) + \beta_T h(e(T)) \right)$$

On cherche alors à déterminer la suite de contrôles qui entraîne une évolution de l'état maximisant la fonction objectif. Autrement dit, on veut résoudre le programme γ :

$$\gamma \left\{ \begin{array}{l} \max \sum_{t=0}^{T-1} \beta_t u(t, e(t), v(t)) + \beta_T h(e(T)) \\ (e(t), v(t)) \in K(t) \\ e(t+1) = \varphi(t, e(t), v(t)) \quad t = 0, \dots, T-1 \\ e(0) = e_0 \end{array} \right. \quad (1)$$

Le programme est dit stationnaire si β_{t+1} / β_t , $u(t, \dots)$, $\varphi(t, \dots)$ et $K(t)$ sont indépendants de t . Dans ce cas le rapport constant β_{t+1} / β_t est appelé facteur d'escompte.

Exemple 1: Choix de consommation déterministe

Un consommateur dispose d'une richesse initiale W_0 et aux périodes $t=0, \dots, T-1$ il choisit le montant de sa consommation $c(t)$, son épargne (ou sa dette) pouvant être placée (ou empruntée) au taux brut sans risque $R(t)$.

Sa fonction d'utilité à chaque date est u , sa fonction d'héritage h et son facteur d'escompte psychologique β . La séquence de consommation $(c(t))_{t=0, \dots, T-1}$ est optimale si elle est solution de:

$$\gamma \left\{ \begin{array}{l} \max \sum_{t=0}^{T-1} \beta^t u(c(t)) + \beta^T h(W(T)) \\ (W(t), c(t)) \in R^+ \times R^+ \\ W(t+1) = (W(t) - c(t))R(t) \quad t = 0, \dots, T-1 \\ W(0) = W_0 \end{array} \right. \quad (2)$$

Ici la variable de contrôle est la consommation, et la variable d'état, la richesse.

b) La principe de programmation dynamique

Le programme γ est un programme d'optimisation avec des contraintes d'égalité données par la loi d'évolution. Il peut être résolu à l'aide des techniques de Kuhn et Tucker et de Lagrange. Nous nous intéressons ici à une autre approche, celle de la programmation dynamique.

Exemple 2

Considérons un programme où le nombre d'états et de contrôles est fini. Un tel programme se schématise par un graphe comme celui de la figure 1.

L'interprétation est la suivante:

- un point au dessus de la verticale associée à la date t correspond à un état possible à t ,
- un arc entre deux états représente un contrôle permettant d'évoluer d'un état vers l'autre,
- la fonction objectif par période est donnée par les nombres au dessus des arcs et la fonction d'héritage par les nombres attachés aux états finaux,

Ainsi, pour la séquence de contrôles fléchée, la fonction objectif vaut

$$1 + (-1) + 8 + (-1) = 7$$

Pour résoudre ce programme, il suffit de se placer d'abord à l'avant-dernière date, $t=2$, en chaque état possible. Pour chacun de ses états, on détermine le contrôle qui maximise l'objectif à partir de cet état ainsi que la valeur de ce maximum. Dans la figure 2.a. ses contrôles optimaux sont fléchés et la valeur maximum est encerclée. S'il y a plusieurs solutions, elles donnent toutes la même valeur maximum. Il n'y a donc pas d'ambiguïté sur cette valeur et plusieurs flèches peuvent partir d'un même état.

Il suffit alors de remarquer que l'on peut se ramener à un programme avec une date de moins, l'objectif final attaché à chaque état de la date $T-1$ étant la valeur encadrée. En effet on sait que, une fois atteint cet état, on pourra obtenir dans la suite cette valeur, et pas plus.

En itérant cette méthode on calcule de proche en proche la suite des contrôles optimaux (toujours vers la haut dans cet exemple).

Ce principe de calcul se généralise aisément. Pour cela considérons les programmes $\gamma(s,e)$:

$$\gamma(s,e) \left\{ \begin{array}{l} \max \left(\frac{1}{\beta_s} \sum_{t=s}^{T-1} \beta_t u(t, e(t), v(t)) + \beta_T h(e(T)) \right) \\ (e(t), v(t)) \in K(t) \\ e(t+1) = \varphi(t, e(t), v(t)) \quad t = s, \dots, T-1 \\ e(s) = e \end{array} \right. \quad (1)$$

Dans ce programme, on cherche à optimiser l'objectif à partir s et de l'état e .

Le principe de programmation dynamique repose sur la remarque suivante:

Si une suite de contrôles conduit à l'état e à l'instant s , remplacer les contrôles à partir de s par une solution de $\gamma(s,e)$ ne peut qu'améliorer l'objectif à partir de $t=0$. Ainsi pour rechercher les suites de contrôles optimaux γ , on peut les chercher parmi les suites optimales à partir de l'instant s .

- La programmation dynamique applique cette remarque récursivement à partir de $T-1$ en "remontant" le temps: on calcule d'abord les solutions et valeurs des programmes $\gamma(T-1, \cdot)$, puis celles de $\gamma(T-2, \cdot)$, etc... Le calcul est simplifié puisque cherche les solutions et les valeurs de $\gamma(t, \cdot)$ on se limite aux séquences optimales à partir de $t+1$. Ceci est formalisé par le théorème suivant.

Théorème 1 (Programmation dynamique) Supposons que tous les programmes $\gamma(s,e)$ admettent des solutions et notons $J(s,e)$ leur valeur.

(i) La fonction J est caractérisée par la récurrence amont:

$$J(t,e) = \max_{u(t,e,v) \in K(t)} \{ u(t,e,v) + (\beta_{t+1} / \beta_t) J(t+1, \varphi(t,e,v)) \}, \text{ pour tout } t = 0, \dots, T-1 \quad (3)$$

$$J(T,e) = H(e)$$

(ii) Une suite $(e(t), v(t))_{t=s, \dots, T-1}$ est optimale dans $\gamma(s,e)$ si et seulement si elle vérifie les contraintes et:

$$J((t,e(t))) = u(t,e(t), v(t)) + \beta_{t+1} / \beta_t J(t+1, e(t+1)) \quad (4)$$

pour tout $t=s, \dots, T-1$.

L'algorithme de programmation consiste à utiliser (3) et (4) récursivement à partir de $T-1$. À l'étape $T-s$ on obtient la valeur et les solutions des programmes $\gamma(s,e)$.

- étape 1: on connaît $J(T, \cdot)$. On calcule $J(T-1)$ et les contrôles $v(T-1)$ vérifiant (3). Pour chaque état e ces contrôles sont, d'après (4), les solutions de $\gamma(T-1, e)$.

- étape $T-s$: on a obtenu précédemment les valeurs et solutions des programmes $\gamma(s+1, \cdot)$. Pour chaque état e à s , on calcule $J(s, \cdot)$ et les contrôles $v(s)$ vérifiant (3). D'après (4) les solutions de $\gamma(s, e)$ s'obtiennent en adjoignant à $v(s)$ les solutions de $\gamma(s, \varphi(s, e, v))$.

En itérant T fois, on obtient les solutions de $\gamma(0, e_0) = \gamma$

2. Extensions: Horizon infini et évolution stochastique

a) Horizon infini

À la différence du cas précédent, les choix s'opèrent de $t=0$ à $t=\infty$. La fonction objectif prend alors la forme

$$\sum_{t=0}^{\infty} \beta^t u(t, e(t), v(t))$$

On formule des hypothèses assurant la convergence de la série, par exemple on suppose la fonction u bornée et la série (β_t) convergente.

Le raisonnement de programmation dynamique s'applique sans difficulté et la fonction valeur, si elle est définie, vérifie l'équation (3). Cependant, la condition terminale n'existant plus, on ne peut pas effectuer de récurrence amont en partant de l'horizon. La fonction valeur n'a d'intérêt que si on peut deviner sa forme. Cette tâche est facilitée dans le cas stationnaire. En effet, les programmes $\gamma(s,e)$ sont alors indépendants de s . Si l'on note par $J(e)$ leur valeur, la fonction J vérifie:

$$J(e) = \max_{v \in K} \{ \beta J(\varphi(e,v)) \}$$

b) Évolution stochastique

La seule différence concerne la loi d'évolution et la fonction objectif: l'état présent et le choix du contrôle ne déterminent pas l'état futur, mais seulement sa loi de probabilité. En conséquence la fonction objectif revêt la forme d'une espérance. On se donne ainsi:

- une loi d'évolution aléatoire représentée par une probabilité de transition $\pi(\cdot | t, e(t), v)$: à t , si l'état est $e(t)$ et la contrôle choisi v , on sait que l'état $e(t+1)$ est distribué suivant la probabilité $\pi(\cdot | t, e(t), v)$.

Souvent on donne directement $e(t+1)$ sous la forme d'une variable aléatoire:

$$e(t+1) = \varphi(t, e(t), \varepsilon(t))$$

où $\varepsilon(t)_{t=0, \dots, T-1}$ est une suite de variables indépendantes. L'indépendance des variables $\varepsilon(t)$ doit résumer toute l'information pertinente à t pour prévoir le futur.

Contrairement au modèle déterministe, il est important de préciser que le contrôle à t est pris en connaissant l'état $e(t)$ réalisé. Autrement dit, la variable de choix à t n'est pas la valeur du contrôle mais une fonction – on dit une stratégie – qui détermine le contrôle choisi au vu de l'état réalisé. Nous la noterons par $v(t, e)$. Dans le cas déterministe il est inutile de préciser à quel état s'applique le contrôle à t ; puisque les contrôles antérieurs à t déterminent l'évolution de l'état, on sait à quel s'appliquera $v(t)$.

- la fonction objectif est

$$E \left[\sum_{t=0}^{T-1} \beta^t u(t, e(t), v(t, e(t))) + \beta^T h(e(T)) \right]$$

où l'espérance est calculée suivant la probabilité déduite de π (ou de la loi (5) et des contrôles $v(t, \cdot)$ choisis.

Là encore le principe de programmation dynamique s'étend: il suffit de remplacer l'équation (3) par

$$J(t, e) = \max_{(e, v) \in K(t)} \{ u(t, e, v) + \beta_{t+1} / \beta_t E_t [J(t+1, e(t+1)) | e, v] \} \quad (3)'$$

Exemple 3: Choix intertemporel de consommation et de portefeuille

Reprenons l'exemple 1 mais supposons que l'épargne peut être placée aussi sous forme de N actifs risqués. Le rendement des actifs au cours du temps est indépendant des décisions prises par le consommateur. C'est une donnée. Nous considérons le cas de rendements indépendants et identiquement distribués dans le temps.

Notons $(R_t)_{t=1, \dots, N}$ le vecteur des rendements aléatoires des actifs par période. Le rendement de l'actif non risqué est R_0 . A la date t , le consommateur connaît sa richesse $W(t)$. S'il choisit un niveau de consommation égal à c , la valeur totale de son portefeuille est $W(t) - c$. S'il investit une proportion x_i dans l'actif risqué $i=1, \dots, N$ (x_i peut être négatif), il anticipe une richesse aléatoire $W(t+1)$ donnée par

$$W(t+1) = (W(t) - c)(R_0 + \sum_{i=1}^N x_i (R_i - R_0)) \quad (2)'$$

Puisque les rendements sont indépendants, on peut prendre la richesse pour un état. Sa loi d'évolution aléatoire est donnée par (2). Le vecteur de contrôle est formé de la consommation et du portefeuille.

Les stratégies de consommation $(c(t, W))$ et de portefeuille $(x(t, W))$, $t=0, \dots, T-1$ sont optimales si elles maximisent

$$E \left[\sum_{t=0}^{T-1} \beta_t u(c(t, W(t))) + \beta_T h(W(T)) \right]$$

sous la loi d'évolution.

Bibliographie

- Cox, J.C. et Rubinstein, M. - Options Markets, 1985, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey
- Demange, G et Rochet, J.C. - Methodes Mathématiques de la Finance (2^e édition), 1997, Economica, Paris
- Gouriéroux, C et Monfort A. - Cours de Séries Temporelles, 1987, Economica, Paris
- Neveu J. - Bases Mathématiques du Calcul des Probabilité, 1965, Masson, Paris

ABOUT A MECHANIC SYSTEM STABILITY FOR THE CASE WHEN $N = 2$

Mihai Guta - "Dunarea de Jos" University Galati

The paper presents the problem of the movement stability for a material system when the constant disturbing forces which act are null. The stability study of a material system at a finite time submitted to some initial disturbing forces are of a special interest.

We shall determine the time interval when the non disturbant movement is stable when the system is under the influence of these forces.

This study comes back to determining n unknown functions $x_i(t)$ $1 \leq i \leq n$ that will satisfy the differential equation system of the disturbed movement (1) under the form:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^n p_{ij} x_j + X_i \quad (1)$$

where $p_{ij}(t)$ are real continuous functions of t , and real continuous $X_i(x_1, x_2, \dots, x_n, t)$ depend on time t ; disturbing functions $x_i(t)$ are of $x+1$ class if $x_i(t)$ are class K functions and have the property of being null if all variables $x_i(t)$ are null.

These conditions imposed on x_i functions are fulfilled on the interval

$$t_0 \leq t \leq T, \quad |x_i| \leq h$$

where $T \neq t_0$, $h \neq 0$, and $T, h \in \mathbb{R}$

We propose to analyze a system of form (1) where $n = 2$, that comes back to:

$$\frac{dx_i}{dt} = p_{i1}(t)x_1 + p_{i2}(t)x_2 + X_i(x_1, x_2, t) \quad (2)$$

where the constant disturbing forces are absent.

The system of differential equations (2) can be transformed into.
 $\det \|P - \lambda I_2\| = 0$ (3)

where $P = \|p_{ij}\|$ (2×2), and I_2 matrix unity.

According to the nature of the equation roots (3) we can establish the nature of the stability or of the state of equilibrium:

- if the roots of equation (3) are real and negative, or complex conjugated with the real negative part, then the system is in an asymptotic equilibrium.

- if the roots are purely imaginary, then the system is simply stable.

- if the roots are positive or complexly conjugated with the real positive part then the system is in an unstable equilibrium.

We are going to analyse different possibilities of equation (3) roots:

a) We will suppose that equation (3) at the moment t_s , has roots of the form

$$\lambda_{1,2} = \alpha \pm \beta i, \quad \alpha, \beta \in \mathbb{R} \quad \text{where:}$$

$$\alpha(t_s) = 1/2 (p_{11} + p_{22})$$

$$\beta(t_s) = \frac{1}{2} \sqrt{4(p_{11}p_{22} - p_{12}p_{21}) - (p_{11} + p_{22})^2}$$

and coefficients w_{ij} of the irregular linear transformation:

$$y_i = \alpha_{i1}x_1 + \alpha_{i2}x_2 \quad (i=1,2) \quad (4)$$

are given by the homogenous system:

$$\left\{ \begin{array}{l} (p_{11} - \lambda_i) \alpha_{i1} + p_{21} \alpha_{i2} = 0 \\ p_{12} \alpha_{i1} + (p_{22} - \lambda_i) \alpha_{i2} = 0 \end{array} \right\} \quad (i=1,2) \quad (5)$$

which will transform the system of differential equations (1), where $X_i=0$ in the complex space at the canonic form:

$$\frac{dy_i}{dt} = x_i y_i \quad (i=1,2)$$

If we consider the transformation:

$$\begin{cases} n = \frac{1}{2}(y_1 + y_2) = \frac{1}{2}(\alpha_{11} + \alpha_{21})x_1 + \frac{1}{2}(\alpha_{12} + \alpha_{22})x_2 \\ v = \frac{1}{2}(y_1 - y_2) = \frac{1}{2}(\alpha_{21} - \alpha_{11})x_1 + \frac{1}{2}(\alpha_{22} - \alpha_{12})x_2 \end{cases} \quad (6)$$

then the system (1) can be written in the space R as:

$$\frac{dn}{dt} = \lambda n + \mu v \quad \frac{dv}{dt} = \lambda v - \mu n$$

The α_{ij} coefficients of transformation (4) can be determined out of the homogenous system (5) where we can take as parameters the α_{i1} qualities. We will consider $\alpha_{11} = \alpha_{21} = 1$ and supposing that $p_{21} \neq 0$, $p_{12} \neq 0$ then we have:

$$\alpha_{12} = \frac{1}{p_{12}}(\lambda - \mu - p_{11}) \quad \alpha_{22} = \frac{1}{p_{12}}(\lambda + \mu - p_{11}) \quad (7)$$

where number (6) becomes:

$$u = x_1 + \frac{1}{2p_{12}}(p_{22} - p_{11})x_2 \quad v = -\frac{\psi}{p_{12}}x_2 \quad (8)$$

system 2 in these conditions becomes:

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = \lambda u + \mu v + q_{11}u + q_{12}v + U \\ \frac{dv}{dt} = \lambda u - \mu v + q_{21}u + q_{22}v + V \end{cases} \quad (9)$$

where:

$$\begin{cases} q_{12} = \Delta p_{11} + \frac{p_{22} - p_{11}}{2p_{12}} \Delta p_{12}; & q_{22} = -\frac{p_{22} - p_{11}}{2p_{12}} \Delta p_{12} + \Delta p_{22} \\ q_{12} = \frac{1}{\mu} \left[\frac{p_{22} - p_{11}}{2p_{12}} (\Delta p_{11} - \Delta p_{22}) - p_{12} \Delta p_{12} + \frac{(p_{22} - p_{11})^2}{2p_{12}} \Delta p_{12} \right], & q_{21} = -\frac{\mu}{p_{12}} \Delta p_{12} \end{cases}$$

(10)

at the moment $t=t_0$ the initial disturbing forces x_{j0} ($j=1,2$) are limited by the ellipse

$$x_1^2 + \frac{p_{22}^{(0)} - p_{11}^{(0)}}{p_{21}^{(0)}} x_1 x_2 - \frac{p_{12}^{(0)}}{p_{21}^{(0)}} x_2^2 \leq r_0^2$$

(11)

Taking into account the relations (**) out of (1) when conditions are fulfilled

$$\rho^2(t_0, t) \leq r_0^2 \quad \frac{\rho^2(t_1, t_2)}{\gamma_{\min(t_0, t_1)}} \leq r_0^2$$

then the undisturbed movement considered is stable on the finite time interval (t_0, t_2)

b) We will consider the case when the determinant (3) is real and distinct $\lambda_{1,2} = \nu \pm \mu$, $(\lambda \nu^2 + \mu^2 > 0)$

We consider the transformation analogue to the transformation (6). We have the following expressions for u, v where.

$$\begin{aligned} \dot{u} &= 1/2 (y_1 + y_2) = 1/2 (\alpha_{11} + \alpha_{21}) x_1 + 1/2 (\alpha_{12} + \alpha_{22}) x_2 \\ \dot{v} &= 1/2 (y_2 - y_1) = 1/2 (\alpha_{21} - \alpha_{11}) x_1 + 1/2 (\alpha_{22} - \alpha_{12}) x_2 \end{aligned}$$

(12)

$$\text{where } \alpha_{11} = \alpha_{21} = 1, \quad \alpha_{12} = \frac{\nu - \mu - p_{11}}{p_{021}}, \quad \alpha_{22} = \frac{\nu + \mu - p_{11}}{p_{21}}$$

and then the linear transformation will be:

$$u = x_1 + \frac{p_{21} - p_{11}}{2p_{21}} \alpha_2, \quad v = \frac{\mu}{p_{21}} x_2 \quad (13)$$

and system (3) will be reduced to

$$\begin{aligned}\frac{dn}{dt} &= \nu u + \mu v + v_{11}u + q_{12} + U \\ \frac{dv}{dt} &= \nu u + \mu v + v_{21}u + v_{22}v + V\end{aligned}\quad (14)$$

where:

$$\begin{cases} q_{11} = \Delta p_{11} + \frac{p_{22} - p_{11}}{2p_{21}} \Delta p_{21}, & q_{22} = -\frac{p_{22} - p_{21}}{2p_{21}} \Delta p_{21} + \Delta p_{22} \\ q_{12} = \frac{1}{\mu} \left[\frac{p_{22} - p_{11}}{2p_{21}} (\Delta p_{22} - \Delta p_{11}) + p_{21} \Delta p_{12} - \frac{(p_{22} - p_{11})^2}{4p_{21}} \Delta p_{21} \right] \\ v_{21} = \frac{\mu}{p_{21}} \Delta p_{21} \end{cases}$$

Calculating the expression $\pi \frac{dr}{dt}$ where r is vector of coordinates (n, x_2) , and dr/dt , it derivate we have:

$$\pi \frac{dr}{dt} = (\nu + q_{11})u^2 + (2\mu + q_{12} + v_{21})uv + (\nu + q_{22})v^2 + S \quad (15)$$

According to the conclusion (12) (14) the undisturbed movement is stable within the interval (t_0, t_1) if $x_{12} = v \pm \mu + K < 0$ and $q_{ij}(t)$ will satisfy the inequality

$$\begin{cases} \left| \nu + q_{11} + K - \frac{1}{2}(q_{12} + q_{21}) + \mu \right| \\ \left| \frac{1}{2}(q_{12} + q_{21}) + \mu - \nu + q_{22} + K \right| \end{cases} \geq 0 \quad (16)$$

of (4) which can be written as:

$$\int_{T_0}^T (-\nu + \text{mas} q_{11} + 2\mu + (q_{12} + q_{21}) + K) dt \leq 0$$

that ensures the minimum time interval within which the undisturbed movement is stable.

References

1. R. Vainea s.a. - Mecanica, E.D.P. Bucuresti, 1979
2. S. Timosenko - Théorie de vibrations - Paris - 1954
3. G. Silas, s.a - Mecanica. Vibratii mecanice, E.D.P., 1968
4. M. Guta - Stabilitatea miscarii unui sistem mecanic de masa constanta. Analele Universitatii "Valachia" Targoviste (in curs de aparitie).
5. N. Posea, T. Dinu - Stabilitatea vibratiilor structurilor cu amortizori. Studii si cercetari de mecanica aplicata, 6 Tomul 53, 1994.

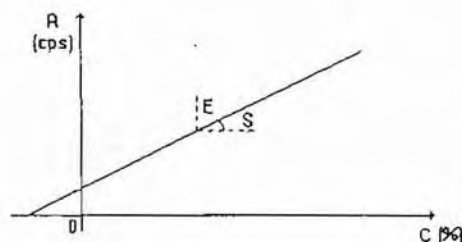
THE α -THEORETICAL COEFFICIENTS METHOD

Stainless steel analysis by WDXRF

GH. VLAICU, F. PIRSAN and N. PAVEL - The Special Steel Complex, Targoviste, Romania

A. Theoretical considerations

In the X-ray fluorescence analysis, the correlation between spectral line intensity and element's concentration present in sample, in the absence of inter-element effects is a straight line.



$$C = E \cdot R + D \quad \text{where: } C \text{ is the element concentration}$$

$$R \text{ is the spectral line intensity}$$

$$E = \frac{1}{S}, \quad S \text{ is sensitivity (kcps/\%)}$$

$$D = -\frac{B}{S}, \quad B \text{ is background intensity (kcps)}$$

It is well known that in the WDXRF analysis the sensitivity is a matrix function. For heterogeneous samples, the matrix depends on grains distribution and size and on mineralogical composition. Our approach refers only to homogeneous samples.

In this case the sensitivity is a function of chemical composition. For an enough narrow concentration range, the sensitivity can be considered constant, so the calibration curve is a straight line.

For a wider concentration range we must correct the sensitivity variation with the chemical composition variation, by applying the inter-element corrections.

A typical example is the stainless steel case, where for example, the Chromium varies between 12-30%. Absorption effects and spectral line intensity enhancement appear in these kinds of matrixes. Another example is the analysis of additives in lubricating oils where high Z elements ($Z_{Ba}=56$, $Z_{Pb}=82$) are measured in a light element matrix.

The next mathematical model will be considered for the accomplishment of the inter-element corrections:

$$C_i = (D_i + E_i \cdot R_i) \cdot \left(1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \cdot C_j\right) \quad (1)$$

where : $1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \cdot C_j$ is the matrix correction

α_{ij} is the inter-element influence coefficient of element j on element i.

The α_{ij} coefficients determination can be done experimentally or theoretically.

a) Experimental determination

By a multivariable regression the α_{ij} coefficients are determined on a high number of analytical standards. A minimum number of three standards for each coefficient is required by the statistical methods for a significant meaning. For a matrix with 10-15 elements of interest the number of standards reaches high values and these are not available.

The empirical determined α coefficients express other errors' sources too:

- sample preparation errors
- uncertainties in the composition of standards

- measuring errors
- chemical data correlation.

For the error exemplification that can appear due to the standards chemical data correlation, let's consider the next regression:

$$C_1 = (D_1 + E_1 * R_1) * (1 + \alpha_{13} * C_3 + \alpha_{15} * C_5)$$

When the concentration of elements 3 and 5 are related to each other (positive or negative correlation) the regression analysis may give large errors on α_{13} and α_{15} . In the case of a positive correlation between C_3 and C_5 the errors $\Delta\alpha_{13}$ and $\Delta\alpha_{15}$ will be in opposite sense. If the equation is then applied to the group of standards, treated as unknown samples, the results may still be satisfactory. If applied to a sample that did not belong to the group of standards, however, the results may be completely wrong.

Another α coefficient experimental determination method is done by using binary or ternary alloys. The method is particularly applied for liquid samples or solid solutions.

b) Theoretical determination

The α coefficients are theoretical calculated on the basis of fundamental parameters method. The theoretical calculation uses the X-ray tube spectral distribution, matrix absorption coefficients, fluorescence yield and spectrometer geometry.

The beginning point is the equation(2) that is derived from that of Gillam and Heal¹ and Sherman² and then developed by Shiraiwa and Fujino^{3,4}:

$\overline{\hspace{1cm}}$ primary spectrum
 $\downarrow$ $\overline{\hspace{1cm}}$ excitation efficiency
 $\downarrow$

$$\frac{R(ip)}{C_i} = \int \frac{\log(\lambda) \tau_p(\lambda)}{m(\lambda) + m(ip)} \left[1 + \frac{1}{2} \sum_{jq} C_j F(jq, \lambda) \left\{ \frac{\log(1 + \frac{m(ip)})}{\mu(jq)} + \frac{\log(1 + \frac{m(\lambda)})}{m(\lambda)} \right\} \right] d\lambda$$

$\uparrow$ $\uparrow$ sec. abs. $\uparrow$

$\downarrow$
 fluorescence(enhancement)
 $\downarrow$ prim. abs.

j $\uparrow$ sec.

Equation 2

The equation system(1) can be replaced by equation(2) allowing an unknown samples analysis, starting from a number of pure element standards or only from a multi-element standard.

This resolving way is too complex and requires a larger computer and a very long time for the routine analysis.

This experimental results from this paper were obtained by the ALPHAS program, developed by PHILIPS concern that computes α coefficients from the relation(1) on the basis of equation(2).

The equation for an n component system is:

$$\frac{C_i}{R_i} = 1 + \sum_{j=1}^n \alpha_j \Delta C_j$$

where $\frac{C_i}{R_i} = 1$ for average composition.

Because $\sum_{j=1}^n \Delta C_j = 0$ one of the correction terms can be eliminated.

The ALPHAS program computes after the following scheme using equation(2), the partial derivatives:

-for the beginning is calculates $\frac{C_i}{R_i}$ for a well-defined average composition

$(\bar{C}_1, \bar{C}_2, \dots, \bar{C}_n)$

-then for the next composition $\frac{C_i}{R_i}$ are successively calculated

$(\bar{C}_1 + 0.1, \bar{C}_2, \dots, \bar{C}_n)$

$(\bar{C}_1, \bar{C}_2 + 0.1, \dots, \bar{C}_n)$ etc.

These values are normalised to the average composition:

A $\frac{C_i}{R_i}$ modification with the respect of the average composition leads to a 0.1% modification of the j element:

$$\frac{\alpha(C_i/R_i)_j}{\alpha(\Delta C_i)} = \frac{(C_i/R_i)_{j-1}}{0.1} = \alpha_{ij} \quad (j=1, 2, \dots, n)$$

After the program ALPHAS has produced a list of basic α_{ij} coefficients, it requests which element has to be eliminated.

For stainless steels we would, for instance, choose Fe.

Finally, the program gives an α coefficients table where $\Delta C_j = C_j - \bar{C}_j$ is replaced by C_j .

With α theoretical coefficients utilisation, the solving equation (1) supposes the experimental determination of only 2 coefficients D and E and so 6 minimum standards are needed. The advantages are obvious:

- a major reduction of the number of standards
- the reduction of the regression analysis time
- comparing with the α empirical coefficients method, the errors sources can be detected, isolated, estimated, obtaining thus a bigger trust and reproducible calibration data.

B. Experimental results

The experimental data were obtained on PHILIPS PW 1606, X-ray fluorescence spectrometer. The ALPHAS program was used for α -theoretical coefficient's calculation.

Sets of stainless steel standards (14% < Cr < 28%, Ni < 35%) were analysed.

The α coefficients were calculated with the ALPHAS program on the basis of the entrance data from Table 1.

Table 1. Entrance data for ALPHAS program

Channel name	Line type	Takeoff angle	Concentration value (%)
C	KA	H	0.326
Si	KA	H	1.310
P	KA	H	0.043
S	KA	H	0.045
Ti	KA	H	1.076
V	KA	H	0.145
Cr	KA	L	13.011
Mn	KA	L	1.026
Fe	KA	L	56.383
Co	KA	L	0.207
Ni	KA	L	19.784
Cu	KA	H	1.636
Nb	KA	L	0.825
Mo	KA	L	2.063
W	KA	L	2.009

The calculated α coefficients with ALPHAS program are given in Table 2. Knowing these coefficients and measuring only eight analysis standards the calibration curves for Cr(Tab 3.) and Ni(Tab 4.) were picked-up.

The analytical performances are given by:

- mean square deviation $RMS = \sqrt{\frac{1}{n-k} \sum (C_{chem} - C_{calc})^2}$
- the $K = \sqrt{\frac{1}{n-k} \sum \frac{(C_{chem} - C_{calc})^2}{C_{chem} + C_0}}$ factor.

Table 2. The calculated α coefficients with ALPHAS program

Compound	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo
Channel name								
Cr KA	0.867	0.548	1.734	1.216	1.332	0.486	0.556	3.423
Ni KA	-0.808	-0.119	-0.716	-0.770	-0.191	-0.697	-0.748	-0.614

Compound	V	W	Co	Ti	Nb	C	Fe
Channel name							
Cr KA	0.981	3.761	0.095	4.947	3.162	-0.862	0.000
Ni KA	-0.312	-0.535	-0.729	-0.384	-0.643	-0.986	0.000

Table 3. Regression analysis for Cr with calculated α coefficients

R (Cr) (kcps)	Concen. chemical(%)	Concen. calc.(%)	Diff.	Standard name
52.7202	3.99	3.968	-0.0216	S21
101.834	7	7.067	0.0666	S19
177.544	12.8	12.783	-0.01716	SS62
166.98	14.23	14.269	0.0394	BS188
210.010	15.2	15.174	-0.0260	SS51
206.55	16.5	16.392	-0.1077	BS84f
236.655	18.31	18.30	-0.0082	BS81e
264.182	23.31	28.383	0.0729	14215h

Table 4. Regression analysis for Ni with calculated α coefficients

R(Ni) (kcps)	Concen. chemical(%)	Concen. calc.(%)	Diff.	Standard name
66.9014	6.26	6.301	0.0408	SS61
104.222	9.52	9.439	-0.08091	BS81e
116.959	10.45	10.428	-0.0215	BS84f
137.693	12.45	12.435	-0.0148	SS62
144.78	12.8	12.847	0.0474	S19
187.223	15.7	15.712	0.0119	14215h
274.834	22.3	22.33	0.03020	S21
313.988	24.96	24.946	-0.0143	BS188

For steels, a good calibration involves $k \leq 0.02$.

For Cr in the range 4%-23.3% it was obtained:

$$\text{RMS}=0.063$$

$$K = 0.0175$$

and for Ni in the range 6.26%-25%

$$\text{RMS}=0.045$$

$$K = 0.0143$$

The performance criteria for the accomplished calibration shows a very good fitting of the calibration curve and so a correct calculation of α_{ij} inter-element influence coefficients.

The performance criteria $\text{RMS}=0.055$ $K=0.017$ where obtained by increasing number of standards from 8 to 38 with the same matrix and by computing the calibration curves (fig. 1).

Error! Objects cannot be created from editing field codes.

Fig. 1. *The calibration curve for nickel*

Comparing of the obtained values with the preceding ones it can be observed that the results are comparable.

It can be concluded that the α theoretical coefficients have a correct physical weight and meaning, allowing the computing of a calibration curves in a matrix with high inter-elements' effects (stainless steels) using a minimum number of standards, showing outstanding facilities in the regression analysis.

References

1. E. Gillam and H. T. Heal *J. Appl. Phys.* 2, 353 (1952)
2. J. Sherman *Spectrochim. Acta* 7, 283 (1955)
3. T. Shiraiwa and N. Fujino *J. Appl. Phys.* 5, 886 (1966)
4. T. Shiraiwa and N. Fujino *Bull. Chem. Soc. Japan* 40, 2289 (1967)

LA FINITUDE D'UN H-MESURE HAUSDORFF D'UNE ENSEMBLE DE POINTS DANS LE PLAN

Alina Barbulescu - Universitatea "Valahia" Targoviste

Le but de cet article est de préciser deux cas dans lesquels la mesure Hausdorff d'un ensemble Γ est finie. On part de l'article de Besicovitch et Ursell [BU] où est évalué la dimension Hausdorff, d , d'une courbe $y=f(x)$, qui appartient à la classe Lip^δ ($\delta \in [0,1]$). Ils ont prouvé que $d \in [1, 2-\delta]$.

1. Nous allons noter par $\mathbb{R}^n = \underbrace{\mathbb{R} \times \mathbb{R} \times \dots \times \mathbb{R}}_n$ et par $\bar{\mathbb{R}} = \mathbb{R} \cup \{\infty\}$.

* Dans l'espace $\mathbb{R}^n$ nous définirons la norme:

$$|x| = \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right)^{1/2}, (\forall) x = (x_1, x_2, \dots, x_n) \in \mathbb{R}^n. \quad (1)$$

* On considère la fonction distance: $d: \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$,

$$d(x,y) = |x-y|, (\forall) x, y \in \mathbb{R}^n. \quad (2)$$

* Si $E \subset \mathbb{R}^n$, on note par $d(E)$ le diamètre de l'ensemble E , défini par:

$$d(E) = \sup_{x,y \in E} d(x,y) \quad (3)$$

* Si $E \subset \mathbb{R}^n$, $s, \delta \in \mathbb{R}_+$ et si $\{E_i\}_{i \in \mathbb{N}^*}$ couvrent l'ensemble E , $d(E_i) < \delta$,

$(\forall) i \in \mathbb{N}^*$, on définit:

$$H_\delta^s(E) = \inf \sum_{i=1}^{\infty} d(E_i)^s, \quad (4)$$

où l'infimum est considéré après tous les ensembles $\{E_i\}_{i \in \mathbb{N}^*}$ qui ont $d(E_i) < \delta$.

* On met:

$$H_*^s(E) = \lim_{\delta \rightarrow 0} H_\delta^s(E) = \sup_{\delta > 0} H_\delta^s(E) \quad (5)$$

On appelle H_*^s la mesure extérieure Hausdorff s-dimensionnelle de E.

Remarque: On peut démontrer que H_*^s est une mesure extérieure.

La restriction de cette mesure sur le champ borélien des ensembles H_*^s -mesurables s'appelle la mesure Hausdorff s-dimensionnelle de E, notée par H^s .

Remarque: On peut prouver que sur $\mathbb{R}^n$:

$$\lambda_n(E) = c_n H^n(E), \quad (n \geq 2), \quad (6)$$

où λ_n est la mesure Lebesgue n-dimensionnelle et c_n est une constante (pour des détails on peut voir [R]).

* Si $E \subset \mathbb{R}^n$ et h est une fonction continue, positive, non-décroissante sur un intervalle $[0, r']$ et $\lim_{r \rightarrow 0} h(r) = 0$ - nommée une fonction mesure - on définit le h-mesure Hausdorff de l'ensemble E par rapport à la fonction h, par:

$$H_h(E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \inf_{\{E_i\}_{i \in \mathbb{N}}} \sum_{i \in \mathbb{N}} h[d(E_i)], \quad (7)$$

où l'infimum est considéré après tous les ensembles $\{E_i\}_{i \in \mathbb{N}}$ qui couvrent E et qui ont $d(E_i) < \varepsilon$, ($\varepsilon > 0$).

Remarque: Si on utilise des sphères pour les ensembles E_i , le résultat est le même.

* On dit que $f: D (\subset \mathbb{R}^n) \rightarrow \bar{\mathbb{R}}$ est une fonction Lipschitz de classe δ ($\delta \in [0, 1]$) if:

$$|f(x+h) - f(x)| \leq M|\alpha|^\delta \quad (8)$$

($\forall x \in D, \alpha \in \mathbb{R}^n, x+\alpha \in D, 0 < \alpha \leq \alpha_0, M > 0$ (α et M sont des

constantes).

* Si φ_1, φ_2 sont deux fonctions positives, définies dans un voisinage de $0 \in \mathbb{R}^n$ (on élimine 0 de ce voisinage) on note par $\varphi_1 \sim \varphi_2$ pour $x \rightarrow 0$ s'il existe $r > 0$ de façon que :

$$\frac{1}{Q} \varphi_1(x) \leq \varphi_2(x) \leq Q \varphi_1(x), \quad (9)$$

$(\forall) x, 0 < |x| < r$.

* Dans le plan xOy on considère l'ensemble:

$$\Gamma = \{ (x, f(x)) : x \in [0, 1] \} \quad (10)$$

qui est le graphique d'une fonction définie sur l'intervalle $[0, 1]$.

Théorème 1: Si h est une fonction mesure et

$$h(t) \sim t^2 \quad (11)$$

et si f est une fonction Lipschitz de classe δ , $\delta \in [0, 1]$ il résulte que:

$$H_h(\Gamma) < \infty \quad (12)$$

Démonstration:

On couvre l'ensemble Γ par une famille dénombrable de cercles de rayons $r > 0$ et on va calculer la somme qui se trouve dans la définition (7). On note l'ensemble précédent par C_r .

$$\sum_{C_r} h(2r) = \sum_{C_r} \frac{h(2r)}{(2r)^2} \cdot (2r)^2 \leq Q \sum_{C_r} (2r)^2, \quad (13)$$

si $r \in (0, 1/2)$ et $r \rightarrow 0$, parce que, si on utilise (11), il résulte que $(\exists) Q > 0$:

$$\frac{1}{Q} \cdot (2r)^2 \leq h(2r) \leq Q \cdot (2r)^2.$$

Il faut estimer $\sum_{C_r} (2r)^2$.

La démonstration suit celle de [BU].

$$x \in [0, 1] \Rightarrow |f(x + \alpha) - f(x)| \leq M|x|^\delta, (\forall) x, x + \alpha \in (x - k, x + k) \quad (14)$$

$[0, 1]$ est compact $\Rightarrow (\exists) (0, k_0), (x_1 - k_1, x_1 + k_1), \dots, (x_{n-1} - k_{n-1}, x_{n-1} + k_{n-1}), (1 - k_n, 1)$, qui couvrent $[0, 1]$.

Si: $M=1$,

$$c_1 \in (0, x_1), c_i \in (x_{i-1}, x_i), (\forall) i \in \overline{1, n-1}, c_n \in (x_{n-1}, 1),$$

$$c_i \in (x_{i-1} - k_{i-1}, x_{i-1} + k_{i-1}) \cap (x_i - k_i, x_i + k_i), (\forall) i \in \overline{2, n-1}.$$

c'est-à-dire:

$$0 < c_1 < x_1 < c_2 < x_2 < \dots < x_{n-1} < c_n < 1, \quad (15)$$

l'oscillation de la fonction f sur l'intervalle (c_{i-1}, c_i) est plus réduite que $2|c_i - c_{i-1}|^\delta$ (si on regarde (14)).

On peut couvrir la partie de Γ qui correspond à l'intervalle (c_{i-1}, c_i) par $\left[2(c_i - c_{i-1})^{\delta-1}\right] + 1$ cercles qui ont les rayons $(c_i - c_{i-1})/\sqrt{2}, (\forall) i \in \overline{1, n}$,

où $[x]$ représente la partie entière de x .

Si $r \in (0, 1/2)$, on peut supposer que $c_i - c_{i-1} < r, (\forall) i \in \overline{1, n}$. On note par C_r l'ensemble construit ci-dessus et on calcule la somme $\sum_{C_r} h(2r)$.

$$S = \left\{ \left[2(c_i - c_{i-1})^{\delta-1} \right] + 1 \right\} \left\{ (c_i - c_{i-1})\sqrt{2} \right\}^2 \leq \\ \leq 2(c_i - c_{i-1})^2 \left\{ 2(c_i - c_{i-1})^{\delta-1} + 1 \right\} \Rightarrow$$

$$S = 2(c_i - c_{i-1})^2 + 4(c_i - c_{i-1})^\delta + 1 \leq 6(c_i - c_{i-1}), \quad (16)$$

parce que $c_i - c_{i-1} \in (0, 1), \delta \in [0, 1] \Rightarrow \delta + 1 \in [1, 2] \Rightarrow$

$$(c_i - c_{i-1})^2 \leq c_i - c_{i-1}$$

$$(c_i - c_{i-1})^{1+\delta} \leq c_i - c_{i-1}$$

$$\Rightarrow \sum_{C_r} (2r)^2 \leq 6 \sum_{i=1}^n (c_i - c_{i-1}) \leq 6. \quad (17)$$

$$(13), (17) \Rightarrow \sum_{C_r} h(2r) \leq 6Q \Rightarrow H_h(\Gamma) < \infty.$$

$$\text{Si } M \neq 1 \Rightarrow \sum_{C_r} h(2r) \leq 6QM \Rightarrow H_h(\Gamma) < \infty.$$

* **Corollaire:** On considère la courbe $\Gamma: y=f(x)$. Si f admet des dérivées finies en chaque point Γ il résulte que:

$$H_h(\Gamma) < \infty.$$

Démonstration:

$$(\forall) x \in [0, 1], (\exists) f'(x) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{f(x+\alpha) - f(x)}{\alpha} \in \mathbb{R}.$$

$$\Rightarrow (\forall) x \in [0, 1], (\exists) M \in \mathbb{R}_+ : \left| \frac{f(x+\alpha) - f(x)}{\alpha} \right| < M, \text{ si } \alpha \rightarrow 0.$$

$$\Rightarrow |f(x+\alpha) - f(x)| < M|\alpha|, \alpha \rightarrow 0.$$

Comme les hypothèses du théorème 1 ($\delta=1$) sont satisfaites, il résulte que $H_h(\Gamma) < \infty$.

* On considère une fonction périodique, ayant la période 2, définie par:

$$g(x+4k) = \begin{cases} 2x, & 0 \leq x < 1/2 \\ -2(x-1), & 1/2 \leq x < 3/2, k \in \mathbb{Z}. \end{cases} \quad (18)$$

$$g(x) \in [-1, 1],$$

$$(19)$$

$$g \text{ est dérivable, } |g'(x)|=2, (\forall) x \in \mathbb{R} - \{1/2+k, k \in \mathbb{Z}\},$$

$$(20)$$

On définit:

$$f(x) = \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i^{s-2} g(\lambda_i x), (\forall) x \in [0, 1], s \in (1, 2). \quad (21)$$

Théorème 2: Si Γ est le graphique de la fonction f et que l'on suppose que $\{\lambda_i\}_{i \in \mathbb{N}} \in \mathbb{R}_+, \lambda_{i+1} > \varepsilon \lambda_i, (\varepsilon > 1, f \text{ fixe}), (\forall) i \in \mathbb{N}$

$$(22)$$

$$\Rightarrow H_b(\Gamma) < \infty,$$

si h est une fonction mesure qui satisfait (11).

Démonstration:

$$\text{Si } \lambda_{k+1}^{-1} \leq \alpha < \lambda_k^{-1} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} |f(x+\alpha) - f(x)| &= \left| \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i^{s-2} \{g[\lambda_i(x+\alpha)] - g(\lambda_i x)\} \right| \leq \\ &\leq \sum_{i=1}^k \lambda_i^{s-2} |g[\lambda_i(x+\alpha)] - g(\lambda_i x)| + \sum_{i=k+1}^{\infty} \lambda_i^{s-2} |g[\lambda_i(x+\alpha)] - g(\lambda_i x)| \leq \\ &\leq \sum_{i=1}^k \lambda_i^{s-2} |g[\lambda_i(x+\alpha)] - g(\lambda_i x)| + 2 \sum_{i=k+1}^{\infty} \lambda_i^{s-2}, \end{aligned}$$

$$\text{parce que } g(x) \in [-1, 1], (\forall) x \in \mathbb{R} \Rightarrow |g[\lambda_i(x+\alpha)] - g(\lambda_i x)| \leq 2.$$

$$\Rightarrow |f(x+\alpha) - f(x)| \leq \sum_{i=1}^k \lambda_i^{s-2} |g[\lambda_i(x+\alpha)] - g(\lambda_i x)| + 2 \sum_{i=k+1}^{\infty} \lambda_i^{s-2} \quad (24)$$

Si on utilise (18) $\Rightarrow$

$$|f(x+\alpha) - f(x)| \leq \sum_{i=1}^k \lambda_i^{s-2} \cdot 2\alpha \lambda_i + 2 \sum_{i=k+1}^{\infty} \lambda_i^{s-2} = 2 \left[\alpha \sum_{i=1}^k \lambda_i^{s-1} + \sum_{i=k+1}^{\infty} \lambda_i^{s-2} \right] \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k \lambda_i^{s-1} &= \lambda_1^{s-1} + \lambda_2^{s-1} + \dots + \lambda_k^{s-1} < \\ &< \left(\frac{\lambda_k}{\varepsilon^{k-1}} \right)^{s-1} + \left(\frac{\lambda_k}{\varepsilon^{k-2}} \right)^{s-1} + \dots + \left(\frac{\lambda_k}{\varepsilon} \right)^{s-1} + \lambda_k^{s-1}, \end{aligned} \quad (26)$$

parce qu'on a utilisé (22).

$$\begin{aligned} \Rightarrow \sum_{i=1}^k \lambda_i^{s-1} &< \lambda_k^{s-1} \left[1 + \varepsilon^{1-s} + \dots + \varepsilon^{(1-s)(k-2)} + \varepsilon^{(1-s)(k-1)} \right] \\ \sum_{i=1}^k \lambda_i^{s-1} &< \lambda_k^{s-1} \frac{1 - \varepsilon^{(1-s)k}}{1 - \varepsilon^{1-s}} < C_1 \lambda_k^{s-1} \end{aligned} \quad (27)$$

pour k suffisamment grand, C_1 = une constante qui dépend de ε .

Les relations (25), (27) donnent:

$$|f(x+\alpha) - f(x)| \leq 2\alpha C_1 \lambda_k^{s-1} + 2 \sum_{i=k+1}^{\infty} \lambda_i^{s-2} \quad (28)$$

$$\sum_{i=k+1}^{\infty} \lambda_i^{s-2} \leq \sum_{j=0}^{\infty} (\varepsilon^j \lambda_{k+1})^{s-2} = \lambda_{k+1}^{s-2} \sum_{j=0}^{\infty} \varepsilon^{j(s-2)} < C_2 \lambda_{k+1}^{s-2}, \quad (29)$$

pour k suffisamment grand, C_2 = une constante qui dépend de ε .

On a utilisé: $s-2 < 0$, $\varepsilon > 1 \Rightarrow j(s-2) < 0$, $1/\varepsilon < 1$.

$$(28), (29) \Rightarrow |f(x+\alpha) - f(x)| \leq 2\alpha C_1 \lambda_k^{s-1} + 2C_2 \lambda_{k+1}^{s-2} \quad (30)$$

$$\text{Comme } \alpha \in [\lambda_{k+1}^{-1}, \lambda_k^{-1}) \Rightarrow \alpha^{-1} \in (\lambda_k, \lambda_{k+1}] \Rightarrow \quad (31)$$

$$|f(x+\alpha) - f(x)| \leq 2\alpha C_1 (\alpha^{-1})^{s-1} + 2C_2 \alpha^{2-s} = 2(C_1 + C_2) \alpha^{2-s}, \quad (32)$$

pour α suffisamment petit.

Comme les hypothèses du théorème 1 sont satisfaites, on a:
 $H_h(\Gamma) < \infty$

Bibliographie

[BU] Besicovitch, A. S., Ursell, H.D., "Sets of fractional dimension V : On dimensional numbers of some continuous curves". The London Math. Soc. J., 12, 1937, p. 118-125.

[R] Ross, M., "Fundamental constructions in geometric measure theory". Proc. Of The Center for Math. and its applications. The Australian National University, 34, 1996, p 1-42.

ESTIMATION DE L'ERREUR D'APPROXIMATION D'UN PROBLÈME LINÉAIRE PAR DES PROBLÈMES D'ORDRE ÉLEVÉ

Constantin Ghita - Universitatea "Valahia" Targoviste

Introduction

Soit $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ un domaine borné, ayant une frontière Γ suffisamment régulière, ainsi qu'on peut définir les espaces des traces et qu'on peut appliquer les théorèmes de prolongement de Sobolev. On considère le problème aux limites:

$$(1.1) \quad Au(x) = f(x) \text{ in } \Omega, \quad u(x) = g(x) \text{ sur } \Gamma.$$

Nous ne faisons pas des suppositions sur la régularité des fonctions f et g . On use les espaces de distributions $H^m(\Omega)$, $H^{m,s}(\Omega)$, $H^{m,s-1/2}(\Gamma)$; $m \in \mathbb{N}$, $s \in \mathbb{N}$ et $H^s(\Omega)$, $s > 0$ [3].

Nous supposons que le problème (1.1) a une solution unique $u \in H^k(\Omega)$, $\frac{5}{2} \leq k < r+1$, $r \geq 3$ un entier fixé, qui sera précisé ultérieurement. Nous étudions le problème discretisé sur l'espace fini dimensionnel M_r , obtenu par une construction d'éléments finis, satisfaisant aux hypothèses de régularité:

$$(1.2) \quad P_r \subset M_r \subset H^2(\Omega) \cap W^{1,\infty}(\Omega).$$

P_r étant un espace des polynômes de degré moins r ;

(1.3) $\forall x \in \Gamma$, $(\exists) B(x)$ un voisinage de x dans $\mathbb{R}^2$, tel qu'il satisfasse la propriété: $\forall w \in M_r, \forall v \in H^1(\Omega \cap B(x))$. La dernière condition est suffisante pour définir l'opérateur de trace, $\gamma: H^1(\Omega) \cap M_r \rightarrow H^1(\Gamma)$. Le choix de l'espace M_r d'éléments finis, en satisfaisant à une propriété

de la meilleure approximation de l'espace M_h , $h > 0$, est en accord avec l'estimation:

$$(1.4) \inf_{v \in M_h} \left(\sum_{j=0}^2 \left(h^j \|z - v\|_{j,0} + h^{j+\frac{1}{2}} \|z - v\|_{j,\Gamma} \right) \right) \leq C(k, j, \Omega) \|z\|_1 h^k, \quad \forall z \in H^k(\Omega).$$

On trouve dans [1] des détails sur la construction de tels espaces d'éléments finis pour les espaces $H^1(\Omega), H^1(\Omega)$. En particulier, l'application de projection sur les espaces d'éléments finis conserve les polynômes d'ordre r , donc satisfait l'estimation de (1.4).

Pour les besoins de l'approximation, nous introduisons un opérateur différentiel sur l'espace des traces, $T_1: H^1(\Gamma) \rightarrow L^1(\Gamma)$, satisfaisant à quelques estimations pour la norme du graph:

$$(1.5) C_1 \|z\|_{1,r} \leq \|T_1 z\|_{0,r} + \|z\|_{0,r} \leq C_2 \|z\|_{1,r}.$$

On désigne T_1^* l'opérateur adjoint de T_1 , défini en dualité $(H^1(\Omega), H^{-1}(\Omega))$: $(T_1^* \varphi, \psi)_{0,\Gamma} = (\varphi, T_1 \psi)_{(H^1, H^{-1})}$; il satisfait à une relation analogue à (1.5). De plus,

$$(1.6) \|T_1^* T_1 \varphi\|_{1,1,r} \leq C_3 \|\varphi\|_{0,r}, \quad 0 \leq r \leq r-3, \quad \forall \varphi \in C^\infty(\bar{\Omega}).$$

La définition du problème approximatif pour (1.1) et d'une forme variationnelle de celui-ci exige l'introduction d'une forme nonlinéaire $a(\cdot, \cdot, \cdot)$ sur l'espace produit $H^1(\Omega) \times \left(H^{\frac{3}{2}}(\Omega) \right)^2$ donné par:

$$(1.7) a(z, v, w) = (A(x, z, v), \Delta v)_{0,\Omega} + h^{-1} (v, w)_{0,\Gamma} + h (T_1 v, T_1 w)_{0,\Gamma}, \quad [2],$$

où $A(x, z, v)$ est la partie principale de l'opérateur A , incluant la nonlinéarité.

Exemple: Si l'opérateur A est défini par $A(x, u) = \nabla(a(x, u) \nabla u)$, on prend $A(x, z, v) = \nabla(a(x, z) \nabla v)$.

Définition 1.1: On désigne par H^1 -Galerkin - approximation sur l'espace M_h , toute solution $u_h \in M_h$ du problème variationnel discrétisé:

$$(1.8) (\exists) u_h \in M_h, a(u_h; u_h, v) = (f, \Delta v)_{0,\Omega} + h^{-1} (g, v)_{0,\Gamma} + h (T_1 g, T_1 v)_{0,\Gamma}, \quad v \in M_h.$$

Les questions qui se posent à l'égard du problème variationnel (1.8) envisagent l'existence de la solution et la convergence, dans un

certain sens, vers la solution u de (1.1). Les réponses sont différentes dans le cas d'un problème linéaire/non linéaire.

Soit A linéaire, on emploie les résultats (ex. Théorème *Lax - Milgram*) et la supposition que la suite $(u_n)_n$ converge vers la solution u , quand $h \rightarrow 0$ dans un voisinage du type

$$(1.9) B_h(u) = \{v_h \in M_h / \|v_h - u\|_{1,\Omega} \leq K\}$$

La méthode proposée par H^1 - Galerkin - approximation peut être conçue comme une version non symétrique de la méthode *Riesz - Galerkin* des carrés les plus petits.

Remarque 1.2: Le principe H^1 - Galerkin suppose la résolution d'un problème variationnel dans l'espace $H^1(\Omega)$, au lieu de la formulation variationnelle classique dans $H^1(\Omega)$, associée au problème (1.1).

2. Traitement du problème linéaire

Supposons que:

$$(2.1) A(\cdot, \cdot)(x, u) = \nabla(a(x)\nabla u(x)) + b(x)\nabla u(x) + c(x)u(x),$$

où $a \in W^{1,\infty}(\Omega)$, $b, c \in L^\infty(\Omega)$, de plus,

$$(2.2) (\exists) \alpha, \beta \in \mathbb{R}, \text{ de sorte que } 0 < \alpha < a(x, v) \leq \beta < +\infty, \forall x \in \Omega, \forall v \in \mathbb{R};$$

$$(2.3) \forall \gamma \in \mathbb{R}, 0 < \gamma \leq 2, (\exists) M > 0, \text{ tel que } |D^\gamma a(x, v)| \leq M \text{ (la dérivée fractionnaire); } f \in L^1(\Omega), g \in H^{\frac{1}{2}}(\Gamma).$$

On désigne par $A^*z(x) = \nabla(a(x)\nabla z(x) - b(x)z(x)) + c(x)u(x)$ l'opérateur adjoint de A et on associe un problème linéaire adjoint,

$$(2.4) A^*z(x) = l(x), x \in \Omega, z(x) = m(x), x \in \Gamma,$$

pour lequel il existe l'estimation

$$(2.5) c_1 \|z\|_{1,2,\Omega} \leq \|l\|_{1,\Omega} + \|m\|_{1,\frac{1}{2},\Gamma} \leq c_2 \|z\|_{1,2,\Omega}, 0 \leq k \leq r-1.$$

On considère le problème (1.1) pour l'opérateur A de (2.1) et la forme bilinéaire

$$(2.6) a(v, w) = (Av, \nabla w)_{0,\Omega} + h^{-1}(v, w)_{0,\Gamma} + h(T_1 v, T_2 w)_{0,\Gamma},$$

avec laquelle on écrit le problème variationnel

(2.7) $(\exists) u_k \in M_k$, en satisfaisant à

$$a(u_k, v) = (f, \Delta v)_{0,\Omega} + h^{-1}(g, v)_{0,\Gamma} + h(T_1 g, T_1 v)_{0,\Gamma}, \forall v \in M_k.$$

La forme bilinéaire $a(\cdot, \cdot)$ a une propriété de coercibilité, conséquence d'une inégalité de type Gårding.

Lemme 2.3: Il existe $\rho > 0, c \in R$ et $h_0 > 0$, suffisamment petit pour que

$$(2.8) \quad a(v, v) \geq \rho \|v\|_{2,\Omega}^2 - C \|v\|_{1,\Omega}^2, \forall v \in M_k + H^{\frac{1}{2}}(\Omega), \text{ pour tout } h \leq h_0.$$

Démonstration: Étant donné que

$$\begin{aligned} a(v, v) &= (Av, \Delta v)_{0,\Omega} + h^{-1} \|v\|_{0,\Gamma}^2 + h \|T_1 v\|_{0,\Gamma}^2 = (a(x) \Delta v, \Delta v)_{0,\Omega} + \\ &+ (\nabla a \nabla v, \Delta v)_{0,\Omega} + h^{-1} \|v\|_{0,\Gamma}^2 + h \|T_1 v\|_{0,\Gamma}^2 \geq \alpha \|v\|_{0,\Omega}^2 - C \|v\|_{1,\Omega}^2 \|\Delta v\|_{0,\Omega} + h^{-1} \|v\|_{0,\Gamma}^2 + \\ &+ h (c_1 \|v\|_{2,\Gamma} - \|v\|_{0,\Gamma})^2, \end{aligned}$$

où nous avons employé les relations (1.5) et les propriétés de régularité des coefficients a, b, c . Les propriétés de régularité des problèmes elliptiques du laplacien assurent

$$\|v\|_{2,\Omega}^2 \leq C (\|\Delta v\|_{0,\Omega}^2 + \|v\|_{1,\Gamma}^2)$$

et par interpolation on a

$$\|v\|_{1,\Gamma}^2 \leq (\|v\|_{0,\Gamma})^{1-\frac{3}{2}} (\|v\|_{2,\Gamma})^{\frac{3}{2}} \leq (h^{-1} \|v\|_{0,\Gamma}^2)^{\frac{1}{2}} (h \|v\|_{2,\Gamma}^2)^{\frac{3}{2}} \leq h^{\frac{3}{4}} \|v\|_{0,\Gamma}^2 + \frac{3}{4} h \|v\|_{2,\Gamma}^2,$$

à partir desquelles il est possible de récrire l'expression de $a(\cdot, \cdot)$ sous la forme (2.8), avec les constantes ρ, C dépendentes de Ω .

On introduit la norme énergétique

$$(2.9) \quad \|v\|_E^2 = \|v\|_{2,\Omega}^2 + h^{-1} \|v\|_{0,\Gamma}^2 + h \|v\|_{1,\Gamma}^2, \forall v \in H^s, \frac{5}{2} \leq s \leq r+1,$$

pour les besoins de l'approximation.

Déterminer les conditions *a priori* pour l'erreur de l'approximation de $u - u_k$ dans les espaces duales exige quelques propriétés de régularité des données et la régularité des problèmes elliptiques d'ordre deux. Maintenant, nous présentons un résultat technique sur l'estimation.

Lemme 2.4: Soit u une solution du problème

$$(2.10) \quad (\exists) u \in M_k + H^{\frac{1}{2}}(\Omega), \text{ en satisfaisant à } A(u, v) = 0, \forall v \in M_k,$$

alors la fonction u satisfait aux estimations:

$$(2.11) \quad \|u\|_{s,\Omega} \leq C \|u\|_E h^{r-s}, -2 \leq s \leq r-3;$$

$$(2.12) \|u\|_{-q,r} \leq C \|u\|_s h^{q+1-\frac{1}{2}}, -2 \leq q \leq r + \frac{1}{2},$$

où les normes sont usuelles dans la théorie des distributions.

Démonstration: D'abord, on démontre l'estimation (2.12); soit $\gamma \in H^q(\Omega)$, $-2 \leq q \leq r + \frac{1}{2}$ et $\phi \in H^{q-\frac{1}{2}}(\Omega)$ une solution du problème aux limites

$$(2.13) L^* \Delta \phi = 0 \text{ dans } \Omega, \quad \Delta \phi = 0 \text{ sur } \Gamma, \quad - \left(a(x) \frac{\partial}{\partial n} - b(x)n \right) \Delta \phi + h^{-1} \phi = \gamma$$

sur Γ . À partir de la régularité du problème adjoint (2.4), on ajoute un nouveau problème aux limites:

$$(2.14) \Delta \phi = 0 \text{ dans } \Omega, \quad \phi = h^{-1} \gamma \text{ sur } \Gamma,$$

pour lequel on a l'estimation:

$$(2.15) \|\phi\|_{q, \frac{1}{2}} \leq C h^{-1} \|\gamma\|_{q, \Gamma}.$$

Soit $u \in C^\infty(\bar{\Omega})$, on multiplie scalairement la première équation de (2.13) et on intègre par partie, donc

$$0 = (u, L^* \Delta \phi)_{0, \Omega} = (Lu, \Delta \phi)_{0, \Omega} + \int_{\Gamma} \left(a(x) \frac{\partial}{\partial n} - b(x)n \right) \Delta \phi d\sigma = (Lu, \Delta \phi)_{0, \Omega} + h^{-1} (u, \Delta \phi)_{0, \Gamma} - (z, \gamma)_{0, \Gamma}, \text{ d'où}$$

$$(2.16) (u, \gamma)_{0, \Gamma} = (Lu, \Delta \phi)_{0, \Omega} + h^{-1} (u, \Delta \phi)_{0, \Gamma} = a(u, \phi) - h(T_1 u, T_1 \phi)_{0, \Gamma}.$$

Le premier membre de l'égalité conduit à la norme duale $\|u\|_{-q, \Gamma}$, mais de l'injection $C^\infty(\bar{\Omega}) \subset M_h + H^{\frac{1}{2}}(\Omega)$ assure une bonne définition de (2.16) sur la variété $M_h + H^{\frac{1}{2}}(\Omega)$. Puisque $a(u, \phi) = a(u, \phi - v)$, pour tout $v \in M_h$, $z \in M_h + H^{\frac{1}{2}}(\Omega)$, en utilisant la propriété de l'énoncé et la borne de la forme $a(\cdot, \cdot)$, il existe

$$A(u, w) = \left| (Lu, \Delta \phi)_{0, \Omega} + h^{-1} (u, \Delta \phi)_{0, \Gamma} + h(T_1 v, T_1 w)_{0, \Gamma} \right| \leq \|Lu\|_{0, \Omega} \|\Delta \phi\|_{0, \Omega} + h^{-1} \|u\|_{0, \Gamma} \|\Delta \phi\|_{0, \Gamma} + h \|T_1 v\|_{0, \Gamma} \|T_1 w\|_{0, \Gamma} \leq C \left(\|Lu\|_{0, \Omega}^2 + h^{-1} \|u\|_{0, \Gamma}^2 + h \|T_1 v\|_{0, \Gamma}^2 \right)^{\frac{1}{2}}.$$

$$\left(\|\Delta w\|_{0, \Omega}^2 + h^{-1} \|w\|_{0, \Gamma}^2 + h \|T_1 w\|_{0, \Gamma}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \leq C \|v\|_s \|w\|_s, \quad \forall (v, w) \in \left(M_h + H^{\frac{1}{2}}(\Omega) \right) \times M_h.$$

En même temps, pour $\phi \in H^{\frac{1}{2}-q}(\Omega)$, on a

$$(2.17) |a(u, \phi)| = |a(u, \phi - v)| \leq C \|u\|_s \inf \left(\|\phi - v_h\| / v_h \in M_h \right) \leq C \|h^{-\frac{q-1}{2}-\frac{1}{2}} \|\phi\|_{q, \frac{1}{2}} \|v_h\|_{0, \Gamma}.$$

L'option $\frac{5}{2} \leq k \leq r+1$, donc $2 \leq q \leq r + \frac{1}{2}$, est suffisante pour l'estimation (2.15) et on la retrouve à la base de l'estimation (2.18)

$$\inf (\|v - v_h\|_E / v_h \in M_h) \leq C(\Omega, k, r) \|v\|_{1,\Omega} h^{k-2}, \quad \forall v \in H^k(\Omega), \quad \frac{5}{2} \leq k \leq r+1.$$

La relation (2.18) s'ensuit simplement de (1.4),

$$\begin{aligned} \|v - v_h\|_E &= \left(\|v - v_h\|_{1,\Omega}^2 + h^{-2} \|v - v_h\|_{0,r}^2 + h^2 \|v - v_h\|_{1,r}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \leq \\ &h^{-2} \inf \left(\sum_{j=0}^2 h^j \|v - v_h\|_{j,\Omega}^2 + h^{j+\frac{1}{2}} \|v - v_h\|_{j,r}^2 \right)^{\frac{1}{2}} = h^{-1} \|v\|_{1,\Omega} h^k, \quad \forall v \in H^k(\Omega), \\ \frac{5}{2} &\leq k \leq r+1. \end{aligned}$$

Finalement, on a

$$(2.19) \quad |a(u, \phi)| \leq C \|u\|_E h^{q-\frac{3}{2}} h^2 \|\gamma\|_{q,r} \leq C \|u\|_{q,r}^{q-\frac{1}{2}} \|\gamma\|_{q,r}.$$

L'estimation du dernier terme de (2.16) emploie l'injection dense $C^\infty(\bar{\Omega}) \subset M_h + H^{\frac{5}{2}}(\Omega)$ et (1.6), donc

$$(2.20) \quad |(T_1 u, T_2 \phi)_{0,\Omega}| = |(u, T_2^* T_2)|_{0,\Omega}| \leq C \|u\|_{-q+4,r} \|\phi\|_{q,r} \quad (\text{puisque } \phi_r = h^3 \gamma \in H^q(\Omega), \quad T_2^* T_2 \phi_r \in H^{q-3}(\Gamma)) \leq O^3 \|u\|_{-q+4,r} \|\gamma\|_{q,r}, \quad \text{pour tout } 0 \leq q-4 \leq r-3, \text{ donc } 4 \leq q \leq r+1, \text{ ce qui respecte la condition } \text{nécessité } 2 \leq q \leq r + \frac{1}{2}$$

En réunissant les résultats (2.19), (2.20) dans (2.20), il résulte

$$(2.21) \quad \|u\|_{-q,r} \leq C \left\{ \|u\|_E h^{q-\frac{3}{2}} + h^4 \|u\|_{-q+4,r} \right\}, \quad 2 \leq q \leq r+1,$$

mais tenant compte de la norme énergétique, on obtient

$$(2.22) \quad \|u\|_{0,r} = \left\{ h^2 \|u\|_E^2 - h^4 \|u\|_{1,r}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \leq h^{\frac{3}{2}} \|u\|_E.$$

Une interpolation entre les deux relations (2.21) et (2.22) assure (2.23) $\|u\|_{q,r} \leq h^{-q-\frac{1}{2}} \|u\|_E$, pour tout $0 \leq q \leq 2$. On prend dans (2.21) $q = 2$

et on emploie $\|u\|_{1,r} h^4 \leq h^{\frac{3}{2}} \|u\|_E$, ce qui nous conduit à la conclusion:

$\|u\|_{q,r} \leq C \left\{ \|u\|_E h^{\frac{7}{2}} + \|u\|_{1,r} h^{\frac{7}{2}} \right\} \leq C \|u\|_E h^{\frac{7}{2}}$. De plus, une interpolation entre les espaces $H^q(\Gamma)$, $0 \leq q \leq 2$ et $L^2(\Gamma)$ a pour résultat l'estimation

$$(2.24) \|u\|_{-q,r} \leq C \|u\|_0 h^{\frac{3}{2}+q}, -2 \leq q \leq 0.$$

Les deux relations (2.23) (2.24) gardent la vérité pour l'estimation sur l'intervalle $[-2, 2]$ de q . On divise l'intervalle $[-2, r + \frac{1}{2}]$ dans quelques intervalles de grandeur 4 et on interpole les espaces de traces entre les deux ensembles voisins et on obtient (2.12).

Pour l'estimation en dualité (2.11) on prend $\psi \in H^s(\Omega)$, $0 \leq s \leq r-3$; ψ peut être approximée par la suite $\{\psi_h\}_h$ de $M_h([s])$, ainsi qu'on satisfait les hypothèses d'approximation:

$$(2.25) h^{-j} \|\psi - \psi_h\|_{-j,\Omega} \leq C \|\psi\|_{s,\Omega}, 0 \leq j \leq 2r-s+1,$$

$$(2.26) h^j \|\psi_h\|_{j,\Omega} + h^j \|\psi_h\|_{j-1,\Omega} \leq C \|\psi\|_{s,\Omega}, 0 \leq j \leq 2r-s.$$

Par la construction des fonctions ψ_h sont assez régulières, même pour l'ordre $2r$, nous avons en vue une approximation $\psi_h \in M_h \subset H^1(\Omega)$, pour laquelle on formule un problème aux limites:

$$(2.27) (\exists) \phi \in H^{r+1}(\Omega), \text{ ainsi que } L^* \Delta \phi = \psi_h \text{ in } \Omega, \Delta \phi = \left(a(x) \frac{\partial}{\partial n} - b(x) \right) \Delta \phi - h^2 \phi = 0 \text{ sur } \Gamma.$$

Les conditions de régularité pour le problème adjoint (2.4), appliquées au problème, donnent l'estimation:

$$\|\Delta \phi\|_{r-1,\Omega} \leq C \|\psi_h\|_{s,\Omega}, 0 \leq r \leq 2r.$$

De plus, la fonction ϕ satisfait un problème aux limites associé au laplacien; tenant compte de condition sur Γ , il résulte

$$\|\phi\|_{r-1,\Omega} \leq C \left\{ \|\Delta \phi\|_{r-1,\Omega} + \|\phi\|_{r-1,\Gamma} \right\} \leq C \left\{ \|\Delta \phi\|_{r-1,\Omega} + h^j \left\| a(x) \frac{\partial}{\partial n} - b(x) \right\|_{0,\Gamma} \right\} \leq (\text{en}$$

utilisant la propriété de l'opérateur de trace $\| \gamma, u \|_{r-1,\Omega} \leq \| u \|_{r,\Omega}$)

$$\leq C \left\{ \|\psi_h\|_{s,\Omega} + h^j \|\Delta \phi\|_{r-1,\Omega} \right\} \leq C \left\{ \|\psi_h\|_{s,\Omega} + h^j \|\psi_h\|_{s,\Omega} \right\} \quad (\text{l'approximation précédente (2.26) assure}) \leq C \left\{ \|\psi_h\|_{s,\Omega} + h^j \|\psi_h\|_{s,\Omega} h^{-j} \right\} \leq C \|\psi_h\|_{s,\Omega}.$$

Finalement, il y a

$$(2.28) \|\phi\|_{r-1,\Omega} \leq C \|\psi_h\|_{s,\Omega}.$$

L'introduction de la suite $\{\psi_h\}_h$ reste encore une technique pour la justification de la vérité, en utilisant des résultats d'analyse numérique.

On revient au problème (2.27) et on multiplie scalairement la première équation à $u_\lambda \in M_\lambda$; après une transformation par partie, on a:

$$(2.29) \quad (u, \psi_\lambda)_{0,\Omega} = (u, L^* \Delta \phi)_{0,\Omega} = (Lu, \Delta \phi)_{0,\Omega} + \int_\Gamma \left(a(x) \frac{\partial}{\partial n} - b(x)n \right) \Delta \phi \, d\sigma = \\ = (Lu, \Delta \phi)_{0,\Omega} + h^2 (u, \phi)_{0,\Gamma} = A(u, \phi) - h(T_2 u, T_2 \phi)_{0,\Gamma}.$$

Dans le premier membre on fait le supremum d'après $\psi_\lambda \in H^1(\Omega)$ et on obtient la norme $\|\cdot\|_{-s,\Omega}$, mais pour le deuxième on évalue chaque terme; c'est le moment d'utiliser l'hypothèse du lemme: $A(u, v_\lambda) = 0, \forall v_\lambda \in M_\lambda$,

$$v \in M_\lambda + H^{\frac{s}{2}}(\Omega), \\ |A(u, \phi)| = |A(u, \phi - v)| \leq C \|u\|_s \inf \{ \|\phi - v_\lambda\|_s / v_\lambda \in M_\lambda \} = \\ C(k, r, \Omega) \|\phi\|_{s+4,\Omega} h^{s+2} \|u\|_s,$$

puisque $\frac{s}{2} \leq s+4 < r+1$, de la relation (2.9) de la norme énergétique, donc $-2 < s \leq r-3$, c'est-à-dire la condition de l'énoncé. En utilisant (2.28), on a

$$(2.30) \quad |A(u, \phi)| \leq C \|u\|_{s,\Omega} h^{s+2} \|u\|_s.$$

Pour le dernier terme de (2.29), $|h(T_2 u, T_2 \phi)| = h |(u, T_2^* T_2 \phi)| = (\phi \in H^{r+1}(\Gamma) \text{ et } T_2^* T_2 \phi \in H^{r-\frac{1}{2}}(\Gamma)) \leq C \|u\|_{s+\frac{1}{2},\Gamma} \|\phi\|_{r-\frac{1}{2},\Gamma} \leq$ (la propriété de ϕ sur la frontière) $C \|u\|_{s+\frac{1}{2},\Gamma} \|\Delta \phi\|_{r,\Gamma} \leq$ (estimation sur $\Delta \phi$) $C \|u\|_{s+\frac{1}{2},\Gamma} \|\psi\|_{r-1,\Omega} h^3$. De l'estimation sur la frontière Γ on déduit:

$$\|u\|_{s+\frac{1}{2},\Gamma} \leq C \|u\|_s h^{-\frac{s}{2}-\frac{1}{2}} \leq C h^{r+1} \|u\|_s, -2 < s - \frac{1}{2} < r + \frac{1}{2}, \text{ donc } -\frac{3}{2} \leq s \leq r+1.$$

Toutes ces dernières relations entraînent

$$(2.31) \quad |h(T_2 u, T_2 \phi)_{0,\Gamma}| \leq C h^{s+2} \|u\|_s \|\psi\|_{0,\Omega}$$

De l'estimation de (2.29), en utilisant (2.30) et (2.31), on obtient l'estimation

$$(2.32) \quad \|u\|_{-s,\Omega} \leq C \|u\|_s h^{s+2}, 0 \leq s \leq r-3,$$

mais par interpolation entre $s = -2$ et $s = 0$ on obtient l'inégalité pour $-2 \leq s \leq r-3$, en même temps que $C^{\infty}(\overline{\Omega}) \subset M_\lambda + H^{\frac{s}{2}}(\Omega)$.

Les estimations des lemmes antérieurs seront utilisées pour des résultats d'existence et d'unicité pour le problème variationnel

linéaire (2.7) et l'estimation de l'erreur $u - u_h$ dans la norme énergétique et dans les espaces duales suffisamment régulières. Nous pouvons formuler le résultat central:

Théorème 2.5: Rapportons-nous au problème (2.7), où les coefficients a, b, c satisfont aux conditions de régularité demandées dans (2.1-2.3), $f \in L^2(\Omega)$, $g \in H^{\frac{1}{2}}(\Gamma)$, alors il existe $h_0 > 0$ aussi une solution unique $u_h \in M_h$ du problème (2.7), où $h \leq h_0$. Pour que la solution $u \in H^1(\Omega)$, $\frac{5}{2} \leq k \leq r+1$ du problème aux limites (2.1) satisfasse aux estimations:

$$(2.33) \|u - u_h\|_R \leq C \inf \{ \|u - v_h\| / v_h \in M_h \} \leq C \|u\|_{k,\Omega} h^{k-\frac{5}{2}}, \frac{5}{2} \leq k \leq r+1;$$

$$(2.34) \|u - u_h\|_{-s,\Omega} \leq C \|u\|_{k,\Omega} h^{k+s}, \frac{5}{2} \leq k \leq r+1, -2 \leq s \leq r-3;$$

$$(2.35) \|u - u_h\|_{-q,\Gamma} \leq C \|u\|_{k,\Omega} h^{k+q-\frac{1}{2}}, \frac{5}{2} \leq k \leq r+1, -2 \leq q \leq r + \frac{1}{2}.$$

Démonstration: L'existence de la solution $u_h \in M_h$ de (2.7) exige l'utilisation du théorème *Lax - Milgram*, l'unicité suit directement: étant donné deux solutions $u_1, u_2 \in M_h$, on pose $w = u_1 - u_2$. Soit un élément arbitraire $v \in M_h$. Nous aurons $A(w, v) = 0$, mais conformément au résultat du lemme 2.4, pour $s = -1$,

$$(2.36) \|w\|_1 \leq C \|w\|_R h^{1-1} \leq O \|w\|_R.$$

À l'aide du résultat du lemme 2.3, pour $v \in M_h \subset M_h + H^{\frac{1}{2}}(\Omega)$ on trouve $\rho_1 \|v\|_R^2 \leq A(v, v) + C \|v\|_{1,\Omega} \leq C \|v\|_R^2 + O \|v\|_R^2$. Un choix convenable ($h_0 = \rho_1 - O - C > 0$) nous permet d'écrire $\|w\|_R^2 = 0$, pour tout $h \leq h_0$. On sait que toutes les normes sont équivalentes sur un espace fini dimensionnel et de plus, les convergences faible et forte sont équivalentes. Il résulte donc $u_1 = u_2$.

En ce qui concerne l'estimation de l'erreur, on pose $\zeta = u - u_h \in M_h + H^{\frac{1}{2}}(\Omega)$, pour lequel nous avons évidemment $A(\zeta, v) = 0$, $\forall v \in M_h$. Dans les hypothèses du lemme 2.4, à l'aide de l'inégalité de Gårding (2.8) et de la remarque (2.36), on obtient une estimation dans la norme énergétique:

$(\rho_1 - \alpha^2) \|\zeta\|_E^2 \leq A(\zeta, \zeta) = A(\zeta, u - u_h) \leq C \|\zeta\|_E \inf \{ \|u - v_h\|_E / v_h \in M_h \} \leq$
 $\leq C \|\zeta\|_E \|u\|_{L^2(\Omega)} h^{r+1}, u \in H^1(\Omega), \frac{5}{2} \leq k \leq r+1, \text{ d'où (2.33). Les estimations}$
 (2.34) et (2.35) résultent du lemme 2.4.

Remarque 2.6: Pour $n \leq 3, r \leq \frac{5}{2}$, nous avons $H^{-r}(\Omega) \subset C^r(\bar{\Omega})$, avec une injection continue, mais dans ce cas il y a une convergence uniforme de la solution du problème (2.7) vers la solution u du problème aux limites (2.1), quand $h \rightarrow 0$.

Bibliographie

- [1] P. G. Ciarlet, Numerical analysis of the finite element methods, Les Presses de l'Université de Montréal, 1976
- [2] J. Douglas, Jr., H^1 -Galerkin methods for a nonlinear Dirichlet Problem, Math. Aspects of finite element methods, Lect. Notes Math. 606, Springer - Verlag, 1975, p. 64-86
- [3] J. L. Lions & E. Magenes, Nonhomogeneous Boundary value Problems and Applications, Springer - Verlag, Berlin, 1972
- [4] I. A. Rus, Teoria punctului fix, Ed. Dacia, Cluj - Napoca, 1980

L'OPTIMISATION DE L'ACTIVITE ÉCONOMIQUE PAR RAPPORT AU PRIX DES FACTEURS DE PRODUCTION UTILISÉE ET L'ASSURANCE DU PROFIT MAXIMUM

Alina Barbulescu et Gabriel Badea - Universitatea "Valahia"
Targoviste

1. Préliminaires

Un problème d'une grande actualité dans une économie concurrentielle est *l'établissement des prix optima pour l'acquisition des facteurs de production, en utilisant les méthodes mathématiques*

On considère que la fonction de production Q dépend du prix du facteur *travail* - P_L - et du prix du facteur *capital* - P_K . Mathématiquement, on exprime la relation par :

$$Q = Q(P_L, P_K)$$

On considère qu'entre le volume de la production et le prix des facteurs il y a une relation de dépendance, qui est inverse (négative) seulement si on excède un certain niveau du prix du facteur utilisé.

La variation totale de la production (dQ), qui dépend de deux facteurs (travail et capital) est caractérisée par la relation:

$$dQ = \frac{\partial Q}{\partial P_L} dP_L + \frac{\partial Q}{\partial P_K} dP_K, \quad (2)$$

où les symboles signifient :

$$\frac{\partial Q}{\partial P_L} = r_{mP_L} = \text{le taux marginal de la production par rapport à } P_L$$

$$\frac{\partial Q}{\partial P_K} = r_{mP_K} = \text{le taux marginal de la production par rapport à } P_K.$$

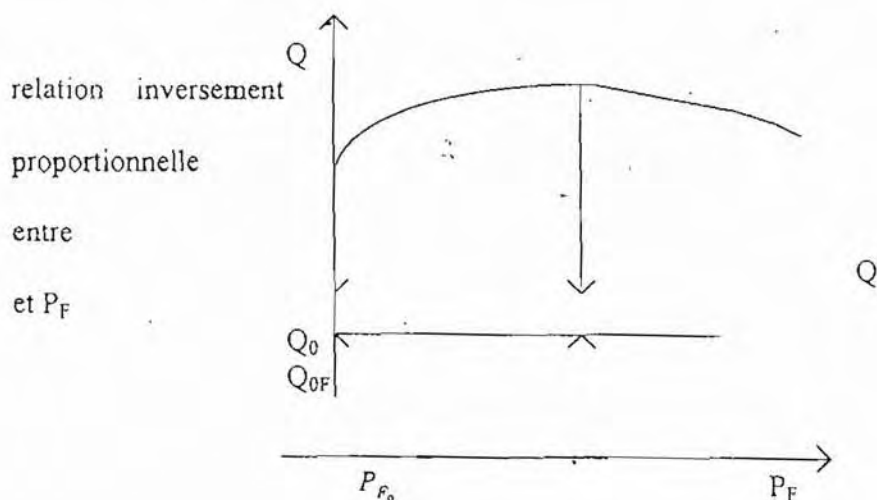


Fig 1: L'évolution de la production Q par rapport au prix du facteur F .

En utilisant (2) il résulte que :

$$dQ = r_{mP_L} \cdot dP_L + r_{mP_K} \cdot dP_K \quad (3)$$

La figure 1 représente aussi l'évolution de r_{mP_F} (le taux marginal de la production par rapport au prix du facteur de production)

2. L'optimisation du volume de la production en présence des restrictions

On va étudier l'optimisation de la production en présence des restrictions imposées par une production optimale donnée:

$$Q_0 = Q(P_L, P_K).$$

En même temps les frais seront minimisés:

$$R = K_0 \cdot P_L + L_0 \cdot P_K, \quad (4)$$

où les symboles signifient :

R = la ressource financière qui doit être minimisée,

K_0 = la quantité du capital nécessaire,

L_0 = la quantité du facteur *travail* nécessaire.

K_0 et L_0 sont établis par des calculs technologiques par rapport à un volume Q_0 , donné.

Le problème d'optimisation suppose l'existence des relations :

$$Q_0 = Q(P_L, P_K) \quad (5)$$

$$[\min] R = K_0 \cdot P_K + L_0 \cdot P_L \quad (6)$$

Pour résoudre le problème on suit l'algorithme:

a) $dQ = 0$ (parce que Q_0 est une production optimale).

$$\Leftrightarrow \begin{cases} dQ_0 = r_{mP_L} \cdot dP_L + r_{mP_K} \cdot dP_K = 0 \\ dR = k_0 \cdot dP_K + L_0 \cdot dP_L \end{cases} \quad (7)$$

$$(8) \Rightarrow$$

$$\frac{r_{mP_L}}{r_{mP_K}} = - \frac{dP_K}{dP_L}, \quad (9)$$

$$\text{si } dP_L \neq 0. \quad (9')$$

Si on a $dP_L \neq 0$, la relation (9) donne :

$$\frac{dR}{dP_L} = K_0 \cdot \frac{dP_K}{dP_L} + L_0 \quad (10)$$

On cherche les points du minimum pour R , par rapport à P_L , entre les points où: $\frac{dR}{dP_L} = 0$ (11)

Le point trouvé doit satisfaire aussi à: $d^2R > 0$ (11')

La relation (10) implique

$$\frac{dR}{dP_L} = 0 \Leftrightarrow K_0 \cdot \frac{dP_K}{dP_L} + L_0 = 0$$

$$\Rightarrow \frac{L_0}{K_0} = - \frac{dP_K}{dP_L} \quad (12)$$

$$\text{Si on utilise (9)} \Rightarrow \frac{r_{mP_L}}{r_{mP_K}} = \frac{L_0}{K_0} \quad (13)$$

Pour déterminer les valeurs optimales P_L et P_K on forme le système d'équations:

$$\begin{cases} Q_0 = Q(P_L, P_K) \\ \frac{r_{mP_L}}{r_{mP_K}} = \frac{L_0}{K_0} \end{cases} \quad (14)$$

Si on connaît Q_0 , sa valeur peut représenter :

- (a) la capacité maximale de production de la firme;
- (b) le volume de production pour lequel le revenu présente un maximum:

$$\text{Dans ce cas} \Rightarrow V_m = \frac{dV}{dQ} = 0,$$

(15)

où $V = p(Q) \cdot Q$, $p(Q)$ représentent la demande du produit sur le marché.

L'évolution analytique de la demande peut être déterminée par la méthode des plus petits carrés, appliquée aux données statistiques obtenues par un sondage du marché.

Si on suppose que la demande a une forme linéaire, il résulte les relations pour la demande et le revenu:

$$p(Q) = \alpha - \beta Q \quad (16)$$

$$V = p(Q) \cdot Q = (\alpha - \beta Q)Q = \alpha \cdot Q - \beta \cdot Q^2 \quad (17)$$

$$V_r = \frac{dV}{dQ} = \alpha - 2\beta Q \quad (\alpha > 0 \text{ et } \beta > 0) \quad (18)$$

$$\text{Pour } V_m = 0 \Rightarrow \alpha - 2\beta Q = 0 \Rightarrow Q_0 = \frac{\alpha}{2\beta} \quad (19)$$

Q_0 représente le volume de la production pour lequel le profit Π est maximum; ça veut dire que :

¹ Il faut étudier la deuxième dérivée par rapport à P_L pour être sûr que ce qu'on a trouvé est un point de minimum d^2R doit être positive dans le point trouvé

$$\Pi_m = V_m - C_m = 0$$

(20)

Si on suppose que le revenu et le coût n'ont pas des formes linéaires $\Rightarrow V(Q) = \alpha Q - \beta Q^2$

(21)

$$C(Q) = \gamma + C_{V(1)} \cdot Q^2 \quad \gamma > 0, C_{V(1)} > 0, \quad (22)$$

où $C_{V(1)}$ est établi par la technologie de fabrication, γ signifie le coût fixe (qui est connu et il est spécifique pour chaque firme de production)

$$V_m = \frac{dV}{dQ} = \alpha - 2\beta Q \quad (23)$$

$$C_m = \frac{dC}{dQ} = 2C_{V(1)} \cdot Q$$

(24)

$$\Pi_m = 0 \Rightarrow V_m = C_m \quad (25)$$

(23) - (25) donnent :

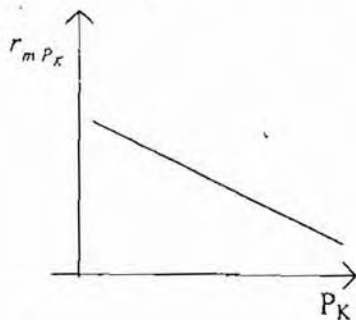
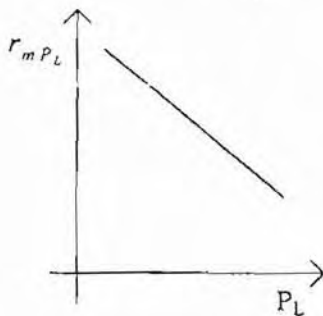
$$\alpha - 2\beta Q = 2C_{V(1)} Q$$

$$(26) \Rightarrow \alpha = 2(\beta + C_{V(1)})Q$$

(27)

$$\Rightarrow Q_{\text{optim}} = \frac{\alpha}{2(\beta + C_{V(1)})} \quad (28)$$

On suppose que les taux marginaux par rapport aux facteurs sont des fonctions positives et décroissantes.



On suppose qu'on peut représenter r_{mP_L} , r_{mP_K} par des relations linéaires :

$$\frac{\partial Q}{\partial P_L} = r_{mP_L} = Q_{0L} - v_0 \cdot P_L \quad (29)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial P_K} = r_{mP_K} = Q_{0K} - r_0 \cdot P_K \quad (30)$$

La relation (29) implique :

$$Q = Q_{0L}P_L - v_0 \frac{P_L^2}{2} + \varphi_1(P_L) \quad (31)$$

$$(30) \Rightarrow Q = Q_{0K}P_K - r_0 \frac{P_K^2}{2} + \varphi_2(P_K) \quad (32)$$

$$(31) \text{ et } (32) \Rightarrow Q = Q_{0L}P_L - v_0 P_L^2 + Q_{0K}P_K - r_0(P_K)^2 + \Phi, \quad (33)$$

$\Phi \in \mathbb{R}$.

Si on met les conditions :

$$P_{L_0} = 0, P_{K_0} = 0 \Rightarrow Q(P_{L_0}, P_{K_0}) = Q(0,0) = 0 \quad (34)$$

il résulte que : $\Phi = 0 \Rightarrow$

$$Q(P_L, P_K) = Q_{0L}P_L + Q_{0K}P_K - \frac{1}{2}(P_L^2 + r_0 P_K^2) \quad (35)$$

Conclusion: Pour trouver la valeur optimale de la fonction, le calcul suppose de trouver la solution :

$$\begin{cases} \frac{r_{mP_L}}{r_{mP_K}} = \frac{L_0}{K_0} \\ Q_0 = Q(P_L, P_K) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \frac{Q_{0L} - v_0 P_L}{Q_{0K} - r_0 P_K} = \frac{L_0}{K_0} \\ Q_0 = Q_{0L}P_L + Q_{0K}P_K - \frac{1}{2}(v_0 P_L^2 + r_0 P_K^2) \end{cases} \quad (36)$$

et ensuite, de vérifier si les sur la deuxième dérivée (>0) sont satisfaites.

Les valeurs P_L^* et P_K^* déterminées seront des points de référence pour négocier les facteurs de production sur le marché des facteurs de production.

Le volume de ressources nécessaire, R , sera minimum pour P_L^* et P_K^* :

$$R_{\min} = P_L^* L_0 + P_K^* K_0$$

Exemple:

On veut déterminer les prix optima des facteurs de production P_L^* et P_K^* à condition que le volume de production Q_0 assure le maximisation du profit. Pour ce volume de la production, les quantités des facteurs de production utilisés sont :

$$r_{mP_L} = 10 - 2P_L$$

$$r_{mP_K} = 15 - 4P_K$$

La demande du produit sur le marché est donnée par :

$$P(Q) = 10 - 2Q$$

et le coût total de production est donné par :

$$C(Q) = 100 + C_{V(1)}Q^2,$$

où $C_{V(1)} = \frac{1}{2}$ représente le coût unitaire variable et le coût unitaire fixe est de 100 U.F.

On utilise les relations (33) et (36) et l'hypothèse que Q_0 est constante, donnée.

$$\Rightarrow dQ_0 = 0 \Leftrightarrow r_{mP_L} \cdot dP_L + r_{mP_K} \cdot dP_K = 0$$

$$\text{Mais, } Q_0 = 10 P_L - P_L^2 + 15 P_K - 2 P_K^2$$

$$V(Q) = P(Q) \cdot Q = (10 - 2Q) \cdot Q = 10Q - 2Q^2$$

$$\text{Comme le revenu est maximum} \Rightarrow \Pi_m(Q) = 0 \Rightarrow V_m(Q) - C_m(Q) = 0$$

$$\text{Mais, } V_m(Q) = \frac{dV(Q)}{dQ} = 10 - 4Q$$

$$C_m(Q) = \frac{dC(Q)}{dQ} = Q$$

$$\Rightarrow 10 - 4Q = Q \Rightarrow Q_0 = 2 \text{ U.F.}$$

$$\text{On utilise (2)} \Rightarrow 2 = 10P_L - P_L^2 + 15P_K - 2P_K^2 \quad (d)$$

$$(36) \Rightarrow \frac{10 - 2P_L}{15 - 4P_K} = 2 \Rightarrow 10 - 2P_L = 30 - 8P_K \Rightarrow 20 = 8P_K - 2P_L \Rightarrow$$

$$(37) \Rightarrow 2P_L = 8P_K - 20 \Rightarrow P_L = 4P_K - 10 \quad (e)$$

$$2 = 40P_K - 100 - 16P_K^2 - 100 + 80P_K + 15P_K - 2P_K^2$$

$$202 - 135P_K + 18P_K^2 = 0$$

$$\Delta = 135^2 - 4 \cdot 18 \cdot 202 = 9^2 \cdot 15^2 - 9 \cdot 1616 = 9 \cdot 409 \Rightarrow$$

$$\begin{aligned}\sqrt{\Delta} &= 3\sqrt{409} \approx 60; P_{K1} = 65/12 \Rightarrow P_{L1} = 65 - {}^210 = 35/3; \\ P_{K2} &= 25/12 \Rightarrow P_{L2} = -5/10 \text{ (imposib.)} \\ R_{\min} &= (65/12)*10 + (35/3)*20 = 1725/6\end{aligned}$$