A Szilárdtestfizikai Laboratórium összegyüjtött közleményei



Budapest 1970



TARTALOMJEGYZÉK

CSER LÁSZLÓ, DÉZSI ISTVÁN, KESZTHELYI LAJOS: Fe-Rh ötvözetek antiferromágneses-ferromágneses átalakulá- sának a vizsgálata Mössbauer effektus segítségével	1
KONCZOS GÉZA, TAKÁCS JÁNOS: Fe-Rh ötvözet előállítása por alakban, kémiai módszerrel	6
KRÉN EMIL, PRAVECZKI ENDRE: Mágneses szerkezetek osz- tályozása és neutrondiffrakciós meghatározásának módszere Magy. Fiz. F., <u>12</u> , 387 /1964/	13
KRÉN EMIL, PARÓCZI GYULA, SZABÓ PÁL: α'-FeRh ötvözetek röntgen- és neutrondiffrakciós vizsgálata	41
SZABÓ PÁL: Diffrakciós intenzitás mérések pontossága és optimális mérési ideje	48
TARNÓCZI TIVADAR: A vas-rhodium ötvözet antiferromág- neses-ferromágneses átalakulásának vizsgálata	53
FOGARASSY BÁLINT: A szilárdtestek vezetési tulajdonságairól Magy. Fiz. F., <u>13</u> , 47 /1965/	67
PRAVECZKI ENDRE: Ferromágneses anyagok elektromos ellenállása KFKI Közl., <u>13</u> , 27 /1965/	127
BALLA JÁNOS, TOMPA KÁLMÁN, TÓTH FERENC: Gázáramos hőmérsékletszabályozó -195 +250°C tartományra Mérés- és Automatika <u>14</u> , 302 /1966/	132
GORDON JÁNOS: Monokromatikus hideg neutronok előállítása egykristályokkal	138
GORDON JÁNOS, SOLYÓM JENŐ: Kritikus szórásvizsgáló beren- dezés szögfelbontóképessége	142
GRÜNER GYÖRGY, TOMPA KÁLMÁN, TÓTH FERENC: Szuszceptibilitás- mérés MMR módszerrel	146

<pre>KOSÁLY GYÖRGY, SOLT GYÖRGY: A lassu neutronok szóródása kristályon és folyadékon</pre>	•	•	•	• • •	•	159
KÓSA SOMOGYI ISTVÁN, TOMPA KÁLMÁN, DÉZSI ISTVÁN: A szilárd dimetilanilin fiziko-kémiai tulajdonságainak vizsgálata I		•	•	•		182
PELLIONISZ PÉTER: Szemipermanens, induktiv csatolásu adattár alkalmazása tranzisztoros logikai rendszerekhez Mérés- és Automatika, <u>2</u> , 47 /1966/		•	•	•	•	196
TOMPA KÁLMÁN: Knight eltolódás réz fóliákban		•	•	• •	•	200
TOMPA KÁLMÁN, TÓTH FERENC: Szilárd dimetilanilin fiziko- kémiai vizsgálata II. Proton mágneses rezonancia spektrum			•		•	208
TÓTH FERENC, TOMPA KÁLMÁN: Analóg integrátor	•	•	•	•	•	212
VIZESY MÁRIA, KOZMANN GYÖRGY: Zárt alakban integrálható függvény aszimmetrikus kisérleti szinképsávok alakjának leirására	•	•	•	•	•	217
BALLA JÁNOS: Héliumkriosztát neutrondiffrakciós mérésekhez 3 300 K ^O hőmérséklettartományra	•	•	•	•	•	223
BALLA JÁNOS: Hélium kriosztát 2 K ⁰ -tól 300 K ⁰ -ig terjedő hőmérsékletek előállítására	•	•	•	•	•	230
BATA LAJOS: Kondenzált rendszerek mikrodinamikájának kisérleti vizsgálata neutronokkal	•	:		•	•	252
BENE EDIT, SZABÓ PÁL, TOMPA KÁLMÁN: Vizsgálatok kocka- texturás réz fóliákon		•	•			300
ERŐ JÁNOSNÉ, GRÜNER GYÖRGY, TOMPA KÁLMÁN, TÓTH FERENC: Gyökrekombináció és molekuláris mozgások vizsgálata ESR és MMR módszerrel KFKI Közl., <u>15</u> , 345 /1967/		•	•		•	304
KOVÁCS ISTVÁNNÉ, TÓTH JÓZSEF, VASSEL K.RÓBERT: Aluminium tisztaságának vizsgálata a hélium forráspontja környeze- tében végzett ellenállásmérésekkel KFKI Közl., <u>15</u> , 115 /1967/			•			315
PELLIONISZ PÉTER, SZLÁVIK FERENC: Digitális készülékek korrelációs függvények felvételére Mérés- és Automatika, <u>15</u> , 260 /1967/	•	•	•	•	•	322
BALLA JÁNOS: Laboratóriumi hidrogéncseppfolyósitó berendezés	•				•	327

<pre>GRÜNER GYÖRGY, TOMPA KÁLMÁN, TÓTH FERENC, POKÓ ZOLTÁN: Az U0₃-H₂O rendszer vizsgálata MMR módszerrel KFKI Közl., <u>16</u>, 105 /1968/</pre>	•	•	•	•	•	352
GRÜNER GYÖRGY, TOMPA KÁLMÁN: Molekuláris mozgások vizsgálata szilárdtestekben NMR módszerrel Kémiai Közl., <u>30</u> , 315 /1968/	•	•	•	•		364
KONCZOS GÉZA, MADARÁSZ ZOLTÁN: Detektorcsoport neutronszórás vizsgálatához	•	•	•	•	•	406
TOMPA KÁLMÁN: Réz mag mágneses rezonancia spektrumának						
vizsgálata Magy. Fiz. F., <u>16</u> , 1 /1968/	•	•	•	•		411
TÓTH FERENC: Tranzisztoros müveleti erősítők	•	•	•	•	•	462
BALLA JÁNOS: Alacsony forráspontu folyadékoknál alkal- mazott kondenzációs szintérzékelők elméleti vizsgálata . KFKI Közl., <u>17</u> , 267 /1969/	•	•	•	•	•	474
BALLA JÁNOS: Alacsony forráspontu folyadékoknál alkal- mazott kondenzációs folyadékszint-szabályozók vizsgálata Mérés- és Automatika, <u>17</u> , 369 /1969/	Ι.			•		510
BALLA JÁNOS: Az alacsony forráspontu folyadékoknál alkal- mazott kondenzációs folyadékszint-szabályozók vizsgálata Mérés- és Automatika, <u>17</u> , 423 /1969/	11	Ε.		•	•	516
DEME SÁNDOR, PELLIONISZ PÉTER, SZLÁVIK FERENC: Réteg- és MOS tranzisztorok sugárkárosodása Mérés- és Automatika, <u>17</u> , 85 /1969/	•	•	•	•	• .	522



Fe-Rh ÖTVÖZETEK ANTIFERROMÁGNESES-FERROMÁGNESES ÁTALAKULÁSÁNAK A VIZSGÁLATA MÖSSBAUER EFFEKTUS SEGITSÉGÉVEL

Irta: Cser László, Dézsi István és Keszthelyi Lajos

Összefoglalás

50 %-os FeRh ötvözet α '-fázisán az antiferromágneses-ferromágneses átalakulást tanulmányoztuk a Mössbauer-effektus segítségével. Az átalakulásnál 6 ± 2 kG térerősségváltozás, vonalkiszélesedés, intenzitás csökkenés és az izomér eltolás megváltozása következik be. Az 54 %-os ζ -fázis nem mutatott mágneses tulajdonságokat – 170 -+ 250 C hőmérséklet tartományban.

1/ Bevezetés

Az 50 atom % körüli Rh koncentrációju Fe-Rh ötvözet érdekes mágneses sajátságokat mutat, nevezetesen a Fe-Rh ötvözet a hőmérséklettől függően antiferromágneses és ferromágneses állapotban is lehet [1].

Az antiferromágneses-ferromágneses átalakulás a belaő tér megváltozására vezet. Célszerünek láttuk ezt a változást tanulmányozni a Mössbauer-effektus segitségével. Vizsgálataink közben jelent meg Shirane és társai [1] hasonló tárgyu dolgozata. Ezért a következőkben eredményeink közül csak azokat ismertetjük, amelyek kiegészitik Shirane és társai [1] által közölt adatokat.

2/ A kisérleti berendezés

A berendezés vázlata az 1. ábrán látható. Az abszorbenst egy dugattyu mozgatta, amelyet olajszivattyu működtetett. Az abszorbens mozgásirányát a dugattyura szerelt helyzetkapcsoló segítségével változtattuk, amely relékkel vezérelt szelep segítségével változtatta az olaj áramlásának irányát. A sebességértéket fojtószeleppel szabályoztuk. Ezzel a berendezéssel a 0,05-10 mm/sec sebességtartományban igen stabilan lehetett mérni max. <u>+</u> 0,02 mm/sec hibával. A fordulópontoknál fellépő gyorsulások batását kapuzó berendezéssel "kizártuk" /a gyorsulások alatt nem mértünk/.



1. ábra

Detektorként 1 mm vastag és 32 mm Ø NaJ/Tl/ kristályt használtunk. A felvett spektrum a 2. ábrán látható. Kis zajszintű, EMI 9536S



tipusu multiplierrel mértünk. A szcintillációs spektrométer felbontóképessége a 14,4 keV-os vonalra 42 %. Az egycsatornás diszkriminátor és a számlálók közé beiktatott impulzusirányitó elektronika lehetővé tette, hogy mindkét mozgásirányt kihasználjuk, s hogy a mérés, a sebességbeállítást leszámitva, automatikusan történjék. A mérésidőt egy 50 Hz-es generátor impulzusaival mértük. Mechanikus számláló mutatta az abszorbens által megtett fordulatok számát. Ezt megszorozva, a helyzetkapcsolók távközével és osztva a mérési idővel, kaptuk a mozgatási sebességet.

3/ Forrás és abszorbensek

Forrásként rozsdamentes acélfóliába diffundáltatott hordozómentes Co⁵⁷ izotóp szolgált [2]. A forrást 40 mg/cm² vastag kaliumferrocianid abszorbenssel vizsgáltuk, s az igy kapott abszorpciós vonal szélességére 2 Γ = 0,4 ± 0,02 mm/sec-ot, az izomér eltolás mértékére + 0,2 ± 0,02 mm/sec értéket kaptunk.

A Fe-Rh abszorbensek kémiai uton, poralakban, redukcióval készültek [3]. Az α '-fázis vizsgálatánál 44 mg/cm² vastagságu, 1,5 mg/cm² aluminium fóliára felragasztott 50 %-os /atom-százalék/ Fe-Rh ötvözetet használtunk.

A x fázis 54 % Rh-t tartalmazott és 40 mg/cm vastag volt.

4/ Mérések

a/ d'-fázis

A 3. ábrán látható az 50 %-os α '-fázisu Fe-Rh ötvözet szobahőmérsékleten felvett abszorpciós görbéje. A 6 vonal megfelel a belső



3. ábra



mágneses tér által létrehozott Zeeman-felhasadásnak. Ebből meghatároztuk a belső mágneses teret, amely 256 kOe-nek adódik. A belső vonalak félszélessége 2 Γ = 0,4 ± 0,02 mm/sec, a külsőké 0,45 ± 0,02 mm/sec, jó egyezésben az eddig mértekkel [1].

A 4. ábra mutatja a belső mágneses tér változását a hőmérséklet függvényében. A mintát melegités előtt cseppfolyós nitrogén

3

hőmérsékletére hütöttük. A tér csökken a hőmérséklet növelésekor. A 60-70 C⁰ tartományban szignifikáns ugrás jelenik meg, amely megfelel az antiferromágneses-ferromágneses átmenetnek. A belső mágneses tér értékében mutatkozó ugrás 6 \pm 2 k0e, kisebb, mint az irodalmi érték /12 k0e/ [1].

Ennek értelmezéséhez tekintsük az 5. ábrát. Itt a félszélességet /27 / ábrázoltuk szintén a hőmérséklet függvényében. Az antiferromágneses-ferromágneses átmenet közelében jól látható a fél-

szélesség növekedése. A 6. ábrán a két széleő vonal intenzitását tüntettük fel a hőmérséklet függvényében / $\frac{J_{\infty}-J_{\infty}}{J_{\infty}}$, ahol J_{∞} a számlált im-



pulzusok száma nagyon nagy sebességnél, Jv. az abszorpciós minimumban/. Az átmenetnél az intenzitás észrevehető módon lecsökken. A 7. ábrán az izomér



eltolódás δ hőmérsékletfüggését ábrázoltuk. Az ábra azt mutatja, hogy az antiferromágneses-ferromágneses átrendeződés megváltoztatja az izomér eltolódást, tehát a 4s elektronok sürüségeloszlásában következik be változás.

A spektrum vonal kiszélesedése és az intenzitás csökkenése arra mutat, hogy az abszorpciós vonal az átmeneti tartományban két komponensből áll, azaz

két belső tér értékhez tartozó abszorpciós vonal szuperpoziciójáról van szó. Egyelőre nem lehet elvégezni az abszorpciós görbe szétválasztását a két különböző tér értéknek megfelelő görbékre, mert a mérés ehhez nem elég pontos. Kvalitativ következtetésképpen azt mondhatjuk, hogy az átmeneti hőmérséklet közelében az átmenet elmosódott, s ez természotszerüleg csökkenti a belső tér ugrásának értékét. Feltehető, hogy az antiferromágneses és ferromágneses fázisok koéxisztenciája okozza a két különböző belső tér értéket és ilymódon a vonal kiszólesedését. A koexisztenciát neutron-diffrakciós kisérletek is igazolták [4]. Mivel a koexisztáló fázisok arányát a minta előélete erősen befolyásolja, valószinü, hogy Shirane és társai [1] által mért vas-rhodium minta a mienktől eltérő hőkezelést kapott.

b/ x -fúzis

A 8. ábrán látható az 54 %-os Rh tartalmu γ -fázisu Fe-Rh ötvözet abszorpciós vonala szobahőmérsékleten. A - 170 -+ 250 C⁰ tartományban végzett mérések azt igazolták, hogy a γ -fázis paramágneses. A gör-





bék félszélessége 2 Γ = 0,45 mm/sec, a hibahatáron belül állandó. A görbe csucsának eltolódását a 9. ábra mutatja. A számitott vonal a - 170 C⁰-on



9. ábra

hozzánormált, tiszta vasra számitott hőmér sékleti eltolást mutatja. Ebből arra következtethetünk, hogy nem kémiai, hanem csupán hőmérsékleti eltolásról van szó.

4/ Következtetések

Összefoglalva tehát azt mondhatjuk, hogy a vonalkiszélesedés az «'-fázis anti-

ferromágneses-ferromágneses átalakulási hőmérsékletének közelében a két mágneses fázis koexisztenciájára utal. A kiszélesedés mértéke összhangban van a belső tér értékében előálló ugrás nagyságával. A y-fázisról kapott adatok alapján azt állithatjuk, hogy a y-fázis paramágneses állapotu.

Köszönetet mondunk Pál Lénárd akadémiai levelező tagnak a FeRh probléma felvetéséért és a munkaközben folytatott értékes diszkussziókért. Köszönetet mondunk Konczos Géza tudományos munkatársnak az ötvözetek elkészítéséért.

- [1] Shirane G., Chen C.W., Flinn P.A. and Nathans R.: Phys. Rev. 131, 183 /1963/
- [2] Dézsi I.: KFKI Közlemények 12, 111 /1964/
- [3] Konczos G.: Megjelenés alatt.
- [4] Krén E., Paróczi Gy. és Szabó P.: KFKI Közlemények 12, 17 /1964/.

Érkezett: 1963. dec. 5. KFKI Közl. 12. évf. 2. szám, 1964.

FE-Rh ÖTVÖZET ELŐÁLLITÁSA POR ALAKBAN, KÉMIAI MÓDSZERREL

Irta: Konczos Géza és Takács János

Összefoglalás

Fe-Rh ötvözetek kémiai módszerrel történő előállítását ismertetjük, Megfelelően leválasztott Fe/OH/3 és Rh/OH/3 csapadék 900 C⁰-on 1 óra hossza: tartó izzitásával FeRhO3 oxidot állítottunk elő. Az oxid hidrogén 3 zban 800 C⁰-on 1 óra hosszat történő redukciójával finom szemcséjü FeRh jtvözetet nyertünk. A módszert 25-75 at% koncentráció tartományban "Lamaztuk. - Az FeRhO3 oxid kialakulását termogravimetriás módszerrel tanulmányoztuk.

1. Bevezetés

A fémfizikai vizsgálatokhoz gyakran szükséges a vizsgálandó anyagot finom por alakjában előállitani /röntgen- és neutrondiffrakciós vizsgálatok stb./. A porok előállitására mechanikai módszerek /őrlés, reszelés/ számos rideg fém és ötvözet esetében alkalmazható, ha két kellemetlen következmény: az anyag elszennyeződése, illetve a mechanikai hatás következtében beálló rácstorzulás a későbbiek során nem okoz zavart. Ha a kis szemcsenagyság mellett a nagy tisztaság is követelmény, akkor előnyösebb a fémporok előállitására kémiai módszert választani /redukciós, i1letve elektrolitikus eljárást/[1].

Mig fémporok előállitására általánosan alkalmaznak kémiai módszereket [2], addig ötvözetek por alakban történő elkészitésére csak kevés adatot találunk az irodalomban [2]. A leirt módszerek közös vonása az, hogy először elkészitik az ötvözet komponenseit tartalmazó megfelelő vegyületet /oxalát, formiát, oxid, amalgám stb./ és ennek megbontárával /redukció, Hg elüzése stb./ közvetlenül por alakban kapják meg a kivánt ötvözetet. A redukciós eljárás alkalmazásával állitottak elő Linl és munkatársai [3, 4] Co-Fe, Co-Ni és Fe-Ni ötvözeteket.

A kémiai módszerek alkalmazása az ötvözetek por alakjában történő előállitására számos előnnyel jár. Elmaradnak az ötvözés problémái /az olvadék reakciói a tégelyanyaggal, az ötvözetet alkotó fémek szegregációja megszilárduláskor stb./ és az anyagot homogénen, mechanikai fe-

szültségtől mentesen kapjuk meg. A módszert főleg kisérleti vizsgálatoknál lehet jól felhasználni, ahol aránylag kis mennyiségü, de nagyon tiszta és jól definiált fémporok szükségesek.

Dolgozatunkban az Fe-Rh ötvözetporok előállitására kidolgozott eljárásunkat ismertetjük. Ezen ötvözetek redukciós módszerrel történő előállitására de Bergevin és Muldawer [6] utalt először. Későbbi cikkükben csak annyi részletet közölnek, hogy a porokat egy illmenit tipusu Fe₂O₃.Rh₂O₃ oxid hidrogén gázban, 350-500 C^O-on történő redukciójával kapták [7]. A kémiai módszerrel és az olvasztásos ötvözéssel előállitott azonos összetételű ötvözetek rácsállandója jól egyezett.

2/ Az ötvözetporok előállitása

A Fe-Rh porok előállitásánál lényegében de Bergevin és Muldawer [6] redukciós módszerét követtük.

1/ Rh és Fe törzsoldatok előállitása.

A Rh ásványi savakban nem oldódik, csak feltárással vihető oldatba. Az irodalomban leirt módszerek közül a klóros feltárást választottuk [8]. A rendelkezésre álló Rh port /Rh: 99,67%, Pt: 0,08% Fe: 0,011%/ kvarc csőkemencében 800-850 C⁰-on klóroztuk. A kapott, vizben oldhatatlan vörös RhCl₃-at NaCl-dal eldörzsöltük és ujabb klórozással 700-750 C⁰-on 30 perc alatt, vizben jól oldódó Na₃/RhCl₆/-tá alakitottuk át. A kitermelés 94 %-os volt.

A kapott terméket vizben oldottuk, szüréssel elválasztottuk a fel nem táródott Rh-ot, majd törzsoldatot készitettünk belőle. Az oldat Rh tartalmát a Treadwell (9) által leirt gravimetriás módszerrel határoztuk meg \pm 0,3 %-os relativ hibával.

Az egyes Fe-Rh minták előállitásához a Rh törzsoldat aliquot részéhez adtuk a szükséges vasat, FeCl₃ oldat alakjában. Utóbbit spektroszkópos tisztaságu vas /Johnson-Matthey/ HCl p.a.-ban történő oldásával állitottuk elő.

2/ A hidroxidok lecsapása.

A hidroxidok lecsapásánál arra törekedtünk, hogy a vas/III/és rhódium/III/hidroxid leválása lehetőleg egyszerre történjék meg.Igy kivántunk megelőzni esetleges koncentráció inhomogenitásokat a későbbi FeRhO₃-ban és az ötvözetben. A külön leválás lehetősége abból adódik, hogy a Fe/OH/₃ már pH 2-nél, a Rh/OH/₃ viszont csak pH 6-nál kezd leválni [10]. Amennyiben tehát a vas/III/- és rhódium/III/hidroxidot egyszerre akarjuk leválasztani, olyan lecsapási módot kell alkalmaznunk, a-

melynél a pH változás gyorsan történik.

A hidroxidok lecsapására először szobahőméréskleten telitett NaHCO3 oldatot próbáltunk ki, amelyet a Rh gravimetriás meghatározásánál használnak [9] . Ezzel a lecsapószerrel a Rh/OH/3 csak lassan, 20-30 perces forralással választható le kvantitative. Tapasztalataink szerint sokkal előnyösebb 5%-os NaOH oldatot használni, mivel ezzel mindkét hidroxid leválasztása pillanatszerüen történhet, forrásban levő oldat esetén. A lecsapás végén az oldat pH-ját ellenőrizzük, hogy a nagy lug felesleget elkerüljük.

Az oldatot leszürtük, majd a szürletben kvalitativ kémiai reakciókkal ellenőriztük a Rh. illetve a Fe leválasztás teljességét.

Megjegyezzük, hogy a NaOH oldattal leválasztott Fe- illetve Rh hidroxidok mindig tartalmaznak adszorptive kötött Na⁺ ionokat, amelyek oxiddá izzitáskor nem távoznak el. Esetünkben ez nem zavart, mivel az eljárás későbbi lépésében a megmaradt lug könnyen eltávolitható volt.

3/ A FeRhO, kialakitása.

A fent leirt módon készített Fe/OH/3.Rh/OH/3 redukciójával közvetlenül Fe-Rh ötvözet porhoz juthatnánk. A homogenitás növelése érdekében előnyösebb a hidroxidot előbb oxiddá izzitanunk.

Mivel az irodalomban nem találtunk adatokat a FeRhO₃ kialakitására, az oxiddá izzitás körülményeinek tisztázására megvizsgáltuk az együtt lecsapott vas/III/-rhódium/III/hidroxid csapadék termogravimetriás viselkedését. A derivatogrammok felvétele a Paulik F., Paulik J., Erdey L. féle "Derivatograph"-on történt. A leválasztott hidroxidokat mérés előtt acetonnal öblitettük, majd 10⁻² Hg mm-es vákuumban száritottuk szobahőfokon. A vas/III/-rhódium/III/ vegyes hidroxid derivatogrammjának /3. ábra/ értelmezéséhez felvettük a 2. pontban leirt módszerrel külön-külön leválasztott Fe/OH/3 és Rh/OH/3 termogravimetriás görbéit is /1. és 2. ábra/.

A Fe/OH/ $_3$ és Rh/OH/ $_3$ derivatogrammjai az alábbi folyamatokat jelzik:

1/ A mechanikusan és abszorptive kötött viz eltávozása. Ez a folyamat a Fe/OH/3 esetén 105 C⁰-on, Rh/OH/3 esetén 122 C⁰ körül játszódik le a legnagyobb sebességgel.

2/ A DTA és DTG görbék azt jelzik, hogy a hidroxidok vizének -el bzerelése Fe/OH/g-náiv265^HC^Q,^HRh/OH/g-nái^Q298^HC^Q-nái^Cter-vaon -vzer telixténik allegnagyobb sebéséggel.^a jénet nediyunema (OL) inikv -vzer katuk leválaszalávol szara ás televel alkalaszan kel alkalaszán és erese



1. ábra

2. ábra

3. ábra

3/ A Fe/OH/3 DTA görbéjén egy endoterm, sulyváltozás nélküli folyamat figyelhető meg 800 C⁰-on. A Rh/OH/3 derivato grammja 690 C⁰-on mutat egy sulyváltozással járó exoterm folyamatot.

Az együtt leválasztott vas/III/-rhódium/III/hidroxid esetében a derivatogramm /3. ábra/ jellegzetes hőmérsékletei elég jól egyeznek a Fe/OH/3 és a Rh/OH/3 megfelelő pontjaival. A minimumok-maximumok nem olyan élesek, mint a tiszta Fe/OH/3, illotve a Rh/OH/3 esetében. Ez azt mutatja, hogy a vegyes hidroxid esetén a vizvesztés folyamata kissé elhuzódottan játszódik le. A 3. ábrából jól látható, hogy a FeRhO3 oxid kialakulása 760 C⁰ körül fejeződik be.

A derivatogrammok alapján a FeRhO₃ oxid elkészitésére az alábbi eljárást követtük. Az együtt lecsapott vas/III/-rhódjum/III/hidroxidot szürés után 120 C⁰-on száritottuk 2-3 óra hosszat, majd csőkemencében, MgO tégelyben 900 C⁰-on 1 óra hosszat izzitottuk. A kapott sötétbarna szinű anyag jól poritható.

4/ Redukció.

Az előállított vegyes oxidot hidrogén áramban, csőkemencében redukáltuk. Megfigyelésünk szerint 500 C⁰ felett 1 órás redukcióval, ezüstösfényü por alakban nyerjük az ötvözetet, az alacsony hőfokon redukált porok gyakrán szürkés-fekete szinüek. Kisérleteink nagy részé nél 800 C⁰-on 1 óra hosszat redukáltuk az oxidot. Bertaut és munkatársai [7] alacionyabb hőfokon 350-500 C⁰-on végezték a redukciót.

Lényeges szinterelődést nem tapasztaltunk. Redukció után a port hig sósavval mostuk, alecsapószerből maradt lug eltávolitása céljából. /lásd II./2 fejezet/

3/ Eredmények

A fent leirt módszerrel eddig több mint 30 db. különböző öszszetételü Fe-Rh ötvözetet készitettünk. A legkisebb Rh koncentráció: 25,0, a legnagyobb : 75,0 at% Rh volt. A porok Debye-Sherrer felvétele egyértelmüen igazolta a homogén ötvözetfázis kialakulását. A porokon végzett röntgendiffrakciós és neutrondiffrakciós mérések a Fe-Rh rendszer állapotábrájához szolgáltattak uj adatokat. Ezen mérések eredményeit Krén és munkatársai [11] dolgozata ismerteti.

4/ A módszer alkalmazásának lehetőségei

F. Lihl [4] szerint az ötvözetek előállitásának redukciós módszere csak akkor alkalmazható, ha

- 1/ az ötyözetet alkotó fémek atomrádiusza közel azonos;
- 2/ az ötvözet komponensei korlátlanul elegyedő izomorf vegyületeket képeznek, amelyek termikusan bonthatók /az izomorfia feltételeinek a redukció közbülső termékeinél is teljesülnie kell/.

A fenti követelmények vizsgálatára a vas, a rhódium és oxidjaik néhány kristálytani adatát az 1. táblázatban gyüjtöttük össze, Náray-Szabó (12) alapián.

Anyag	Atomsugár 12-es ko- ord.esetén	Rácstipus	Az elemi a	cella adatai
α-Fe ₂ 0 ₃ Rh ₂ 0 ₃	1.26 8	korund /D 5 ₁ -tipus/ 5 - " - 5	5,42 Å 5,47 Å	55 ⁰ 17* 55 ⁰ 40*
Rh	1,34 Å	/A 2-tipus/ köbös lapcentrált	2,86 %	
		/A 1-tipus/ •	3,79 %	

1. táblázat

A táblázatban jól látható, hogy a fenti kristálytani követelmények Fe-Rh ötvözetek esetében szerencsésen teljesülnek. Az \propto -Fe₂O₃ és Rh₂O₃ elemi cella méretei csak kis mértékben különböznek, a Fe³⁺ és Rh³⁺ ionok könnyen helyettesithetik egymást a közös oxidban a [']korund tipusu rács fémionjainak helyein. A kristálytani követelményeken tulmenően a könnyű redukálhatóság feltétele is teljesül az Fe₂O₃ valamint az Rh₂O₃ esetén.

Mig a Fe-Rh ötvözetek esetében különösebb nehézségek nem merültek fel, addig más ötvözetek esetén nehézségek adódhatnak. Ha csak a redukálhatóság követelményét tekintjük, az alkalmazhatóság eleve főleg a következő fémek ötvözeteire korlátozódik: Ag, Au, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pd, Rh, Sn. A kristálytani követelmények több kombinációt kizárnak. Ezen korlátok figyelembevétele a módszer jelentőségét nem csökkenti.

A szerzők köszönetet mondanak Pál Lénárd igazgatóhelyettesnek a probléma felvetéséért; Szabó Pál laboratórium-vezetőnek a porok röntgen vizsgálatáért; Fodor Miklós és Pokó Zoltán kollégáknak a derivatogrammok felvételéért és Scholtz Károlynénak a preparativ kémiai munkák gondos elvégzéséért.

Irodalom

[1]	Eisenkolb F.: Fortschritte der Pulvermetallurgie, Band I. Akad. Verlag, Berlin, 1963.
[2]	Goetzel C.G.: Treatise on Powder Metallurgy, 1. köt. Interscience Publ., Inc., New York 1949.
[3]	Lihl F., Wagner H. és Zemsch P.: Z.El. Chem. 56, 619 /1952/
[4]	Lihl F.: Metalle 5, 183 /1951/
[5]	Lihl F.: Z. Metallkde 46, 434 /1955/
[6]	de Bergevin F, Muldawer L.: Compt. rend. 252, 1347 /1961/
[7.]	Bertaut F., de Bergevin F. és Roult G.: Compt. rend. 256, 1688//1963/
[8]	Fresenius W., Jander G.: Handbuch der anal. Chemie, II. Teil, VIII. b./3. Springer Verlag, Berlin 1951. 82-103.
[9]	Treadwell W.D.: Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse. Dentike Verl., Leipzig-Wien 1938. 96.
[10]	Erdey L.: A kémiai analizis sulyszerinti módszerei. I. köt. Akad. Kiad. 1960. 214.
[11]	Krén E., Paróczi J. és Szabó P.: KFKI Közĺ. 12, 17 /1964/
[12]	Náray-Szabó I.: Kristálykémia. Egyetemi Nyomda Bp. 1944.

Érkezett: 1964. márc. 25. KFKI Közl. 12.évf. 3. szám, 1964.

MAGYAR FIZIKAI FOLYÓIRAT XII. 1964.

MÁGNESES SZERKEZETEK OSZTÁLYOZÁSA ÉS NEUTRONDIFFRAKCIÓS MEGHATÁROZÁSÁNAK MÓDSZERE*

KRÉN EMIL és PRAVECZKI ENDRE

Központi Fizikai Kutató Intézet, Szilárdtestfizikai Laboratórium, Budapest

Összefoglaló dolgozatunkban a szimmetria tulajdonságok rövid ismertetése után osztályozzuk (csoportokba és alcsoportokba foglaljuk) a különböző típusú mágneses szerkezeteket, minden típusnál külön-külön megadva a mágneses momentum vektorok térbeli (amplitúdó és szög) változásait. Felírjuk a felsorolt szerkezeti típusokba tartozó mágneses anyagok neutrondiffrakciós hatáskeresztmetszeteit, felsoroljuk, hogy milyen anyagok mágneses szerkezetét határozták meg neutrondiffrakciós mérésekből, és végül általánosan megvizsgáljuk, hogy milyen információkat nyerhetünk a képletek segítségével a mágneses szerkezetekre vonatkozólag.

A vizsgált szerkezeti típusok között olyanok is szerepelnek, amelyekkel az irodalomban még nem foglalkoztak.

I. Bevezetés

Az elmúlt évtizedben sok anyag mágneses szerkezetének meghatározását végezték el. A vizsgált szerkezetek többsége azonosítható volt a három ismert mágneses szerkezeti típus (ferromágneses, antiferromágneses, ferrimágneses) valamelyikével. Ezek a szerkezetek kollineárisak, a kristályrácsban levő atomok mágneses momentumainak rendezett beállása egy egyenes mentén történik. Ha a beállás párhuzamos, ferromágneses, ha antipárhuzamos és a momentumok egyenlők, antiferromágneses, ha antipárhuzamos és a momentumok nem egyenlők, ferrimágneses szerkezeti típus alakul ki.

Egyes mágneses kristályok esetén azonban elméleti számítások arra vezettek, hogy stabilisnak kell lennie nem kollineáris mágneses szerkezeteknek is, néhány neutrondiffrakciós és mágneses vizsgálat pedig olyan eredményt hozott, amelyet nem lehetett értelmezni kollineáris szerkezetek alapján. A további – elsősorban neutrondiffrakciós – vizsgálatok a nem kollineáris mágneses szerkezetek létezését igazolták és számos típusukat határozták meg.

A nem kollineáris mágneses szerkezetek feltételezésének és kísérleti bizonyításának folyamatát nagyon világosan szemléltetik a spinell típusú mágneses oxidokon végzett elméleti és kísérleti vizsgálatok. Ezek az oxidok egy két- és egy háromértékű fémion vegyes oxidjai: $M^2 + M_2^3 + O_4$. A fémionok két különböző típusú rácshelyen ülnek, az oxigének az egyiken tetraéderesen (A típusú hely), a másikon oktaéderesen (B típusú hely) veszik körül a fémionokat. A normális spinellekben az A helyeket M^{2+} , a B helyeket M^{3+} foglalja el, az inverz spinellekben pedig cz A

* Érkezett 1963. II. 15.

helyeket M^{3+} , a B helyeket M^{2+} és M^{3+} vegyesen. A következőkben az inverz spinellekkel kapcsolatos vizsgálatokat ismertetjük nagyon röviden.

A spinellek alapállapotának elméleti meghatározásával Néel [1] foglalkozott. Feltételezte, hogy A és B helyek között erős antiferromágneses kölcsönhatás van, amely mellett az A-A és B-B — szintén antiferromágneses — kölcsönhatások elhanyagolhatók. Ebben az esetben az energia minimumának egy antiferromágneses (ferrimágneses) konfiguráció felel meg, az A helyen és a B helyen levő mágneses momentumok antipárhuzamosak.

Yafet és Kittel [2] az A-A és B-B antiferromágneses kölcsönhatásokat is figyelembe véve azt találta, hogy a Néel konfiguráción kívül még másik kettő mellett is lehet minimális az energia:

A) Az egyik típusú rácshely két alrácsra bontható. Mindkét alrács ferromágnesesen telített, de mágnesezettségük iránya szöget zár be egymással. E két alrács mágnesezettségének eredőjével antipárhuzamosan áll a másik típusú rácshely mágnesezettsége. Ez a háromszög konfiguráció.

B) A mágneses momentumok az A és B helyeken külön-külön antiferromágnesesen állnak.

Egy adott rendszernél a kicserélési integrálok értékei döntik el, hogy melyik lesz ezek közül az alapállapot. Yafet és Kittel a számítást egyfajta mágneses kationt tartalmazó spinellekre végezte el, *Nielssen* [3] terjesztette ki kettőre. *Prince* [4] CuCr₂O₄, *Kasper* [5] Mn₃O₄ esetén neutrondiffrakcióval kimutatták háromszög konfiguráció létezését. *Jacobs* [6, 7] mágneses mérési módszert dolgozott ki háromszög konfiguráció kísérleti megállapítására, ennek segítségével számos spinellben sikerült ilyent találnia.

Kaplan és munkatársai [8, 9] elméleti úton kimutatták, hogy a Néel és háromszög konfigurációk mellett antiferromágneses vagy ferrimágneses csavar konfiguráció (a mágneses momentum vektorok végpontjai csavarvonalat írnak le, l. a IV. fejezetben) is minimalizálhatja az energiát a kicserélési integrálok bizonyos értékeinél, tetragonálisan torzult spinellek esetén. Kimutatták, hogy köbös esetben a csavar konfiguráció mindig alacsonyabb energiát szolgáltat, mint a háromszög konfiguráció. Corliss és Hastings [10] MnCr₂O₄ esetén 20–43°K között Néel-konfigurációt, 20°K alatt ferrimágneses csavar konfigurációt találtak neutrondiffrakcióval.

Összefoglaló dolgozatunk célja, hogy áttekintést adjon a mágneses szerkezetekről. Először röviden ismertetjük szimmetria csoportokba foglalásukat, majd a mágneses szerkezeti típusokat a szimmetria megfontolások mellőzésével osztályozzuk. Ismertetjük az egyes típusokat, majd felírjuk a mágneses szerkezeti típusok neutrondiffrakciós hatáskeresztmetszeteit és ezzel megadjuk neutrondiffrakciós meghatározásuk módját. Felsoroljuk, hogy milyen anyagok mágneses szerkezetét határozták meg neutrondiffrakció segítségével, s végül megvizsgáljuk, hogy milyen információkat nyerhetünk e képletek alapján a diffrakciós mérésekből.

II. A mágneses szerkezetek szimmetria tulajdonságai

Mágneses kristályok szimmetria tulajdonságainak vizsgálatánál az atomi elrendeződésben fellépő szimmetria mellett figyelembe kell venni a mágneses momentumok rendezett beállásában megnyilvánuló szimmetriát is.

A 14 lehetséges Bravais rácsra alkalmazva a makroszkópos (forgatás, tükrözés, inverzió, forgatás-inverzió) és mikroszkópos (transzláció) szimmetriaelemeket, 230 szimmetria kombinációt, *tércsoport*okat kapunk. Ezek magukban foglalják a kristályok atomi elrendeződésének összes lehetséges szimmetriáját. Nagy mértékben megnövekszik azonban a szimmetria csoportok száma, ha a rácspontokhoz hozzárendelünk egy irányított mennyiséget, a mágneses momentumot.

Legegyszerűbb esetben a vektor minden rácspontban egy egyenesben van, csak az előjele változik. Ilyenkor a szimmetria mellett fellép az *antiszimmetria* is. Két pont antiszimmetrikus egymáshoz, ha helyzetükben szimmetrikusak, de a hozzájuk rendelt irányított mennyiség ellenkező előjelű. Az *antiszimmetria műveletek* azok a műveletek, amelyek a rácspontot szimmetrikus helyzetbe viszik át és az irányított mennyiség előjelét megváltoztatják. Minden szimmetria műveletnek megfelel egy antiszimmetria művelet.

Azokat a rácspontokat, amelyekhez egy előjeles mennyiség van hozzárendelve, legcélszerűbben úgy ábrázolhatjuk, hogy fekete és fehér körökkel jelöljük a különböző előjelű pontokat. Ha a 14 Bravais rács minden pontjához azonos előjelet rendelünk, az egyszínű rácsokat kapjuk. Ha az egyszínű Bravais rácsokat ellenkező színű pontokkal centráljuk, 22 fekete-fehér rácshoz jutunk. Szemléltetésként az 1. ábrán bemutatjuk a köbös rendszerbe tartozó egyszínű és fekete-fehér Bravais rácsokat. A 36 egyszínű és fekete-fehér rácsra alkalmazva a szimmetria és antiszimmetria műveleteket, 1651 szimmetria csoporthoz jutunk. Ezt a levezetést *Belov* és munkatársai [11, 12] végezték el, megadták az 1651 csoportot és Subnyikov csoportnak nevezték el azokat.



1. ábra. Köbös egyszínű és fekete-fehér Bravais-rácsok

Az 1651 Subnyikov csoport 230 egyszínű, 1191 fekete-fehér és 230 szürke csoportot tartalmaz. Ez utóbbiakban a szimmetria műveletek következtében minden rácsponthoz + és - előjel egyaránt tartozik, azaz nem rendelkeznek előjellel. Ezek felelnek meg a tércsoportoknak, és ezek írják le a paramágneses kristályok szimmetriáját, míg az egyszínű csoportok ferromágneses, a fekete-fehér csoportok pedig az antiferromágneses kristályok összes lehetséges szimmetriáját adják meg. A Subnyikov-csoportok azonban nem tartalmazzák a nem kollineáris mágneses szerkezetek lehetséges szimmetriáit, ehhez a szimmetria csoportok további általánosítása szükséges. Ennek lehetőségét *Mackay* [13] mutatta meg.

Tartozzék a rács minden pontjához egy n komponensű fizikai mennyiség. Kérdés, hogy szimmetria és antiszimmetria műveletek alkalmazásával hány szimmetria csoporthoz jutunk háromdimenziós rács esetén? Minden rácspontban n mennyiségnek kell határozottnak lennie és ezeknek mindegyike egymástól független szimmetria elrendezést követ. (Megjegyzendő, hogy az n mennyiségek mindegyike előjeles!) A megoldást két úton lehet megközelíteni:

a) Összetett szimmetria műveleteket vezetünk be, amelyek leírják az n komponens teljes transzformációját. Pl. n=3 esetén M_{+--} egy olyan tükörsík, amelyik

egy komponenst szimmetrikusan, kettőt antiszimmetrikusan tükröz. Ezek a szimmetria műveletek azonban a helyzetet elég áttekinthetetlenné teszik.

b) A teljes szimmetria csoportot mint n szuperponált Subnyikov-csoportot tekintjük, amelyek mindegyike egy-egy komponens leírására szolgál.

Ez utóbbi a járható út, azonban a lehetséges szimmetria csoportok száma már n=2 esetén is igen nagy. A szimmetria csoportok meghatározását *Mackay* [13] csak kétdimenziós rácsra n=2 és n=3 esetére adja. Nyilvánvaló, hogy a lehetséges mágneses szimmetriákat a háromdimenziós rácsban n=3 esetén adódó összetett szimmetria csoportok foglalják magukba. Ezeket eddig még nem adták meg.

Mágneses kristályok mágneses szimmetria csoportjának kísérleti meghatározását eddig mindössze két antiferromágneses kristályon végezték el *Corliss* és munkatársai, a CuFeS₂ [14] és CrN [15] esetében. Ők egyben diszkutálják a mágneses szimmetria csoport kísérleti meghatározásának módját is.

III. A mágneses szerkezeti típusok osztályozása

Ha a mágneses anyagok mágneses vagy neutronszórási tulajdonságait vizsgáljuk, nem szükséges a szimmetria csoportokra vonatkozó meggondolásokat alkalmazni. Van néhány fő szerkezeti típus, amely változatlan tulajdonságokat jelent a különböző kristály szimmetriák mellett is. Az alábbiakban megmutatjuk e típusok egy egyszerű osztályozási módját.

Nevezzük ekvimomentális síkoknak azokat a rácssíkokat, amelyekben a zérustól különböző mágneses momentummal rendelkező atomok mágneses momentumai irány és nagyság szerint egyenlők. (Mágneses momentumon hőmérsékleti átlagértéket értünk.) A következőkben azokat a mágneses szerkezeteket osztályozzuk, amelyek felépíthetők ilyen síkokból. Az eddig felismert, vagy feltételezett szerkezetek nagy része ilyen.

Jelöljük a rácspontok helyzetvektorát k-val, a hozzátartozó mágneses momentum (hőmérséklettől függő) vektorát S_k -val, az ekvimomentális síkok normális vektorát d-vel, amelynek nagysága a síkok távolsága. Akkor írhatjuk, hogy

$$\mathbf{S}_k = \mathbf{S}(\mathbf{kd}). \tag{III. 1.}$$

Vegyük fel a kristálytani tengelyekhez képest tetszőleges helyzetű koordinátarendszert, amelynek tengelyeit az $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ egységvektorok jelölik ki. Ekkor (III. 1)-et a következő alakban írhatjuk fel:

$$\mathbf{S}_{k} = S(\mathbf{kd}) [\mathbf{e}_{1}\eta_{1}(\mathbf{kd}) \cos \varphi(\mathbf{kd}) \cos \vartheta(\mathbf{kd}) + \mathbf{e}_{2}\eta_{2}(\mathbf{kd}) \sin \varphi(\mathbf{kd}) \cos \vartheta(\mathbf{kd}) + \mathbf{e}_{2}\eta_{2}(\mathbf{kd}) \cos \vartheta(\mathbf{kd}) \cos \vartheta(\mathbf{kd}) + \mathbf{e}_{2}\eta_{2}(\mathbf{kd}) \sin \varphi(\mathbf{kd}) \sin \varphi(\mathbf{kd}) + \mathbf{e}_{2}\eta_{2}(\mathbf{kd}) \sin \varphi(\mathbf{kd}) + \mathbf{e}_{2}\eta$$

$$+ \mathbf{e}_{3}\eta_{3}(\mathbf{kd}) \sin \vartheta(\mathbf{kd})] \qquad (III. 2.)$$

$$S^{2}(\mathbf{kd}) = |\mathbf{S}_{1}|^{2}$$

amelyben

$$\eta_1^2(\mathbf{kd}) = \eta_2^2(\mathbf{kd}) = \eta_3^2(\mathbf{kd}) = 1.$$

Ha (III. 2.)-ben η_1 , η_2 , η_3 nem szerepelne, $S(\mathbf{kd})$, $q(\mathbf{kd})$ és $\vartheta(\mathbf{kd})$ a polár-koordináták lennének. Az esetek jó részének leírására ez elegendő is lenne. Meg fogjuk azonban látni, hogy áttekinthetőbb a szerkezeti típusok tárgyalása, ha az η_1 , η_2 , η_3 "előjeleket" különválasztva írjuk fel. A (III. 2.) kifejezés alapján a következő módon végezhetjük el a különböző szerkezetek csoportosítását.

A) Irreducibilis térbeli a szerkezet, ha

 $\varphi(\mathbf{kd}) \not\equiv 0, \qquad \vartheta(\mathbf{kd}) \not\equiv 0$

vagyis a különböző ekvimomentális síkok egy kezdőpontba tolt vektorai nem foglalhatók be egy síkba.

B) Reducibilis térbeli a szerkezet, ha

$\vartheta(\mathbf{kd}) \equiv 0$

vagyis az összes egy pontba tolt mágneses momentum befoglalható egy síkba. Ez két további csoportra bontható:

a) irreducibilis síkbeli (koplanáris) a szerkezet, ha

$$\vartheta(\mathbf{kd}) \equiv 0, \qquad \varphi(\mathbf{kd}) \not\equiv 0$$

vagyis ha a vektorok egy síkba foglalhatók, de egy egyenesbe nem, és b) reducibilis síkbeli (kollineáris) a szerkezet, ha

$$\vartheta(\mathbf{kd}) \equiv 0, \qquad \varphi(\mathbf{kd}) \equiv 0,$$

tehát a momentumok egy egyenesbe esnek.

Valamennyi szerkezeti csoport két alcsoportra osztható aszerint, hogy $S(\mathbf{kd})$, a momentumok amplitúdója (nagysága) állandó vagy változó. A mágneses szerkezetek csoportokra osztását az I. táblázatban szemléltetjük.

A következőkben külön-külön megvizsgáljuk, milyen szerkezeti típusok tartoznak az egyes csoportokba.

· IV. A mágneses szerkezeti típusok

A mágneses szerkezeteket az előbbiekben csoportokba, majd alcsoportokba foglaltuk. Egy-egy alcsoportba azonban több szerkezeti típus tartozik. Az alábbiakban ezeket a típusokat fogjuk részletesen tárgyalni, először a kollineáris, majd a koplanáris és végül az irreducibilis térbeli csoportba tartozókat.

A) A kollineáris szerkezetek esetén

$$\mathbf{S}_k = S(\mathbf{kd})\eta_1(\mathbf{kd})\mathbf{e}_1,$$

Ezek közül az

Eredő mágnesezettség van.

a) állandó amplitúdójú kollineáris szerkezeteknél

$S(\mathbf{kd}) = S = \text{const.}$

Itt az egyes szerkezeti típusok $\eta_1(\mathbf{kd})$ alakja szerint különböznek. A következő típusok tartoznak ide:

1. Ferromágneses szerkezet. Erre az jellemző, hogy a mágneses momentumok mind irány, mind nagyság szerint változatlanok. (2a ábra)

 $\eta_1(\mathbf{kd}) = 1$

tehát

KÖNYVIÁRA KUTATÓ INTELE $\mathbf{S}_k = S \mathbf{e}_1$

(IV. 1.)

_7

2. Antiferromágneses szerkezet. Ebben a mágneses momentumok nagysága állandó, iránya minden egymást követő ekvimomentális síkban ellentétes (2b ábra), amit így fejezhetünk ki:

$$\eta_1(\mathbf{kd}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}}$$

ahol $\mathbf{v} = \frac{\pi}{d^2} \mathbf{d}$ tehát

 $S_{i} = e_{1} S e^{ikv}$

Eredő mágnesezettség nincs.

3. Az antifázisú domén szerkezetek az előbbiek kombinációi.

Az antifázisú ferromágneses domén szerkezetben z síkot tartalmazó ferromágneses tartományok állnak antiparallel egymással. (2c ábra) A szerkezetet η_1 (kd) következő kifejezése írja le:

$$\eta_{1}(\mathbf{kd}) = \sum_{\lambda=1}^{2z} \left[a_{\lambda}(z) e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}_{\lambda}} + a_{\lambda}^{*}(z) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{v}_{\lambda}} \right]$$
$$\mathbf{v}_{\lambda}(z) = \frac{\pi(2\lambda - 1)}{zd^{2}} \mathbf{d}, \qquad (IV. 3.)$$

(IV. 2.)



2. ábra. Kollineáris szerkezetek: (a) ferromágneses, (b) antiferromágneses, (c) antifázisú ferromágneses domén (z=4) (d) antifázisú antiferromágneses domén (z=4), (e) ferrimágneses, (f) szinuszosan modulált amplitúdójú $(\psi = \pi/3, S=0, S_x=S_1)$ szerkezetek, $e_1 \perp d$ speciális esetekben

amelyben az a(z) együtthatók az alábbi egyenletrendszerből határozhatók meg:

$$\sum_{\lambda=1}^{2z} b_{\lambda}(z) \sin\left[\frac{\pi(2\lambda-1)}{z}c\right] = 1, \qquad c = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+1, \dots, \frac{1}{2}+z$$
$$\sum_{\lambda=1}^{2z} b_{\lambda}(z) \sin\left[\frac{\pi(2\lambda-1)}{z}c\right] = -1 \qquad c = \frac{1}{2}+z+1, \dots, \frac{1}{2}+2z$$
$$a_{\lambda}(z) = b_{\lambda}(z) \frac{1}{2i} \exp\left[i\frac{\pi(2\lambda-1)}{2z}\right].$$

Az antifázisú antiferromágneses domén szerkezetben z síkból álló antiferromágneses tartományokat ferromágneses síkpár választ el egymástól. (2*d*. ábra.) η_1 (kd) kifejezése az előzőtől alig különbözik:

$$\eta_1(\mathbf{kd}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}} \sum_{\lambda=1}^{2z} \left[a_\lambda(z) e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}_\lambda} + a_\lambda^*(z) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{v}_\lambda} \right]$$
(IV. 4.)

amelyben $a_{\lambda}(z)$ és v_{λ} jelentése ugyanaz, mint előbb.

Nincs eredő mágnesezettség az antifázisú ferromágneses domén szerkezeteknél és páros z esetén az antifázisú antiferromágneses domén szerkezeteknél.

 \mathcal{B}) A változó amplitúdójú kollineáris szerkezetek $S(\mathbf{kd})$ megfelelő változásával írhatók le. Két típussal érdemes foglalkozni:

1. A *ferrimágneses* szerkezetben a mágneses momentumok iránya az egymást követő ekvimomentális síkokban ellentétes, az antiparallel momentumok nagysága különböző. (2*e* ábra.)

$$\mathbf{S}_{k} = S\left[\frac{1+e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}}}{2} + \alpha \frac{1-e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}}}{2}\right]\mathbf{e}_{1}, \qquad \eta_{1}(\mathbf{kd}) = 1.$$
 (IV. 5.)

A momentumok nagyságának két értéke tehát:

S1, S·a

Eredő mágnesezettség van.

2. A szinuszosan modulált kollineáris szerkezetben a mágneses momentum nagysága szinuszosan változik (2f. ábra):

$$S_k = S[1 - \alpha \sin(kv_{\psi})]e_1$$
 $\eta_1(kd) = 1$ (IV. 6.)

amelyben α a moduláció mélységét, \mathbf{v}_{ψ} a moduláció periódusát szabja meg. Mivel \mathbf{S}_{k} -nak periódikusnak kell lennie, \mathbf{v}_{ψ} ilyen alakú rács hullámvektor:

$$\mathbf{v}_{\psi} = rac{\psi}{d^2} \mathbf{d}, \qquad \qquad \psi = rac{2\pi z_{\psi}}{N},$$

ahol z_{ψ} egész szám, N a rácspontok száma.

Eredő mágnesezettség lehet.

A szinuszos változás a moduláció legegyszerűbb fajtája. Bonyolultabb eset eddig még az irodalomban nem szerepelt, ilyenekkel mi sem foglalkozunk.

B) A koplanáris mágneses szerkezeteket a

$$S_{\nu} = S(\mathbf{kd})[\mathbf{e}_{1}\eta_{1}(\mathbf{kd})\cos\varphi(\mathbf{kd}) + \mathbf{e}_{2}\eta_{2}(\mathbf{kd})\sin\varphi(\mathbf{kd})]$$

kifejezés írja le általánosan. Itt nem egy egyenes, hanem egy sík van kitüntetve a mágneses momentumokkal. Ezt a síkot a továbbiakban mágnesezettségi síknak fogjuk nevezni. E csoporton belül az

a) állandó amplitúdójú szerkezetek esetében

$$S(\mathbf{kd}) = S(T) = \text{const.}$$

kifejezést írhatjuk fel. A szerkezeti típusokat $\eta_1(\mathbf{kd})$, $\eta_2(\mathbf{kd})$ és $\varphi(\mathbf{kd})$ különböző megválasztásával kapjuk.

1. Az oszcilláló komponensű szerkezetekre jellemző, hogy a mágneses momentumok két egymásra merőleges komponense szinuszosan oszcillál az egymást követő ekvimomentális síkokban, vagy másképpen, a mágneses momentum vektorok a mágnesezettségi síkban mindig egy állandó φ szöggel el vannak forgatva a megelőző ekvimomentális síkhoz képest.

$$\varphi(\mathbf{kd}) = \mathbf{kv}_{\varphi}, \qquad \mathbf{v}_{\varphi} = \frac{\varphi}{d^2} \mathbf{d}, \qquad \varphi = \frac{2\pi z_{\varphi}}{N}$$
$$\eta_1(\mathbf{kd}) = 1 \qquad \eta_2(\mathbf{kd}) = 1$$

amelyben z_m valamilyen egész szám, és így

$$\mathbf{S}_{k} = S[\mathbf{e}_{1} \cos(\mathbf{k}\mathbf{v}_{w}) + \mathbf{e}_{2} \sin(\mathbf{k}\mathbf{v}_{w})]$$
(IV. 7.)

Az oszcilláló komponensű szerkezeteknek két speciális esete van. Ha a mágnesezettségi sík normálisa (e_3) nem fekszik benne az ekvimomentális síkban, de egybeesik valamelyik rácsvonallal, akkor *csavar* szerkezetről beszélünk. Ilyenkor



a rácsvonal mentén elhelyezkedő atomok mágneses momentumainak végpontjai egy e_3 tengelyű csavar vonalon fekszenek. (3*a* ábra.)

Ha viszont e_3 benne van az ekvimomentális síkban és merőleges egy rácsvonalra, akkor *ciklois* szerkezetrőlbeszélhetünk. Ilyenkor a rácsvonal mentén elhelyezkedő atomok mágneses momentumainak végpontjai a mágnesezettségi síkban levő ciklois görbén fekszenek. (3b ábra)

Eredő mágnesezettség nincs.

 Ferde ferromágneses szerkezet.
 Ennél az egymást követő ekvimomentális síkok mágneses momentumai

3. ábra. Oszcilláló komponensű szerkezetek: (a) csavar, (b) ciklois, $\varphi = \pi/3$ speciális esetben

:394

ugyanolyan szögekkel térnek el egymástól, de váltakozó irányban (4a. ábra):

$$S_k = e_1 S_1 + e_2 e^{ikv} S_2$$
 (IV. 8.)

Eredő mágnesezettség van.

b) A változó amplitúdójú koplanáris szerkezetek közül egyedül a

szinuszosan modulált oszcilláló komponensű szerkezetet említhetjük meg. Speciális eset a modulált csavar, amikor a csavarodó mágneses momentum nagysága szinuszosan változik (4b ábra):

$$\mathbf{S}_{k} = S \left[1 - \alpha \sin \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\psi} + \psi_{0} \right) \right].$$

 $\cdot [e_1 \cos (kv_m) + e_2 \sin (kv_m)].$ (IV. 9.)

Eredő mágnesezettség lehet.

C) Az irreducibilis térbeli szerkezetek mágneses momentumait —



4. ábra. (a) Ferde ferromágneses (e₁||d), (b) szinuszosan modulált amplitúdójú csavar ($\varphi = \pi/3$, $\psi = \frac{\pi}{3}$, $\psi_0 = 0$, S = 0, S = 0, $S_{\alpha} = S$) szerkezetek, speciális esetekben

mint a nevükből következik – csak három komponenssel adhatjuk meg. E csoporton belül az

a) állandó amplitúdójúak alcsoportjába sorolhatjuk





5. *àbra.* (a) Kúpos ferromágneses, (b) kúpos antiferromágneses szerkezetek, $\mathbf{e}_3 \perp \mathbf{d}, \varphi = \pi/3$, speciális esetben

KRÉN E. ÉS PRAVECZKI E.

1. a kúpos ferromágneses szerkezetet. Ez abban különbözik az oszcilláló komponensű szerkezetektől, hogy a mágnesezettségi síkra merőleges irányban állandó, 0-tól különböző komponense van:

$$\mathbf{S}_{k} = S[\mathbf{e}_{1} \cos (\mathbf{k}\mathbf{v}_{\varphi}) \cos \vartheta + \mathbf{e}_{2} \sin (\mathbf{k}\mathbf{v}_{\varphi}) \cos \vartheta + \mathbf{e}_{3} \sin \vartheta] \qquad (IV. 10.)$$
$$\vartheta = \text{const}$$

A mágneses momentumok egy $\pi - 2\vartheta$ kúpszögű kúpfelületen fekszenek, az egymást követő ekvimomentális síkokban mindig egy állandó φ szöggel elfordulva a megelőzőhöz képest. (5*a* ábra.)

Eredő mágnesezettség van.



6. *dbra*. Lineárisan változó kúpszögű (állandó amplitúdójú) kúpos szerkezetek (a) ferromágneses, (b) antiferromágneses változatban, $\mathbf{e}_3 \perp \mathbf{d}, \varphi = \pi/3, \vartheta_0 = 0$ speciális esetekben.

2. A kúpos antiferromágneses szerkezet abban különbözik az előzőtől, hogy az állandó nagyságú komponens antiferromágnesesen változik:

$$\mathbf{S}_{k} = \mathbf{S} \left[\mathbf{e}_{1} \cos \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{m} \right) \cos \vartheta + \mathbf{e}_{2} \sin \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{m} \right) \cos \vartheta + \mathbf{e}_{3} e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}} \sin \vartheta \right] \qquad (IV. 11.)$$

 $\vartheta = \text{const.}$

A mágneses momentumok itt is $\pi - 2\vartheta$ kúpszögű kúpfelületen helyezkednek el, síkonként φ szöggel elfordulva, de a szomszédos síkokban a kúpok ellenkező irányba állnak. (5b. ábra)

Eredő mágnesezettség nincs.

3. A lineárisan változó kúpszögű kúpos szerkezeteknél a φ szöggel elforduló mágneses momentum a szomszédos síkokban lineárisan változó kúpszögű kúpfelületeken helyezkedik el.

Kúpos ferromágneses szerkezet esetén (6a. ábra):

$$\mathbf{S}_{\mathbf{k}} = S \left[\mathbf{e}_{1} \cos \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\theta} \right) \cos \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\theta} + \vartheta_{0} \right) + \mathbf{e}_{2} \sin \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\theta} \right) \cos \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\theta} + \vartheta_{0} \right) + \mathbf{e}_{3} \sin \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\theta} + \vartheta_{0} \right) \right]$$

$$\mathbf{v}_{\vartheta} = \frac{\vartheta}{d^2} \mathbf{d}, \qquad \vartheta = \frac{2\pi z_{\vartheta}}{N}.$$
 (IV. 12.)

Eredő mágnesezettség lehet.

Kúpos antiferromágneses szerkezet esetén (6b. ábra):

 $\mathbf{S}_{k} = S \left[\mathbf{e}_{1} \cos \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{q} \right) \cos \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\vartheta} + \vartheta_{0} \right) + \mathbf{e}_{2} \sin \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{q} \right) \cos \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\vartheta} + \vartheta_{0} \right) + \mathbf{e}_{3} e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}} \sin \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\vartheta} + \vartheta_{0} \right) \right]$ (IV. 13.)

Eredő mágnesezettség lehet.

b) A változó amplitúdójú irreducibilis térbeli szerkezetek csoportjában a következő típusokat érdemes tárgyalni.

1. *Kúpos ferrimágneses* szerkezet. Ez abban különbözik a kúpos antiferromágneses szerkezettől, hogy a tengely menti vetületnek az előjele mellett amplitúdója is változik (7. ábra):

$$\mathbf{S}_{k} = S \left\{ \mathbf{e}_{1} \cos \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\varphi} \right) \cos \vartheta + \mathbf{e}_{2} \sin \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\varphi} \right) \cos \vartheta + \right.$$

$$+\mathbf{e}_{3}\left[\frac{1+e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}}}{2}+\alpha\frac{1-e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}}}{2}\right]\sin\vartheta\bigg\}.$$
 (IV. 14.)

A két amplitúdó tehát:

 $[S, S[1-(\alpha^2-1)\sin^2\vartheta]^{\frac{1}{2}}$

Eredő mágnesezettség van.

2. A modulált amplitúdójú kúpos szerkezetek esetében a mágneses momentumok változását a már ismert modulációs tényezővel kaphatjuk (IV. 10.) és (IV. 11.)-ből: modulált amplitúdójú kúpos ferromágneses szerkezet esetén (8a. ábra)

$$\mathbf{S}_{k} = S [1 - \alpha \sin (\mathbf{k} \mathbf{v}_{\psi} + \psi_{0})] [\mathbf{e}_{1} \cos (\mathbf{k} \mathbf{v}_{\varphi}) \\ \cos \vartheta + \mathbf{e}_{2} \sin (\mathbf{k} \mathbf{v}_{\varphi}) \cos \vartheta + \mathbf{e}_{3} \sin \vartheta]$$
(IV. 15.)





modulált amplitúdójú kúpos antiferromágneses szerkezet esetében pedig (8b. ábra)

 $\mathbf{S}_{k} = S [1 - \alpha \sin (\mathbf{k} \mathbf{v}_{\psi} + \psi_{0})] [\mathbf{e}_{1} \cos (\mathbf{k} \mathbf{v}_{\varphi}) \cos \vartheta + \mathbf{e}_{2} \sin (\mathbf{k} \mathbf{v}_{\varphi}) \cos \vartheta + \mathbf{e}_{3} e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}} \sin \vartheta].$ (IV. 16.)

Eredő mágnesezettség mindkét esetben lehet.

A teljesség kedvéért érdemes megemlíteni a

3. szinuszosan modulált amplitúdójú, lineárisan változó kúpszögű kúpos szerkezeteket.

KRÉN E. ÉS PRAVECZKI E.



8. ábra. Szinuszosan modulált amplitúdójú (állandó kúpszögű) kúpos szerkezetek (a) ferromágneses, (b) antiferromágneses változatban, e₃ <u>d</u>, φ=π/4, ψ=π/4, ψ₀=0, S=0, S_α=S₁ speciális esetben



9. dbra. Szinuszosan modulált amplitúdójú, lineárisan változó kúpszögű kúpos szerkezetek (a) ferromágneses, (b) antiferromágneses változatban, $\mathbf{e}_3 \perp \mathbf{d}$, $\varphi = \pi/4$, $\vartheta = \pi/4$, $\psi = \pi/4$, $\vartheta_0 = 0$, $\psi_0 = 0$, S = 0, $S\alpha = S_1$ speciális esetben

398

Ferromágneses változatban (9a. ábra):

$$\mathbf{S}_{\mathbf{k}} = S [1 - \alpha \sin(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\psi} + \psi_0)] [\mathbf{e}_1 \cos(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\varphi}) \cos(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\varphi} + \vartheta_0) + \mathbf{e}_2 \sin(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\varphi}) \cos(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\varphi} + \vartheta_0) + \mathbf{e}_2 \sin(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\varphi}) \cos(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\varphi} + \vartheta_0)]$$

$$+\mathbf{e}_{3}\sin(\mathbf{k}\mathbf{v}_{a}+\vartheta_{0})$$
]. (IV. 17.)

Antiferromágneses változatban (9b. ábra):

$$\mathbf{S}_{\mathbf{k}} = S \left[1 - \alpha \sin \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\psi} + \psi_0 \right) \right] \left[\mathbf{e}_1 \cos \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\varphi} \right) \cos \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\vartheta} + \vartheta_0 \right) + \mathbf{e}_2 \sin \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\varphi} \right) \cos \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\vartheta} + \vartheta_0 \right) + \mathbf{e}_2 \sin \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\varphi} \right) \cos \left(\mathbf{k} \mathbf{v}_{\vartheta} + \vartheta_0 \right) \right]$$

$$+ \mathbf{e}_3 \sin(\mathbf{k}\mathbf{v}_{\theta} + \vartheta_0) e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}}$$
. (IV. 18.))

Ilyen szerkezetekkel eddig még az irodalomban nem foglalkoztak.

Az előbbiekben ismertetett, ekvimomentális síkokból felépíthető szerkezeti típusok a mágneses momentum vektort meghatározó három komponens legegyszerűbb periódikus változásainak felelnek meg. Elképzelhetők itt a komponensek. egyéb, kevésbé szabályszerű változásai is.



I. táblázat

A III. fejezet elején említettük, hogy előfordulhatnak olyan szerkezetek is, amelyek nem építhetők fel ekvimomentális síkokból. Ezeket is felbonthatjuk azonban olyan alrácsokra, amelyek már felépíthetők. Ilyen szerkezet pl. az I. fejezetben említett nem kollineáris szerkezetek egyike, a háromszög konfiguráció. Az ilyen típusú szerkezeteket tovább nem részletezzük.

399.

V. A neutrondiffrakció hatáskeresztmetszete általános esetben

A mágneses szerkezetek tanulmányozásának egyik legjobb kísérleti módja — mint az I. fejezetben mondottuk — a lassú neutronok diffrakciójának (rugalmas szóródásának) vizsgálata. Ismeretes, hogy a neutronok általában kétféle módon léphetnek kölcsönhatásba egy atommal: magtöltésük révén az atom magjával, és mágneses momentumuk révén az atom mágneses momentumával, amely általában részben kompenzálatlan elektronspinekből, részben pályamomentumokból tevődik össze. Ha tehát neutronokat bocsájtunk át mágneses anyagokon, akkor a kialakult diffrakciós képből következtetni tudunk mind az atomok (atommagok) elhelyezkedésére, mind pedig az atomok mágneses momentumainak eloszlására, azaz az illető anyag mágneses szerkezetére.

A mágneses (individuális) atomon történő neutron szóródás hatáskeresztmetszetét Halpern és Johnson [16] írták fel először. Ugyancsak ők határozták meg a több atomon (szilárd testen) történő paramágneses és rugalmas ferromágneses szóródás hatáskeresztmetszetét is. Formuláik azóta közismertek a neutrondiffrakció elméletében.

A bonyolultabb mágneses szerkezetű anyagok felfedezésével újabb neutrondiffrakciós képletek jelentek meg az irodalomban. *Koehler* [17], *Izumov, Malejev* [18], *Malejev, Barjahtar, Szurisz* [19], *Yoshimori* [20], *Lyons, Kaplan, Dwight, Menyuk* [9]. Ezek azonban mindig csak bizonyos típusra vonatkoznak, nem találjuk meg a különböző szerkezeti típusok egységes tárgyalását.

Ebben a fejezetben felírjuk a neutrondiffrakció általános képletét, majd a következőben alkalmazzuk a IV. fejezetben tárgyalt szerkezeti típusokra. Ennek során olyan diffrakciós képleteket is nyerünk, amelyeket az irodalomban eddig még nem írtak fel.

Az általános képlet levezetése céljából képzeljük el, hogy valamilyen rácsszerkezet mellett mágneses momentummal rendelkező atomok alkotnak kristályt. Akkor a kölcsönhatásban (szórási állapotban) levő atomi rendszer – neutronnyaláb rendszerének Hamilton-operátorát az alábbi módon írhatjuk fel:

$$\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{H}_n + \hat{H}_{an} \tag{V. 1.}$$

amelyben \hat{H}_a az atomi rendszer, \hat{H}_n a neutronnyaláb, \hat{H}_{an} pedig az atomi rendszer és a neutronnyaláb kölcsönhatásának Hamilton-operátora:

$$\hat{H}_{n} = -\frac{\partial^{2}}{\partial r_{n}^{2}},$$

$$\hat{H}_{an} = \sum_{k} \frac{2\pi\hbar^{2}}{M} A_{k} \delta(\mathbf{r}_{n} - \mathbf{r}_{k}) + \sum_{k} \mu \frac{e\hbar}{2Mc} \hat{\mathbf{S}}_{k} \mathbf{H}_{n}(\mathbf{r}_{k}). \qquad (V. 2.)$$

Itt \mathbf{r}_n a neutron, \mathbf{r}_k a k rácsponthoz tartozó (akörül rezgő) atom helyvektora, M a protontömeg, μ a neutron giromágneses tényezője, $\mathbf{H}_n(r_n)$ a neutron mágneses terének vektora, A_k a k rácsponthoz tartozó atom magpotenciáljának (Fermi-potenciáljának) amplitúdója és végül $\mathbf{\hat{S}}_k$ ugyanezen atom mágneses momentumának operátora dimenziótlan egységben.

 \hat{H}_a -t is ismertnek tételezzük fel, de nem részletezzük.

MÁGNESES SZERKEZETEK OSZTÁLYOZÁSA

(V. 1.) alapján az első Born-közelítésben megkaphatjuk a neutronnyaláb szóródásának differenciális hatáskeresztmetszetét. Sztatikus közelítésben

 $d_{\sigma}(0)$

$$\frac{dG(d2)}{d\Omega} = = \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{p_1}{p_0} N^{-1} \sum_{S(a_1)} \sum_{S(n_1)} \sum_{E(a_0)} P(a_0) |\langle E(a_1)E(n_1)S(a_1)S(n_1)|\hat{H}_{an}|E(a_0)E(n_0)S(a_0)S(n_0)\rangle|^2$$
(V.3)

amelyben Ω a térszög, p_0 ill. p. a bejövő ill. szórt neutroanyaláb impulzusa. E(a). S(a) ill. E(n), S(n) az atomi rendszer ill. a neutronnyaláb térbeli ill. spin állapotát jelöli, mégpedig a 0 index mellett a kezdeti, az 1 index mellett pedig a végállapotban, P(a) a Boltzmann-faktor.

Szorítkozzunk arra az esetre, amikor a bejövő neutronnyaláb. polározatlan. Akkor (V. 2.) behelvettesítésével és egyszerű átalakításokkal a következő kifejezést kapjuk (V. 3.)-ból:

$$\frac{d\sigma'(\Omega)}{d\Omega} = \frac{d\sigma''(\Omega)}{d\Omega} + \frac{d\sigma'''(\Omega)}{d\Omega}$$

amelyben az első tag a magszóródás keresztmetszete:

$$\frac{d\sigma''(\Omega)}{d\Omega} = e^{-2W(q)}N^{-1} |\sum_{k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{q}}A_{k}|^{2}$$

a második tag pedig a mágneses szóródás keresztmetszete:

$$\frac{d\sigma'''(\Omega)}{d\Omega} = G(q)N^{-1}\sum_{E(a_0)}\sum_{S(a_1)}\sum_{S(n_1)}P(a_0)|\sum_k e^{i\mathbf{kq}}\langle S(a_1)S(n_1)|\hat{S}_k\hat{Q}_k|S(a_0)S(n_0)\rangle|^2$$
(V. 4.)
$$G(a) = 4\pi u \frac{e^2\hbar^2}{E(a_0)}F^2(a)e^{-2W(q)}$$

Itt

$$G(q) = 4\pi\mu \frac{e^2\hbar^2}{mMc^2} F^2(q) e^{-2W(q)}$$

$$\mathbf{q} = (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_0)/\hbar,$$
$$\hat{\mathbf{O}}_n = \hat{\mathbf{S}}_n - \mathbf{e}_n (\hat{\mathbf{S}}_n \mathbf{e}_n), \quad \mathbf{e}_n = \mathbf{q}/a,$$

F(q) a mágneses formatényező, $e^{-2W(q)}$ a hőmérsékleti Debye-Waller tényező.

A magszóródás keresztmetszetével a következőkben nem foglalkozunk, ismertnek tételezzük fel. A mágneses szóródást leíró kifejezésnek is csak egyik részével kell foglalkoznunk, (V. 4.) több tagja ugyanis rugalmatlan szóródást ír le. Ezeket a következőkben elhagyjuk, lévén a diffrakció rugalmas jelenség. A diffrakció keresztmetszetét az (V. 4.)-ből kapható következő kifejezés írja le:

$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = G(q) \sum_{k,l} e^{i(k-l)q} \mathbf{Q}_k \mathbf{Q}_l \qquad (V. 5.)$$

amelyben $\mathbf{Q}_k = \mathbf{S}_k - \mathbf{e}_q(\mathbf{e}_q \mathbf{S}_k)$, $\mathbf{S}_k = \langle \hat{\mathbf{S}}_k \rangle$, és a $\langle \rangle$ jel hőmérsékleti átlagot jelent. Előnyösebb alakra hozhatjuk (V. 5.)-öt, ha a \mathbf{Q}_k vektorokat Fourier-transzformáljuk:

$$\mathbf{Q}_k = \sum_{\mathbf{x}} \mathbf{Q}_{\mathbf{x}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}$$

5 Fizikai Folyóirat

A következőt kapjuk:

$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = G(q) \sum_{\varkappa} |\mathbf{Q}_{\varkappa}|^2 \Delta(\mathbf{q} - \varkappa)$$

amelyben

$$\Delta(\mathbf{q}-\mathbf{x}) = \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\tau} \delta(\mathbf{q}-\mathbf{x}-\tau)$$

és itt a τ véktorok a reciprokrács vektorok, v_0 az elemi cella térfogata.

A Q_k vektor Fourier-transzformálása természetesen egyenrangú az S_k mágneses momentum vektor Fourier-transzformálásával:

$$\begin{split} \mathbf{S}_{k} &= \sum_{\varkappa} \mathbf{S}_{\varkappa} e^{i\mathbf{k}\varkappa} \\ \mathbf{Q}_{\varkappa} &= \mathbf{S}_{\varkappa} - \mathbf{e}_{q}(\mathbf{e}_{q}\mathbf{S}_{\varkappa}) \,. \end{split} \tag{V. 6a.}$$

Ha még S,-t a következő alakban vesszük fel:

 $S_{x} = S_{x}e_{x}, \quad S_{x}^{2} = |S_{x}|^{2}.$ (V. 6b.)

akkor az alábbi egyenletrendszerhez jutunk:

$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = G(q) \sum_{\varkappa} S_{\varkappa}^{2} \left[1 - |\mathbf{e}_{q}\mathbf{e}_{\varkappa}|^{2} \right] \Delta(\mathbf{q} - \boldsymbol{\varkappa}). \tag{V. 7.}$$

Ezzel megtettük azokat a lépéseket, amelyeket az általánosság megszorítása nélkül el lehet végezni a mágneses neutrondiffrakció hatáskeresztmetszetére vonatkozólag. További információkat az (V. 6.) összefüggések konkrét megadásával nyerhetünk.

VI. A neutrondiffrakció hatáskeresztmetszete és példák felsorolása a különböző mágneses szerkezeti típusok esetén

A mágneses neutrondiffrakció (V. 7.) hatáskeresztmetszetének meghatározásához (V. 6.) értelmében a különböző mágneses szerkezeti típusok S_k mágneses momentum vektorainak $S_n = S_n e_n$ Fourier-komponenseit kell ismernünk. A IV. fejezetben azonban lényegében véve mindjárt Fourier-transzformált alakban írtuk fel az S_k vektorokat. Feladatainkat tehát egyszerű átalakításokkal elvégezhetjük.

A) Kollineáris szerkezetek

a) Állandó amplitúdó

1. A ferromágneses szerkezetnél egyetlen tagja van a sorfejtésnek, mint (IV. 1.)ből láthatjuk:

$$\varkappa_{0} = 0, \quad S_{\varkappa_{0}} = S, \quad \mathbf{e}_{\varkappa_{0}} = \mathbf{e}_{1},$$
$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = G(q)S^{2} [1 - (\mathbf{e}_{1} \mathbf{e}_{q})^{2}] \Delta(\mathbf{q}) \quad (\text{VI. 1.})$$

(VI. 1.) azt mutatja, hogy csak Bragg-reflexiók történnek, hasonlóan, mint a magszóródásnál.

Régebben ismeretes, hogy az elemek közül ferromágneses szerkezettel a vas $(T_c = 770^{\circ}\text{C})$, a kobalt $(T_c = 1130^{\circ}\text{C})$, a nikkel $(T_c = 358^{\circ}\text{C})$ és a gadolinium

28

tehát

 $(T_c = 16^{\circ}\text{C})$ rendelkezik. Újabb vizsgálatok szerint azonban ferromágneses még 87°K alatt a dysprosium [21] és 19°K alatt a terbium [22] is. Ferromágneses ezenkívül ezeknek a fémeknek, valamint mangánnak, krómnak és a ritka földfémeknek számos ötvözete.

Előfordul a ferromágneses szerkezet nem fémes anyagokban is, példa erre a króm halogenidek [23], a $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ perovszkit típusú oxidok [24], a β -UH₃ [25] esete. Ferromágneses tulajdonságokat mutatnak a ritka földfémek nitridjei [26], de a vizsgálatok szerint nem egyszerű ferromágneses szerkezetűek, a pontos szer-kezetet nem sikerült megállapítani. Több európium vegyületről is kimutatták, hogy ferromágneses, de neutrondiffrakcióval még nem vizsgálták őket.

2. Az antiferromágneses szerkezet esetén is csak egy taggal kell számolnunk:

$$\varkappa_1 = v, S_{\varkappa_1} = S, e_{\varkappa_1} = e_1$$

amelyekkel

$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = G(q)S^2 \left[1 - (\mathbf{e}_1 \, \mathbf{e}_q)^2\right] \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}). \tag{VI. 2.}$$

Szóródás tehát a szuper Bragg-irányokba történik, különválva a magszórástól. Az elemek közül csak a cérium 12,5°K alatt [27] és a γ -Fe 8°K alatt [28] antiferromágneses szerkezetű. A korábban annak tartott króm, mangán, palládium és molibdén közül az első kettő bonyolultabb szerkezetűnek, a palládium [29] és a molibdén [30] pedig 4,2°K felett paramágnesesnek bizonyult.

Az átmeneti fémek számos ötvözetében és nem fémes vegyületében a legkülönbözőbb antiferromágneses elrendezések valósulnak meg. Ezeknek jó összefoglalását adják Nagamiya, Yosida és Kubo [31] valamint Crangle [32].

3. Az antifázisú domén szerkezetek mágneses szórási keresztmetszetének kiszámításához (IV. 3.) ill. (IV. 4.)-ből kell kiindulnunk. Az előbbiből azt kapjuk, hogy

$$\kappa = \pm v_{\lambda}, \quad S_{\kappa} = \frac{1}{2} S b_{\lambda}(z), \quad \mathbf{e}_{\kappa} = \mathbf{e}_{1} \frac{1}{i} \exp\left\{i\frac{\pi(2\lambda-1)}{2z}\right\}$$

tehát

$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = G(q)\frac{4}{4}S^2 \left[1 - (\mathbf{e}_1\mathbf{e}_q)^2\right] \sum_{\lambda=1}^{2z} b_\lambda^2(z) \left[\Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_\lambda) + \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_\lambda)\right]. \quad (\text{VI. 3.})$$

Antifázisú ferromágneses domén szerkezetek esetén a Bragg-reflexiók körül (tehát a direkt irány körül is) egy egyenes mentén elhelyezkedő szórási pontok, ún. szatellitek jönnek létre. Ha z páratlan, történik szóródás a Bragg- és a szuper Bragg-irányokba is, páros z esetén nem.

A szatellitek intenzitása λ -val csökken. Ha z nagy, elég rohamosan, bizonyos esetekben

$$\frac{b_{\lambda}^{2}(z)}{b_{\lambda-1}^{2}(z)} < 10 \%$$

lehetséges.

5*

(IV. 4.)-ből hasonlóan megkapjuk az antifázisú antiferromágneses domén szerkezet szórási keresztmetszetét:

$$\kappa = \mathbf{v} \pm \mathbf{v}_{\lambda}, \quad S_{\kappa} = \frac{1}{2} S b_{\lambda}(z), \quad \mathbf{e}_{\kappa} = \mathbf{e}_{1} \frac{1}{i} \exp\left\{i\frac{\pi(2\lambda-1)}{2z}\right\}$$

amelyekből

$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = G(q)\frac{1}{4}S^{2}\left[1-(\mathbf{e}_{1}\mathbf{e}_{q})^{2}\right]\sum_{\lambda=1}^{2z}b_{\lambda}^{2}(z)\left[\Delta(\mathbf{q}-\mathbf{v}-\mathbf{v}_{\lambda})+\Delta(\mathbf{q}-\mathbf{v}+\mathbf{v}_{\lambda})\right].$$
(VI. 4.)

Az előzőhöz képest az a különbség, hogy a szatellitek a szuperpontok köré sorakoznak.

Antifázisú ferromágneses domén szerkezetet állapítottak meg az erbiumnál 20-52°K között [33], de ez nem tisztán jelentkezik, valószínűleg bonyolultabb típusba tartozik a szerkezet. Nem teljesen kompenzált antifázisú ferromágneses domén szerkezettel rendelkezik a thulium 38°K alatt [34], z értéke felváltva 4 és 3.

Antifázisú antiferromágneses szerkezetet tételeztek fel a króm esetében [35] 35° C alatt, z=28. Speciális eset valósul meg a MnPd₃ esetében [36], itt már maga az atomi szerkezet is antifázisú elemi cellákat tartalmaz.

b) A változó amplitúdójú

1. ferrimágneses szerkezet mellett – mint (IV. 5.)-ből leolvashatjuk – a sorfejtés két tagját kell megkülönböztetnünk:

$$\mathbf{x}_0 = 0, \quad S_{\mathbf{x}_0} = \frac{1+\alpha}{2} S, \quad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_0} = \mathbf{e}_1$$

 $\mathbf{x}_1 = \mathbf{v}, \quad S_{\mathbf{x}_1} = \frac{1+\alpha}{2} S, \quad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_1} = \mathbf{e}_1$

amelyekkel az alábbit kapjuk:

$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = G(q)\frac{1}{4}S^2 \left[1 - (\mathbf{e}_1\mathbf{e}_q)^2\right] \left[(1+\alpha)^2 \Delta(\mathbf{q}) + (1-\alpha)^2 \Delta(\mathbf{q}-\mathbf{v})\right]. \quad (\text{VI. 5.})$$

Most tehát egyrészt a Bragg-irányokba, másrészt a szuper Bragg-irányokba történik a szóródás, annak megfelelően, hogy a ferrimágneses szerkezet egy ferromágneses és egy antiferromágneses szerkezetből tevődik össze. (L. a (IV. 5.)-öt.)

Az intenzitás-arányokat $(1+\alpha)^2$ és $(1-\alpha)^2$ aránya szabja meg.

A ferrimágneses szerkezet nagyon elterjedt, elsősorban az átmeneti fémek nem fémes vegyületei körében. A különböző kristályszerkezetek esetén változatos ferrimágneses szerkezetek alakulnak ki. Igen sok ferrimágneses vegyület fordul elő a spinell és gránát típusú vegyes oxidokban. A ferrimágneses kristályokról és tulajdonságaikról az irodalomban jó összefoglaló található [37].

2. A szinuszosan modulált kollineáris szerkezetre (IV. 6.) jelenti a kiindulást. Ha az

$$\mathbf{S}_{k} = S\left[1 - \frac{\alpha}{2i} e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}\psi} + \frac{\alpha}{2i} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{v}\psi}\right]\mathbf{e}_{1}$$

alakba írjuk, akkor láthatjuk, hogy három tagja van a sorfejtésnek:

$$\mathbf{x}_0 = 0, \qquad S_{\mathbf{x}_0} = S, \qquad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_0} = \mathbf{e}_1$$
$$\mathbf{x}_1 = \mathbf{v}_{\psi}, \qquad S_{\mathbf{x}_1} = \frac{\alpha}{2} S, \qquad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_1} = i\mathbf{e}_1$$
$$\mathbf{x}_2 = -\mathbf{v}_{\psi}, \qquad S_{\mathbf{x}_2} = \frac{\alpha}{2} S, \qquad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_2} = -i\mathbf{e}_1$$

30
A keresztmetszet tehát:

$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = G(q)S^2 \left[1 - (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_q)^2 \right] \left[\Delta(\mathbf{q}) + \frac{1}{4} \alpha^2 \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\psi}) + \frac{1}{4} \alpha^2 \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\psi}) \right]. \quad (\text{VI. 6.})$$

Szóródás tehát a Bragg-irányokba és azokhoz képest szimmetrikusan elhelyezkedő irányokba van, egymáshoz képest azonos, a mágneses Bragg-szóráshoz képest $\frac{1}{4}\alpha^2$ arányú intenzitással.

Az elemek közül a króm szerkezetét Shirane és Takei [38] ilyennek tételezi fel. Az erbium 52-80°K között [33], a thulium 38-56°K között [34] szinuszosan modulált szerkezetű. Az európiumnál [39] 87°K alatt egy ilyen szerkezet megfelel a diffrakciós adatoknak, de a meghatározás nem egyértelmű.

Az ötvözetek között MnSn₂ [40] 73°K alatt ilyen szerkezetű. MnSb-ban a rendes ferromágneses szerkezet mellett nyomokban észlelték [41].

Itt említjük meg, hogy az α -Mn szerkezete Kasper és Roberts [42] vizsgálatai szerint a változó amplitúdójú kollineáris szerkezetek egy általánosabb típusa. A szekezetet eddig nem sikerült egyértelműen meghatározni.

B) A koplanáris szerkezeteknél

a) az állandó amplitúdójúak közül:

1. az oszcilláló komponensű szerkezeteket tárgyaltuk először. (IV. 7.)-et az alábbi alakba írhatjuk:

$$\mathbf{S}_{k} = S\left[\frac{1}{2}(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2})e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}_{\varphi}} + \frac{1}{2}(\mathbf{e}_{1} + i\mathbf{e}_{2})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{v}_{\varphi}}\right].$$

Ez azt jelenti, hogy a zérustól különböző kifejezéseink:

$$\begin{aligned} &\varkappa_{1} = \mathtt{v}_{\varphi}, \qquad S_{\varkappa_{1}} = \frac{1}{\sqrt{2}} S, \quad \mathtt{e}_{\varkappa_{1}} = \frac{\mathtt{e}_{1} - i \mathtt{e}_{2}}{\sqrt{2}} \\ &\varkappa_{2} = -\mathtt{v}_{\varphi}, \qquad S_{\varkappa_{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} S, \quad \mathtt{e}_{\varkappa_{2}} = \frac{\mathtt{e}_{1} + i \mathtt{e}_{2}}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

amelyekkel az alábbi eredményhez jutunk:

$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = G(q)\frac{1}{4}S^{2}\left[1 + (\mathbf{e}_{3}\mathbf{e}_{q})^{2}\right]\left[\Delta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\varphi}) + \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\varphi})\right].$$
(VI. 7.)

Ebben e3 a mágnesezettségi sík normális egységvektora.

Az oszcilláló komponensű mágneses szerkezeteknél tehát a Bragg-irányok körül két-két szatellit jelenik meg szimmetrikusan. Távolságuk φ -vel, az elcsavarodás szögével lineárisan változik. A csavar és a ciklois szerkezeteket a $[1 + (\mathbf{e}_3 \mathbf{e}_q)\varphi^2]$ szögtényező különböző volta alapján lehet megkülönböztetni egymástól.

A bonyolultabb szerkezetek közül ezt észlelték legelőször. Az elemek közül a dysprosium 87–179°K között [21], a holmium 20–77°K között [43], a terbium 19–230°K között [22] csavar szerkezetű. Az európium [39] diffrakciós adataihoz a szinuszosan modulált szerkezet mellett csavar szerkezet is illeszkedik, csak egykristályon végzett pontos intenzitás méréssel lehetne a kettő között dönteni. Az ötvözetek között $MnAu_2$ csavar szerkezetű [44], ez volt az első kísérletileg megállapított csavar szerkezet. A nem fémes vegyületeknél MnO_2 esetében találtak csavar szerkezetet [20].

A csavar szerkezeteknél a csavarodás φ szöge általában változik a hőmérséklettel.

2. A ferde ferromágneses szerkezet esetén (IV. 8.)-ból láthatóan

$$\kappa_0 = 0, \quad S_{\kappa_0} = S_1, \quad \mathbf{e}_{\kappa_0} = \mathbf{e}_1$$

 $\kappa_1 = \mathbf{v}, \quad S_{\kappa_1} = S_2, \quad \mathbf{e}_{\kappa_1} = \mathbf{e}_2$

és a többi zérus, tehát

$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = G(q) \{ S_1^2 [1 - (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_q)^2] \Delta(\mathbf{q}) + S_2^2 [1 - (\mathbf{e}_2 \mathbf{e}_q)^2] \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}) \}.$$
(VI. 8.)

A szóródás részben a Bragg-irányokba, részben a szuper Bragg-irányokba történik, annak megfelelően, hogy egy e_1 irányú ferromágneses és egy e_2 irányú antiferromágneses szerkezetből tevődik össze. A Bragg-reflexiók és a szuper Braggreflexiók intenzitásainak aránya a szögtényezők arányával egyenlő.

Ilyen szerkezettel magyarázzák az antiferromágneses szerkezeteknél fellépő gyenge ferromágnességet pl. α -Fe₂O₃, MnCO₃, CoCO₃ esetén [45]. Nagyobb ferromágneses komponenssel is van ilyen szerkezet, az Mn_{1-x}Cr_xSb rendszerben [41] ez valósul meg.

b) A változó amplitúdójú koplanáris szerkezetekhez tartozó

1. szinuszosan modulált oszcilláló komponensű szerkezet (IV. 9.) képletét írjuk a következő alakban fel:

$$\mathbf{S}_{k} = S \left\{ \frac{1}{2} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}_{\varphi}} + \frac{1}{2} \left(\mathbf{e}_{1} + i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}_{\varphi}} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right) + \psi_{0}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right) + \psi_{0}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right) + \psi_{0}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right) + \psi_{0}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right) + \psi_{0}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right) + \psi_{0}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right) + \psi_{0}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right) + \psi_{0}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right) + \psi_{0}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right) + \psi_{0}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right) + \psi_{0}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right) + \psi_{0}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right) + \psi_{0}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right) + \psi_{0}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right) + \psi_{0}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right) + \psi_{0}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right) + \psi_{0}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right]} + \frac{i\alpha}{4} \left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2} \right) e^{i\left[\mathbf{k}\left(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}\right]$$

 $+\frac{i\alpha}{4}(\mathbf{e}_{1}+i\mathbf{e}_{2})e^{i[\mathbf{k}(-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\psi_{0}]}-\frac{i\alpha}{4}(\mathbf{e}_{1}-i\mathbf{e}_{2})e^{i[\mathbf{k}(\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\psi})-\psi_{0}]}-\frac{i\alpha}{4}(\mathbf{e}_{1}+i\mathbf{e}_{2})e^{-i[\mathbf{k}(\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\psi_{0}]}\right\}$

Ebből láthatjuk, hogy a sorfejtésben a következő nem eltűnő tagokkal kell számolnunk:

$$\begin{split} \mathbf{x}_{1} &= \mathbf{v}_{\varphi}, \qquad S_{x_{1}} = \frac{S}{\sqrt{2}}, \qquad \mathbf{e}_{x_{1}} = \frac{\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2}}{\sqrt{2}} \\ \mathbf{x}_{2} &= -\mathbf{v}_{\varphi} \qquad S_{x_{2}} = \frac{S}{\sqrt{2}}, \qquad \mathbf{e}_{x_{2}} = \frac{\mathbf{e}_{1} + i\mathbf{e}_{2}}{\sqrt{2}} \\ \mathbf{x}_{3} &= \mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}, \qquad S_{x_{3}} = \alpha \frac{S}{2\sqrt{2}}, \qquad \mathbf{e}_{x_{3}} = \frac{\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2}}{\sqrt{2}} i e^{i\psi_{0}} \\ \mathbf{x}_{4} &= \mathbf{v}_{\varphi} - \mathbf{v}_{\psi}, \qquad S_{x_{4}} = \alpha \frac{S}{2\sqrt{2}}, \qquad \mathbf{e}_{x_{4}} = \frac{\mathbf{e}_{1} + i\mathbf{e}_{2}}{\sqrt{2}} i e^{i\psi_{0}} \\ \mathbf{x}_{5} &= -\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}, \qquad S_{x_{5}} = \alpha \frac{S}{2\sqrt{2}}, \qquad \mathbf{e}_{x_{5}} = \frac{\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2}}{\sqrt{2}} \frac{1}{i} e^{-i\psi_{0}} \\ \mathbf{x}_{6} &= -\mathbf{v}_{\varphi} - \mathbf{v}_{\psi}, \qquad S_{x_{6}} = \alpha \frac{S}{2\sqrt{2}}, \qquad \mathbf{e}_{x_{6}} = \frac{\mathbf{e}_{1} + i\mathbf{e}_{2}}{\sqrt{2}} \frac{1}{i} e^{-i\psi_{0}} \\ \end{split}$$

Hat tagja lesz tehát a szórási hatáskeresztmetszetnek is:

$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = G(q)\frac{1}{4}S^{2}\left[1 + (\mathbf{e}_{3}\mathbf{e}_{q})^{2}\right]\left[\Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\varphi}) + \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\varphi}) + \frac{\alpha^{2}}{4}\Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\varphi} - \mathbf{v}_{\psi}) + \frac{\alpha^{2}}{4}\Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}) + \frac{\alpha^{2}}{4}\Delta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\varphi} - \mathbf{v}_{\psi}) + \frac{\alpha^{2}}{4}\Delta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi})\right] \qquad (\text{VI. 9.})$$

Megállapíthatjuk, hogy a szóródásban két-két szórási irány jelenik meg a Bragg-reflexiók körül az oszcillálás miatt (távolságuk φ -vel nő) és ezek körül külön-külön megjelenik egy-egy szatellit az amplitúdó moduláció miatt.

Ilyen szerkezetet eddig még nem találtak.

C) Az irreducibilis térbeli szerkezeteknél

a) az állandó amplitúdójúak között soroltuk fel a

1. kúpos ferromágneses szerkezetet. Ennek (IV. 10.) képletét így célszerű átalakítani:

$$\mathbf{S}_{k} = S\left\{\frac{1}{2}\left(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2}\right)\cos\vartheta e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}_{\varphi}} + \frac{1}{2}\left(\mathbf{e}_{1} + i\mathbf{e}_{2}\right)\cos\vartheta e^{-i\mathbf{k}\mathbf{v}_{\varphi}} + \mathbf{e}_{3}\sin\vartheta\right\}$$

amelyből láthatjuk, hogy

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_0 &= 0, \qquad S_{\mathbf{x}_0} = S \sin \vartheta, \qquad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_0} = \mathbf{e}_3 \\ \mathbf{x}_1 &= \mathbf{v}_{\varphi}, \qquad S_{\mathbf{x}_1} = \frac{S}{\sqrt{2}} \cos \vartheta, \quad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_1} = \frac{\mathbf{e}_1 - i\mathbf{e}_2}{\sqrt{2}} \\ \mathbf{x}_2 &= -\mathbf{v}_{\varphi}, \qquad S_{\mathbf{x}_2} = \frac{S}{\sqrt{2}} \cos \vartheta, \quad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_2} = \frac{\mathbf{e}_1 + i\mathbf{e}_2}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

és a többi zérus, tehát

$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = G(q)S^2 \left\{ \sin^2 \vartheta \left[1 - (\mathbf{e}_3\mathbf{e}_q)^2 \right] \varDelta(\mathbf{q}) + \frac{1}{4}\cos^2 \vartheta \left[1 + (\mathbf{e}_3\mathbf{e}_q)^2 \right] \varDelta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\varphi}) + \frac{1}{4}\cos^2 \vartheta \left[1 + (\mathbf{e}_3\mathbf{e}_q)^2 \right] \varDelta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\varphi}) \right\}$$
(VI. 10.)

A Bragg-reflexiókon kívül két irányban, rájuk szimmetrikusan történik szórás. Az intenzitás viszonyokat a szögtényezők szabják meg.

Ilyen szerkezetet erbium esetén [33] 20°K alatt és holmium esetén ugyancsak 20°K alatt [43] találtak.

2. A kúpos antiferromágneses szerkezetnél csak az a különbség, hogy $\varkappa_0 = v$ és így

$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = G(q)S^{2} \left\{ \sin^{2}\vartheta \left[1 - (\mathbf{e}_{3}\mathbf{e}_{q})^{2} \right] \varDelta(\mathbf{q} - \mathbf{v}) + \frac{1}{4}\cos^{2}\vartheta \left[1 + (\mathbf{e}_{3}\mathbf{e}_{q})^{2} \right] \varDelta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\varphi}) + \frac{1}{4}\cos^{2}\vartheta \left[1 + (\mathbf{e}_{3}\mathbf{e}_{q})^{2} \right] \varDelta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\varphi}) \right\}$$
(VI. 11.)

Szavakban: a Bragg-reflexiók helyett a szuper Bragg-reflexiók lépnek fel és ezek körül helyezkednek el a szatellitek.

Kúpos antiferromágneses szerkezetet az (1-x) Cr₂O₃ - x Fe₂O₃ rendszerben x bizonyos értékeinél és (Fe, Ni) Mn₃ [47] esetén találtak.
 3. A lineárisan változó kúpszögű kúpos szerkezetek ferromágneses változata

esetén a (IV. 12.) kifejezésből kell kiindulnunk, amelyet így alakíthatunk át:

$$S_{k} = S\left\{\frac{1}{4}(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2})e^{i[\mathbf{k}(\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\theta}) + \theta_{0}]} + \frac{1}{4}(\mathbf{e}_{1} + i\mathbf{e}_{2})e^{i[\mathbf{k}(-\mathbf{v}_{\varphi} - \mathbf{v}_{\theta}) - \theta_{0}]} + \frac{i}{2}\mathbf{e}_{3}e^{i[\mathbf{k}\mathbf{v}_{\theta} + \theta_{0}]} - \frac{1}{4}(\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2})e^{i[\mathbf{k}(\mathbf{v}_{\varphi} - \mathbf{v}_{\theta}) - \theta_{0}]} + \frac{1}{4}(\mathbf{e}_{1} + i\mathbf{e}_{2})e^{i[\mathbf{k}(-\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\theta}) + \theta_{0}]} - \frac{i}{2}\mathbf{e}_{3}e^{i[\mathbf{k}\mathbf{v}_{\theta} + \theta_{0}]}\right\}$$

A zérustól különböző járulékot adó mennyiségek tehát:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_{1} &= \mathbf{v}_{\theta}, & S_{x_{1}} &= \frac{S}{2}, & \mathbf{e}_{x_{1}} &= -i\mathbf{e}_{3} \\ \mathbf{x}_{2} &= -\mathbf{v}_{\theta}, & S_{x_{2}} &= \frac{S}{2}, & \mathbf{e}_{x_{2}} &= i\mathbf{e}_{3} \\ \mathbf{x}_{3} &= \mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\theta}, & S_{x_{3}} &= \frac{S}{2\sqrt{2}}, & \mathbf{e}_{x_{3}} &= \frac{\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2}}{\sqrt{2}} e^{i\theta_{0}} \\ \mathbf{x}_{4} &= -\mathbf{v}_{\varphi} - \mathbf{v}_{\theta}, & S_{x_{4}} &= \frac{S}{2\sqrt{2}}, & \mathbf{e}_{x_{4}} &= \frac{\mathbf{e}_{1} + i\mathbf{e}_{2}}{\sqrt{2}} e^{i\theta_{0}} \\ \mathbf{x}_{5} &= \mathbf{v}_{\varphi} - \mathbf{v}_{\theta}, & S_{x_{5}} &= \frac{S}{2\sqrt{2}}, & \mathbf{e}_{x_{5}} &= \frac{\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2}}{\sqrt{2}} e^{-i\theta_{0}} \\ \mathbf{x}_{6} &= -\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\theta}, & S_{x_{6}} &= \frac{S}{2\sqrt{2}}, & \mathbf{e}_{x_{6}} &= \frac{\mathbf{e}_{1} + i\mathbf{e}_{2}}{\sqrt{2}} e^{-i\theta_{0}} \end{aligned}$$

és így a diffrakciós hatáskeresztmetszet:

$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = G(q) \frac{1}{4} S^2 \left\{ \left[1 - (\mathbf{e}_3 \mathbf{e}_q)^2 \right] \left[\Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_\theta) + \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_\theta) \right] + \frac{1}{2} \left[1 + (\mathbf{e}_3 \mathbf{e}_q)^2 \right] \left[\Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_\varphi - \mathbf{v}_\theta) + \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_\varphi + \mathbf{v}_\theta) + \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_\varphi + \mathbf{v}_\theta) + \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_\varphi - \mathbf{v}_\theta) \right] \right\}$$
(VI. 12.)

A Bragg-irányok körül lépnek fel szatellitek, könnyen megállapítható elhelyezkedésben.

Az antiferromágneses változatban csak az a különbség Sk kifejezésében, hogy e3 együtthatója eikv kifejezéssel bővül, és így a hatáskeresztmetszet:

$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = G(q)\frac{1}{4}S^{2}\left\{\left[1-(\mathbf{e}_{3}\mathbf{e}_{q})^{2}\right]\left[\Delta(\mathbf{q}-\mathbf{v}-\mathbf{v}_{\theta})+\Delta(\mathbf{q}-\mathbf{v}+\mathbf{v}_{\theta})\right]+\right.\\\left.+\frac{1}{2}\left[1+(\mathbf{e}_{3}\overset{\mathbf{e}}{\mathbf{e}}_{q})^{2}\right]\left[\Delta(\mathbf{q}-\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\theta})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\theta})+\Delta(\mathbf{q}-\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\theta})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\theta})\right]\right\}$$
(VI. 13.)

tehát a szatellitek egy része a szuper Bragg-irányok körül jelentkezik.

408

Szinuszosan modulált kúpszögű kúpos szerkezeteket eddig még nem találtak. b) A változó amplitúdójúak alcsoportjába tartozó

1. kúpos ferrimágneses szerkezetre vonatkozó (IV. 14.) képletet írjuk az alábbi. alakba:

$$\mathbf{S}_{k} = \frac{1}{2} S \left\{ (\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}\varphi} \cos \vartheta + (\mathbf{e}_{1} + i\mathbf{e}_{2}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{v}\varphi} \cos \vartheta + \right. \\ \left. + \mathbf{e}_{3} \frac{1 + \alpha}{2} \sin \vartheta + \mathbf{e}_{3} \frac{1 - \alpha}{2} \sin \vartheta e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}} \right\}$$

Ebből láthatjuk, hogy a zérustól különböző járulékhoz vezető kifejezések:

$$\begin{aligned} & \mathbf{x}_0 = 0, \qquad S_{\mathbf{x}_0} = \frac{S}{4} (1+\alpha) \sin \vartheta, \quad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_0} = \mathbf{e}_3 \\ & \mathbf{x}_1 = \mathbf{v}, \qquad S_{\mathbf{x}_1} = \frac{S}{4} (1-\alpha) \sin \vartheta, \quad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_1} = \mathbf{e}_3 \\ & \mathbf{x}_2 = \mathbf{v}_{\varphi}, \qquad S_{\mathbf{x}_2} = \frac{S}{\sqrt{2}} \cos \vartheta, \qquad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_2} = \frac{\mathbf{e}_1 - i\mathbf{e}_2}{\sqrt{2}} \\ & \mathbf{x}_3 = -\mathbf{v}_{\varphi}, \quad S_{\mathbf{x}_3} = \frac{S}{\sqrt{2}} \cos \vartheta, \qquad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_3} = \frac{\mathbf{e}_1 + i\mathbf{e}_2}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Ezek alapján

$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = G(q)\frac{1}{4}S^2\left\{\frac{1}{4}\sin^2\vartheta\left[1-(\mathbf{e}_3\mathbf{e}_q)^2\right]\left[(1+\alpha)^2\varDelta(\mathbf{q})+(1-\alpha)^2\varDelta(\mathbf{q}-\mathbf{v})+\right.\right.\\\left.\left.\left.\left.\left.\left.\left.\left.\left.\left(\mathbf{q}-\mathbf{v}_q\right)^2\right\right]\left[\varDelta(\mathbf{q}-\mathbf{v}_q)+\varDelta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_q)\right]\right\right\}\right\}\right\}\right\}$$
(VI. 14.)

A Bragg-reflexiókon és a szuper Bragg-reflexiókon kívül szatellitek jelennek meg párosával a Bragg-reflexiók körül.

Kúpos ferrimágneses szerkezetet MnCr₂O₄-ben találtak [10].

2. A modulált amplitúdójú kúpos szerkezetek közül a ferromágneses változatra azt írhatjuk (IV. 15.) helyett, hogy

$$S_{k} = \frac{1}{2} S \left[(e_{1} - ie_{2}) \cos \vartheta e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}\varphi} + (e_{1} + ie_{2}) \cos \vartheta e^{-i\mathbf{k}\mathbf{v}\varphi} - \frac{\alpha}{2i} (e_{1} - ie_{2}) \cos \vartheta e^{i[\mathbf{k}(\mathbf{v}\varphi + \mathbf{v}\psi) + \psi_{0}]} + \frac{\alpha}{2i} (e_{1} - ie_{2}) \cos \vartheta e^{i[\mathbf{k}(\mathbf{v}\varphi - \mathbf{v}\psi) - \psi_{0}]} - \frac{\alpha}{2i} (e_{1} + ie_{2}) \cos \vartheta e^{i[\mathbf{k}(-\mathbf{v}\varphi + \mathbf{v}\psi) + \psi_{0}]} + \frac{\alpha}{2i} (e_{1} + ie_{2}) \cos \vartheta e^{-i[\mathbf{k}(\mathbf{v}\varphi + \mathbf{v}\psi) + \psi_{0}]} + \frac{\alpha}{2i} (e_{1} + ie_{2}) \cos \vartheta e^{-i[\mathbf{k}(\mathbf{v}\varphi + \mathbf{v}\psi) + \psi_{0}]} + \frac{\alpha}{2i} (e_{1} + ie_{2}) \cos \vartheta e^{-i[\mathbf{k}(\mathbf{v}\varphi + \mathbf{v}\psi) + \psi_{0}]} + e_{3} \sin \vartheta - e_{3} \frac{\alpha}{2i} \sin \vartheta e^{i(\mathbf{k}\mathbf{v}\psi + \psi_{0})} + e_{3} \frac{\alpha}{2i} \sin \vartheta e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{v}\psi + \psi_{0})} \right]$$

409

az antiferromágneses változatra pedig (IV. 16.) helyett, hogy

$$S_{k} = \frac{1}{4} S \left[(e_{1} - ie_{2}) \cos \vartheta e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}\varphi} + (e_{1} + ie_{2}) \cos \vartheta e^{-i\mathbf{k}\mathbf{v}\varphi} - \frac{\alpha}{2i} (e_{1} - ie_{2}) \cos \vartheta e^{i[\mathbf{k}(\mathbf{v}\varphi + \mathbf{v}\psi) + \psi_{0}]} + \frac{\alpha}{2i} (e_{1} - ie_{2}) \cos \vartheta e^{i[\mathbf{k}(\mathbf{v}\varphi - \mathbf{v}\psi) - \psi_{0}]} - \frac{\alpha}{2i} (e_{1} + ie_{2}) \cos \vartheta e^{i[\mathbf{k}(-\mathbf{v}\varphi + \mathbf{v}\psi) + \psi_{0}]} + \frac{\alpha}{2i} (e_{1} + ie_{2}) \cos \vartheta e^{-i[\mathbf{k}(\mathbf{v}\varphi + \mathbf{v}\psi) + \psi_{0}]} + \frac{\alpha}{2i} (e_{1} + ie_{2}) \cos \vartheta e^{-i[\mathbf{k}(\mathbf{v}\varphi + \mathbf{v}\psi) + \psi_{0}]} + \frac{\alpha}{2i} (e_{1} + ie_{2}) \cos \vartheta e^{-i[\mathbf{k}(\mathbf{v}\varphi + \mathbf{v}\psi) + \psi_{0}]} + \frac{\alpha}{2i} \sin \vartheta e^{i\mathbf{k}\mathbf{v}} - e_{3} \frac{\alpha}{2i} \sin \vartheta e^{i[\mathbf{k}(\mathbf{v} + \mathbf{v}\psi) + \psi_{0}]} + e_{3} \frac{\alpha}{2i} \sin \vartheta e^{i[\mathbf{k}(\mathbf{v} - \mathbf{v}\psi) - \psi_{0}]} \right].$$

Ezeknek megfelelően a ferromágneses változatban a következő el nem tűnő Fourierkomponensekhez vezető mennyiségeket kapjuk:

$$\begin{split} \mathbf{x}_{0} &= 0 \qquad S_{\mathbf{x}_{0}} = \frac{S}{2} \sin \vartheta \qquad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_{0}} = \mathbf{e}_{3} \,, \\ \mathbf{x}_{1} &= \mathbf{v}_{\psi} \qquad S_{\mathbf{x}_{1}} = \frac{\alpha}{4} \, S \sin \vartheta \qquad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_{1}} = i\mathbf{e}_{3} \\ \mathbf{x}_{2} &= -\mathbf{v}_{\psi} \qquad S_{\mathbf{x}_{2}} = \frac{\alpha}{4} \, S \sin \vartheta \qquad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_{2}} = -i\mathbf{e}_{3} \\ \mathbf{x}_{3} &= \mathbf{v}_{\varphi} \qquad S_{\mathbf{x}_{3}} = \frac{S}{\sqrt{2}} \cos \vartheta \qquad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_{3}} = \frac{\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2}}{\sqrt{2}} \\ \mathbf{x}_{4} &= -\mathbf{v}_{\varphi} \qquad S_{\mathbf{x}_{4}} = \frac{S}{\sqrt{2}} \cos \vartheta \qquad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_{3}} = \frac{\mathbf{e}_{1} + i\mathbf{e}_{2}}{\sqrt{2}} \\ \mathbf{x}_{5} &= \mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi} \qquad S_{\mathbf{x}_{5}} = \frac{\alpha}{2\sqrt{2}} \, S \cos \vartheta \qquad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_{5}} = i \frac{\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2}}{\sqrt{2}} \, e^{i\psi_{0}} \\ \mathbf{x}_{6} &= \mathbf{v}_{\varphi} - \mathbf{v}_{\psi} \qquad S_{\mathbf{x}_{6}} = \frac{\alpha}{2\sqrt{2}} \, S \cos \vartheta \qquad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_{6}} = -i \frac{\mathbf{e}_{1} - i\mathbf{e}_{2}}{\sqrt{2}} \, e^{-i\psi_{0}} \\ \mathbf{x}_{7} &= -\mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi} \qquad S_{\mathbf{x}_{7}} = \frac{\alpha}{2\sqrt{2}} \, S \cos \vartheta \qquad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_{7}} = i \frac{\mathbf{e}_{1} + i\mathbf{e}_{2}}{\sqrt{2}} \, e^{i\psi_{0}} \\ \mathbf{x}_{8} &= -\mathbf{v}_{\varphi} - \mathbf{v}_{\psi} \qquad S_{\mathbf{x}_{8}} = \frac{\alpha}{2\sqrt{2}} \, S \cos \vartheta \qquad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_{8}} = -i \frac{\mathbf{e}_{1} + i\mathbf{e}_{2}}{\sqrt{2}} \, e^{i\psi_{0}} \\ \mathbf{x}_{8} &= -\mathbf{v}_{\varphi} - \mathbf{v}_{\psi} \qquad S_{\mathbf{x}_{8}} = \frac{\alpha}{2\sqrt{2}} \, S \cos \vartheta \qquad \mathbf{e}_{\mathbf{x}_{8}} = -i \frac{\mathbf{e}_{1} + i\mathbf{e}_{2}}{\sqrt{2}} \, e^{-i\psi_{0}} \end{split}$$

6

410

tehát a szórási hatáskeresztmetszet:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} &= G(q)\frac{1}{4}S^2 \left\{ \sin^2 \vartheta \left[1 - (\mathbf{e}_3\mathbf{e}_q)^2 \right] \varDelta(\mathbf{q}) + \right. \\ &+ \frac{\alpha^2}{4}\sin^2 \vartheta \left[1 - (\mathbf{e}_3\mathbf{e}_q)^2 \right] \left[\varDelta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\psi}) + \varDelta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\psi}) \right] + \\ \cdot \frac{\alpha^2}{4}\cos^2 \vartheta \left[1 + (\mathbf{e}_3\mathbf{e}_q)^2 \right] \left[\varDelta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}) + \varDelta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\varphi} - \mathbf{v}_{\psi}) + \varDelta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}) + \\ \left. + \varDelta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\varphi} - \mathbf{v}_{\psi}) \right] + \cos^2 \vartheta \left[1 + (\mathbf{e}_3\mathbf{e}_q)^2 \right] \left[\varDelta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\varphi}) + \varDelta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\varphi}) \right] \right\} \quad (\text{VI. 15.}) \end{aligned}$$

Az antiferromágneses változatra a rövidség kedvéért mindjárt a hatáskeresztmetszetet írjuk fel:

$$\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} = G(q)\frac{1}{4}S^{2}\left\{\sin^{2}\vartheta\left[1-(\mathbf{e}_{3}\mathbf{e}_{q})^{2}\right]\varDelta(\mathbf{q}-\mathbf{v})+\right.\\\left.+\frac{\alpha^{2}}{4}\sin^{2}\vartheta\left[1-(\mathbf{e}_{3}\mathbf{e}_{q})^{2}\right]\bigl[\varDelta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\psi}-\mathbf{v})+\varDelta(\mathbf{q}-\mathbf{v}_{\psi}-\mathbf{v})\bigr]+\\\left.-\frac{\alpha^{2}}{4}\cos^{2}\vartheta\left[1+(\mathbf{e}_{3}\mathbf{e}_{q})^{2}\right]\bigl[\varDelta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\varDelta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\psi})+\varDelta(\mathbf{q}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\right.\\\left.+\varDelta\left(\mathbf{q}-\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\psi}\right)\bigr]+\cos^{2}\vartheta\left[1+(\mathbf{e}_{3}\mathbf{e}_{q})^{2}\right]\bigl[\varDelta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\varphi})+\varDelta(\mathbf{q}-\mathbf{v}_{\varphi})\bigr]\right\} \quad (\text{VI. 16.})$$

Az eredményeket az eddigiekhez hasonlóan értelmezhetjük: a Bragg-reflexiókon és a szuper Bragg-reflexiókon kívül szatellitek lépnek fel különböző irányokban. Az intenzitás arányokat a képletekből leolvashatjuk.

Ebbe a típusba tartozó mágneses szerkezetet még nem írtak le.

Az eddigiekhez hasonló módon megkaphatjuk a

3. szinuszosan modulált amplitúdójú, lineárisan változó kúpszögű kúpos szerkezetek hatáskeresztmetszeteit is. Ferromágneses változatban

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} &= G(q)\frac{1}{4}S^{2}\left\{\left[1-(\mathbf{e}_{3}\mathbf{e}_{q})^{2}\right]\left[\Delta(\mathbf{q}-\mathbf{v}_{\theta})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta})\right]+\right.\\ &+\frac{1}{2}\left[1+(\mathbf{e}_{3}\mathbf{e}_{q})^{2}\right]\left[\Delta(\mathbf{q}-\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}+\mathbf{v}_{\varphi})+\Delta(\mathbf{q}-\mathbf{v}_{\theta}+\mathbf{v}_{\varphi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi})\right]+\\ &+\frac{\alpha^{2}}{4}\left[1-(\mathbf{e}_{3}\mathbf{e}_{q})^{2}\right]\left[\Delta(\mathbf{q}-\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}-\mathbf{v}_{\theta}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\psi})\right]+\\ &+\frac{\alpha^{2}}{8}\left[1+(\mathbf{e}_{3}\mathbf{e}_{q})^{2}\right]\left[\Delta(\mathbf{q}-\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}-\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}+\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+A(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\psi})+A(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\psi})+A(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\psi})+A(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\psi})+A(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\psi})+A(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\psi})+A(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}-\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi})+\Delta(\mathbf{q}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\varphi}+\mathbf{v}_{\psi}-\mathbf{v}_{\psi}+\mathbf{v}_{\theta}-\mathbf{v}_{\psi}+\mathbf{v}_{\psi}-\mathbf{v}_{\psi}+\mathbf{v}_{\psi}-\mathbf{v}$$

antiferromágneses változatban pedig

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} &= G(q)\frac{1}{4}S^{2}\left\{ \left[1 - (\mathbf{e}_{3}\mathbf{e}_{q})^{2}\right] \left[\Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\theta} - \mathbf{v}) + \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\theta} - \mathbf{v})\right] + \\ &+ \frac{1}{2}\left[1 + (\mathbf{e}_{3}\mathbf{e}_{q})^{2}\right] \left[\Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\theta} - \mathbf{v}_{\varphi}) + \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\theta} + \mathbf{v}_{\varphi}) + \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\theta} + \mathbf{v}_{\varphi}) + \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\theta} - \mathbf{v}_{\varphi})\right] + \\ &+ \frac{\alpha^{2}}{4}\left[1 - (\mathbf{e}_{3}\mathbf{e}_{q})^{2}\right] \left[\Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\theta} - \mathbf{v}_{\psi} - \mathbf{v}) + \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\theta} - \mathbf{v}_{\psi} - \mathbf{v}) + \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\theta} + \mathbf{v}_{\psi} - \mathbf{v}) + \\ &+ \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\theta} + \mathbf{v}_{\psi} - \mathbf{v})\right] + \frac{\alpha^{2}}{8}\left[1 + (\mathbf{e}_{3}\mathbf{e}_{q})^{2}\right] \left[\Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\theta} - \mathbf{v}_{\varphi} - \mathbf{v}_{\psi}) + \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\theta} - \mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}) + \\ &+ \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\theta} + \mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}) + \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\theta} - \mathbf{v}_{\varphi} - \mathbf{v}_{\psi}) + \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\theta} - \mathbf{v}_{\varphi} - \mathbf{v}_{\psi}) + \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{v}_{\theta} - \mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi}) + \\ &+ \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\theta} - \mathbf{v}_{\varphi} - \mathbf{v}_{\psi}) + \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{v}_{\theta} - \mathbf{v}_{\varphi} + \mathbf{v}_{\psi})\right] \right\} \end{aligned}$$
(VI. 18.)

Ilyen szerkezeti típusú anyagot eddig még nem találtak.

Fontos megjegyeznünk, hogy a (VI. 1.)–(VI. 18.) diffrakciós képletekben a v_{φ} , v_{θ} , v_{ψ} vektorok szigorúan véve nem lehetnek egyenlők. Ha közülük kettő – jelöljük ezeket x_1 és x_2 -vel – egyenlő lenne, akkor az (V. 7.) rájuk vonatkozó

$$S_{\varkappa_{1}}^{2} \left[1 - |\mathbf{e}_{q} \mathbf{e}_{\varkappa_{1}}|^{2}\right] \varDelta(\mathbf{q} - \varkappa_{1}) + S_{\varkappa_{2}}^{2!} \left[1 - |\mathbf{e}_{q} \mathbf{e}_{\varkappa_{2}}|^{2}\right] \varDelta(\mathbf{q} - \varkappa_{2})$$

összeget az

$$(S_{x_1} + S_{x_2})^2 [1 - |e_q e_{x_1}|^2] \Delta(q - \varkappa_1)$$

kifejezéssel kell helyettesítenünk.

VII. Általános következtetések

Az előző fejezetben megadtuk a különböző mágneses szerkezeti típusokba tartozó anyagok neutrondiffrakciós hatáskeresztmetszeteit. Az alábbiakban általánosan megvizsgáljuk, hogy a diffrakciós kísérletekből milyen információkat nyerhetünk a megadott formulák segítségével.

A neutrondiffrakciós kísérletek célja, hogy megállapítsuk az S_k mágneses momentum vektorokat. E vektorokat (V. 6.)-ban Fourier-transzformált alakban írtuk. Láthatjuk ebből, hogy az S_k vektorok meghatározásával ekvivalens feladat a n, e_n , S_n mennyiségek meghatározása. Ezeknek a meghatározásával kapcsolatban felmerülő elvi és gyakorlati nehézségekkel fogunk foglalkozni.

1. Vizsgáljuk meg először azt az esetet, amikor a diffrakciós kísérleteket ideálisaknak tekinthetjük, vagyis amikor

a) az (V. 7.) hatáskeresztmetszetet q minden értéke mellett elegendő pontossággal nem tudjuk mérni;

b) (V. 7.)-ben G(q)-t ismertnek vehetjük;

c) rendelkezésünkre áll egykristály minta;

d) a mérőberendezés felbontóképessége megfelelő.

Az ideális esetben fontos körülmény, hogy (V. 7.) második tényezőjét nem csupán együtt, hanem az összeg egyes $S_{\kappa}^{2}[1-|\mathbf{e}_{\kappa}\mathbf{e}_{q}|^{2}] \Delta(\mathbf{q}-\mathbf{\varkappa})$ tagjait külön-külön is ki tudjuk mérni (a függvények különböző \varkappa -k mellett nem fedik egymást).

A) Egy
$$S_{2}^{2}[1-|e_{2}|^{2}]\Delta(q-\kappa)$$
 mennyiség a

$$p_1 - p_0 = \hbar \varkappa + \hbar \tau, \quad p_1 = p_0$$

egyenletekkel meghatározott szóródást jelent. Ha tehát megmérjük a szóródási irányát és ismerjük a neutronok energiáját, akkor kiszámíthatjuk a \varkappa vektorokat. (A τ reciprokrács vektorok ismertnek vehetők.)

B) Nem kapunk ilyen egyértelmű információt a szórt nyaláb intenzitásának méréséből, amellyel az $S_x^2[1-|\mathbf{e}_x \mathbf{e}_q|^2]$ kifejezés értékének birtokába jutunk. Könynyen beláthatjuk, hogy e kifejezés értéke csak egy komplex egység erejéig adja meg az $S_x \mathbf{e}_x$ mennyiséget. Ha tehát S_x valós és egyértelműen kapott vektor, akkor az S_k mágneses momentum vektorokról maximálisan (az A)-ban mondottakat is felhasználva) azt mondhatjuk, hogy

$$\mathbf{S}_{k} = \sum \mathbf{S}_{\mathbf{x}} e^{i[\mathbf{k}\mathbf{x} + \gamma_{\mathbf{x}}]}$$

alakúak, amelyekben a γ_{\star} fázistényezők a $\gamma_{\star} = -\gamma_{-\star}$ megszorítástól eltekintve, határozatlanok.

A neutrondiffrakciós kísérletekkel tehát elvileg sem lehet egyértelműen meghatározni a mágneses szerkezeteket.

A többértelműség az egyszerűbb szerkezetek esetén nem túl jelentős. A ferromágneses szerkezetnél pl. meg tudjuk állapítani a mágnesezettség egyenesét, de az egyenesen belül az irányt nem. Antiferromágneses szerkezetnél szintén csak a mágneses momentumok egyenesét tudjuk meghatározni, a kezdőpontbeli mágneses momentum iránya ezen belül határozatlan marad. Csavarszerkezet esetén a mágnesezettségi síkot (csavartengelyt) és a csavarodás szögét megkapjuk, de a fázisszöget nem. A bonyolultabb szerkezetek esetén azonban a γ_{\star} fázistényezők határozatlansága a mágneses momentumok nagyságát is érintheti.

2. A diffrakciós mérések általában nem közelítik meg jól az ideális esetet. Az eltérést az alábbi körülmények okozhatják:

a) Az F(q) formatényező, és miatta a szórt nyaláb intenzitása erősen csökken q-val, tehát csak korlátozott számú reflexió mérhető meg;

b) csak közelítőleg, vagy egyáltalán nem ismert G(q);

c) nem mindig áll rendelkezésünkre egykristály: ilyenkor a diffrakciós hatáskeresztmetszet (V. 7.) általános képletét, ill. annak specializált (VI. 1.)-(VI. 18.) alakjait átlagolni kell a polikrisztallitok helyzeteit megszabó szögek szerint;

d) a mérőberendezés felbontóképessége nem mindig megfelelő.

Ezek a körülmények tovább csökkentik a diffrakciós mérésekből nyerhető információk számát.

IRODALOM

[1] L. Néel, Ann. phys. 3, 137, 1948.

[2] Y. Yafet, C. Kittel, Phys. Rev. 87, 290, 1952.

[3] N. Nielssen, Physica, 19, 1035, 1953.

[4] E. Prince, Acta Cryst. 10, 554, 1957.

- [5] J. S. Kasper. Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II. 4, 178, 1959.
- [6] I. S. Jacobs, J. Appl. Phys. 30, 301S, 1959.
- [7] I. S. Jacobs, J. Phys. Chem. Solids 15, 54 1960.
 [8] T. A. Kaplan, K. Dwight, D. Lyons, N. Menyuk, J. Appl. Phys. 32, 13S, 1961.
 [9] D. Lyons, T. A. Kaplan, K. Dwight, N. Menyuk, Phys. Rev. 126, 540, 1962.

- [10] L. M. Corliss, J. M. Hastings, Phys. Rev. 126, 556, 1962.
 [11] N. V. Bjelov, N. N. Neronova, T. Sz. Szmirnova, Trudi Inszt. Kriszt. Akad. Nauk. SzSzSzR. 11, 33, 1955.
- [12] N. V. Bjelov, N. N. Neronova, T. Sz. Szmirnova, Krisztallografija 2, 315, 1957.
- [13] A. L. Mackay, Acta Cryst. 10, 543, 1957.
- [14] G. Donnay, L. M. Corliss, J. D. H. Donnay, N. Elliott, J. M. Hastings, Phys. Rev. 112, 1917. 1958
- [15] L. M. Corliss. N. Elliott. J. M. Hastings. Phys. Rev. 117, 929, 1960.
- [16] O. Halpern, M. H. Johnson, Phys. Rev. 55, 898, 1939.
- [17] W. C. Koehler, Acta Cryst. 14, 535, 1961.
- [18] Ju. A. Izumov, Sz. V. Malejev, ZsETF 41, 1644, 1961.
- [19] Sz. V. Malejev, V. G. Barjahtar, R. A. Szurisz, Fiz. Tverd. Tela 4, 3461, 1962.
- [19] D. Y. Indiefer, F. G. Bafandar, R. A. Bandsh, H. Tek, Teker Teker, 1962.
 [20] A. Yoshimori, J. Phys. Soc. Japan 14, 807, 1959.
 [21] M. K. Wilkinson, W. C. Koehler, E. O. Wollan, J. W. Cable, J. Appl. Phys. 32, 485, 1961.
 [22] W. C. Koehler, H. R. Child, E. O. Wollan, J. W. Cable, J. Appl. Phys. 34, 1335, 1963.
 [23] W. N. Hansen, J. Appl. Phys. 30, 304S, 1959.

- [24] E. O. Wollan, W. C. Koehler, Phys. Rev. 100, 545, 1955.
- [25] S. T. Lin, A. R. Kaufman, Phys. Rev. 102, 640, 1956.
- [26] H. R. Child, M. K. Wilkinson, J. W. Cable, W. C. Koehler, E. O. Wollan, Phys. Rev. 131, 922. 1963.
- [27] M. K. Wilkinson, H. R. Child, C. J. MacHargue, W. C. Koehler, E. O. Wollan, Phys. Rev. 122. 1409, 1961.
- [28] S. C. Abrahams, L. Guttman, J. S. Kasper, Phys. Rev. 127, 2052, 1962.
- [29] S. C. Abrahams, J. Phys. Chem. Solids 24, 589, 1963.
- [30] S. C. Abrahams, J. Phys. Chem. Solids 23, 1348, 1962.
 [31] T. Nagamiya, K. Yosida, R. Kubo, Adv. in Phys. 4, 1. 1955.
- [32] J. Crangle, Met. Rev. 7, 133, 1962.
 [33] J. W. Cable, E. O. Wollan, W C. Koehler, M. K. Wilkinson, J. Appl. Phys. 32, 495, 1961.
- [34] W. C. Koehler, J. W. Cable, E. O. Wollan, M. K. Wilkinson, J. Appl. Phys. 33, 1124, 1962.
- [35] L. M. Corliss, J. M. Hastings. R. J. Weiss, Phys. Rev. Letters 3, 211, 1959.
- [36] J. W. Cable, E. O. Wollan, W. C. Koehler, H. R. Child, Phys. Rev. 128, 2118, 1962.
- [37] W. P. Wolf, Rep. Progr. Phys. 24, 212, 1961.
- [38] G. Shirane, W. J. Takei, J. Phys. Soc. Japan, 17, Supplement, B-III. 35, 1962.
- [39] C. E. Olsen, N. G. Nereson, G. P. Arnold, J. Appl. Phys. 33, 1135, 1962.
- [40] L. M. Corliss, J. M. Hastings, J. Appl. Phys. 34, 1192, 1963.
- [41] W. J. Takei, D. E. Cox, G. Shirane, Phys. Rev. 129, 2008, 1963.
 [42] J. S. Kasper, B. W. Roberts, Phys. Rev. 101, 537, 1956.

- [43] W. C. Koehler, J. Appl. Phys. 32, 205, 1961.
 [44] A. Herpin, P. Meriel, J. Villain, Compt. rend. 249, 1334, 1959.
- [45] I. E. Dzialoshinski, J. Phys. Chem. Solids 4, 241, 1958.
 [46] D. E. Cox, W. J. Takei, G. Shirane, J. Phys. Chem. Solids 24, 405, 1963.
- [47] J. S. Kouvel, J. S. Kasper, J. Phys. Chem. Solids 24, 529, 1963.

∝² – FeRh ÖTVÖZETEK RÖNTGEN- ÉS NEUTRONDIFFRAKCIÓS VIZSGÁLATA

Irta: Krén Emil, Paróczi Gyula^{#/} és Szabó Pál

Összefoglalás

Az a'-FeRh ötvözetben lejátszódó antiferromágneses-ferromágneses /AF-F/ átalakulást vizsgáltuk neutron- és röntgendiffrakcióval, valamint makroszkópos sürüség-méréssel. Megállapitottuk, hogy az AF-F étalakulás a két fázis mennyiségi arányának fokozatos eltolódásával meg, végbe. Meghatároztuk az a'-FeRh ötvözetek rácsállandójának koncentrációfüggését a 48-57 atom-% Rh tartományban. Az értékek azt mutatják, hogy az AF-F átalakulás Kittel-féle elmélete ebben az esetben nem alkalmazható. A sürüség hőmérsékletfüggésében talált hiszterézis összhangban van egyéb mérésekkel.

I. Bevezetés

Az elsőrendű mágneses átalakulások tanulmányozása az utóbbi években előtérbe került, elméleti és kisérleti szempontból egyaránt. Elég kevés példáját ismerjük még az ilyen átalakulásoknak, ezért különösen fontos az ismert esetek sokoldalu tanulmányozása és értelmezése. A Szilárdtestfizikai Laboratóriumban az «°-FeRh ötvözetben lejátszódó antiferromágneses-ferromágneses elsőrendü átalakulás kiterjedt vizsgálata folyik, az ennek keretében végzett röntgen- és neutrondiffrakciós vizsgálatokat foglaljuk össze ebben a közleményben.



O Fe atom © Rh atom 1, ábra Az Fe-Rh ötvözetek 20-51 atom-% Rh koncentráció tartományban CsCl tipusu rendezett ötvözetet alkotnak, amely szobahőmérsékleten egyedül stabilis. Ez az α '-FeRh fázis. Elemi celláját az 1. ábra mutatja. 51 atom-% Rh koncentráció felett már kis mennyiségben fellép a köbös, lapcentrált, rendezetlen y fázis is, amely növekvő koncentrációnál teljesen uralkodóvá válik.

körüli Fe-Rh ötvözetek mágneses intenzitásában ugrásszerű növekedést ka-

*/ Diplomamunkáját végezte 1962-63-ban.

pott a hőmérséklet növelésével, de Bergevin és Muldawer /1961 a és b/ megállapitották röntgen- és neutrondiffrakciós vizsgálatokkal, hogy az

d' fázisban lejátszódó antiferromágneses-ferromágneses /AF-F/ elsőrendü átalakulás okozza az ugrást, és megállapították a mágneses momentumok elrendeződését az antiferromágneses állapotban. Bertaut és munkatársai /1962/, valamint Shirane és munkatársai /1963/ megmérték a mágneses momentumok nagyságát ferromágneses állapotban, neutrondiffrakcióval.

Mi az átalakulás folyamatának vizsgálatát tüztük ki célul, ezzel addig az irodalomban nem foglalkoztak.

II. Neutrondiffrakciós vizsgálatok

A vizsgálatokhoz 54 atom-% Rh tartalmu ötvözetport használtunk, amelyet kémiai uton Konczos /1963/ állitott elő. A magas Rh koncentráció miatt a minta 25 % y fázist tartalmazott.

Neutrondiffrakciós mérést végeztünk az antiferromágneses szerkezet meghatározására szobahőmérsékleten és 150 C⁰-on a 8⁰-17⁰ reflexiós szögtartományban. A diffrakciós görbéket a 2. ábra mutatja. A különbség



szembetünő: 150 0°-on csak X' fázisnak megfelelő 8.2 /100/ és /110/ reflexió lép fel. szobahőmérsékleten pedig egy szuperreflexió is, az /100/ és /110/ reflexiók intenzitásának egyidejű csökkenése mellett. A szuperreflexió fellépése az antiferromágneses állapot kialakulását, az intenzitások osökkenése pedig a ferromágneses állapot megszünését jelzi. A szuperreflexió kétszeres rácsállandóju cellában mint /111/ reflexió indexelhető, a másik két reflexió ezzel a

cellával /200/, ill. /220/ indexu. /A továbbiakban erre a cellára vonatkoztatva indexelünk./ Ez a de Bergevin és Muldawer /1961 a/ észleletével egybehangzó eredmény olyan antiferromágneses szerkezettel áll összhangban, amelyet Shull és Wollan /1956/ G-tipusnak neveznek.



- Fe alom + spinnel
- O Fe atom spinnel
- O Rh atom
 - 3. ábra

Erre a szerkezetre /3. ábra/ jellemző, hogy az egyes /111/ sikokban a mágneses mome.'nmo: párhuzanosak, de a szomszédos sikokban ellentétes irányuak. A mágneses momentumok helyzetét a kristálytani tengelyhez képest pormintán végzett mérésekből nem lehet megállapitani.

Ezután megvizsgáltuk a /lll/ szupervonal és a /220/ alapvonal intenzitásának hőmérsékletfüggését 20 C⁰-tól 170 C⁰-ig. Integrális intenzitás helyett csucsintenzitást mértünk. Minthogy az átalakulás során bekövetkező rácsállandó változás miatt a vonalak kissé eltolódnak, a osucs helyét

minden hőmérsékleten ki kellett keresni. A nyert adatokat a 4. ábra mutatja.

A görbékből a következő megállapításokat tehetjük: -

1/ A hiszterézis rendkivül széles, a hurok szobahőmérsékleten még nem záródik. A szobahőmérsékletü intenzitás mérések csak akkor végezhetők pontogan, ha a felmelegedési ágon vagyunk, ezért mérés előtt cseppfolyós nitrogénben le kell hüteni a mintát.

2/ Az /111/ antiferromágneses szupervonal és a /220/ ferromágneses alapvonal intenzitásának változása párhuzamosan történik, egyszerre kezdődik az egyik keletkezése és a másik megszünése. Van egy olyan hőmérsékleti tartomány, ahol az antiferromágneses és a ferromágneses fázis koegzisztál.

3/ A felmelegedési ágon a változás meredekebb, mint a lehülési ágon, hasonlóan a mágneses intenzitás hiszteréziséhez. /Pál, Tarnóczi 1963./



4. ábra

A. /111/, /200/ és /220/ integrális intenzitások pontos méréséből meg lehet határozni a mágneses momentumok nagyságát ferromágneses állapotban, és bizonyos feltevések mellett antiferromágneses állapotban is. A pontos mórés azonban y-fázissal szennyezett minta esetén nem lehetséges, mert a y-fázis /111/ reflexiója közel egybeesik az \propto fázis /220/ reflexlójával és a mi felbontóképességi viszonyaink közt ezek nem választhatók szét. Ezért ezt egy alacsonyabb Rh koncentrációju, tiszta \propto fázisu mintán lehet elvégezni.

III. Röntgen-vizsgálatok

Röntgen-diffrakciós mérésekkel /Debye-Scherrer felvételekből/ meghatároztuk az a '-FeRh ötvözet <u>a</u> rácsállandójának koncentrációfüggésút a 48 - 57 atom-% Rh tartományban szobahőmérsékleten. A nyert értékeket az I.táblázat tartalmazza. Néhány összetételnél több mintát is megvizsgáltunk, az ezekre nyert rácsállandó értékeket külön-külön feltüntettük. Az értékek bizonytalansága 0,02 %.

Atom-% Rh	A miņta jele	a /Å/	Suly-% y
48,0	17/a	2,990,	0
48,0	17/b	2,990	0
48,6	37/a	2,9918	0
48,6	37/b	2,9916	0
49,0	38	2,9850	0
49,5	39	2,9852	0
50,0	18	2,9855	0
51,0	20	2,985	0
51,0	26	2,9850	10
51,5	21	2,986	van
52,0	19	2,9861	van
52,0	27	2,9863	15
53,0	28/a	2,9863	21
53,0	28/b	2,9863	23
54,0	13/d	2,9859	16
54,0	13/e	2,9860	10
54,0	13/e	2,9863	24
54,0	29	2,986	van
55,0	30	2,9865	37
56,0	31	2,9863	44
57,0	. 32	2,9860	50

I.táblázat

A rácsállandó értékek szerint a vizsgált ötvözetek két csoportba oszthatók. 49 atom-% Rh-tól felfelé a rácsállandó kb. 0,2%-kal kisebb, mint 49 atom-% alatt.

de Bergevin és Muldawer /1961 a/ az 53% Rh tartalmu ötvözetre szobahómérsékleten az a = 2,987 Å értéket adják meg, ami utolsó jegyük bizonytalanságára való tekintettel összhangban van a mi pontosabb /a = 2,9863 Å/ értékünkkel. de Bergevin és Muldawer azt is megállapitották erre az ötvözetre, hogy a rácsállandó a ferromágneses állapotban /65 C⁰ felett/ kb. 0,3%-kal nagyobb, mint az antiferromágneses állapotban /szobahómérsékleten/. Ezt az általunk a koncentráció-függésben talált ugrással összevetve, utóbbit teljesen a mágneses állapot különbözőségének kell tulajdonitanunk, vagyis annak, hogy 49 atom-% Rh koncentráció alatt az a'- FeRh ötvözet ferromágneses, felette pedig antiferromágneses.

Az ugrás helyének fentebbi meghatározásánál felmerült az a kérdés, hogy egyöntetüen a hiszterézis-görbe felmelegedési ágán mértük-e a nagyobb rácsállandót mutató mintáinkat. Elképzelhető lett volna ugyanis, hogy ezek csak azért voltak ferromágnesesek és ezzel együtt nagyobb rácsállandójuak, mort a hiszterézis-görbe lehülési ágán végeztük a mérést. /Ugyanis a készitésnél magasabb hőmérsékletről kerültek szobahőmérsékletre./ Ennek ellenőrzésére a 48,0 és 48,6% Rhtartalmu /17/a és a 37/a jelü/ mintákat cseppfolyós nitrogénben kezeltük és az igy kezelt mintákkal /17/b és 37/b/ szobahőmérsékleten megismételtük a mérést. A rácsállandóban ezzel eltérést nem kaptunk, adataink tehát nem esnek a hiszterézis-hurok tartományába.

49 atom-% Rh tartalomtól felfelé a rácsállandó igen kis növekedést mutat. Ezt annak tulajdonithatjuk, hogy a Rh atomsugara kissé naryobb, mint a Fe-é. Nem magyarázható ugyanigy a rácsállandó valamivel nagyobb megnövekedése 48,0 és 48,6 atom-% Rh koncentráció között. Érdekes megjegyezni, hogy az AF-F átalakulási hőmérséklete is erősen növekszik a koncentrációval ebben a tartományban. Kittel /1960/ elmélete alapján ezzel együtt a rácsállandó csökkenését kellene várnunk. A kicserélődési integrál koncentráció- és rácsállandó-függésének pontos ismerete szolgáltathatna magyarázatot erre az észleletre.

A minták közül a 49 % Rh tartalom felettiek, azaz az antiferromágnesesek egy részében egy második a' fázist is találtunk. Ennek rácsállandója kb. 0,3 %-kal volt nagyobb a másik a' fázisénál. Nyilvánvaló tehát, hogy ez ferromágneses fázis. A két fázis koegzisztenciája tehát itt is észlelhető volt. Rövid 800 C⁰-os hőkezeléssel a nagyobb rácsállandóju a' fázis minden esetben eltünt. Ez összhangban van azzal, hogy a hiszterézis-görbe hőkezelés hatására nagyobb hőmérsékletek felé tolódik el, amint azt Laboratóriumunkban mágnesezési, elektromos ellenállási és termofeszültségi mérésekkel kimutatták. Az antiferromágneses « fázis rácsállandóját a ferromágneses fázis jelenléte vagy távolléte méréseink szerint nem befolyásolja.

Legtöbb mintánkban az α ' fázis mellett jelenlevő y-fázis mennyiségét is meghatároztuk a Dabye-Scherrer felvételekből. Az I.táblázatban ezt is feltüntettük suly-%-ban kifejezve. Ahol kvantitativ meghatározást nem végeztünk, ott is megjelöltük, hogy van-e jelen y fázis. Adataink azt mutatják, hogy a minták előállitásának körülményei közt /Konczos, 1963/ a koncentrációval együtt általában növekszik a y-fázis relativ mennyisége, ez azonban az α ' fázis rácsállandójának értékét nem befolyásolja.

IV. A fajlagos térfogat hőmérséklet-függése

Kb. 6 mm átmérőjü, 30 mm hosszu rudakból álló, közel 50 g tömegü mintán a piknométeres módszerrel mértük a fajlagos térfogat hőmérséklet-függését 25 C⁹-tól 95 C⁹-ig. A mintát Laboratóriumunkban Konczos készitette olvasztással, utána 920 C⁹-on hőkezeltük kb. 30°-ig. A minta felülete röntgen-felvételek tanusága szerint tisztán g-FeRh fázisu volt, belseje és igy főtömege azonban neutron-diffrakciós méréseink szerint tulnyomóan α °-FeRh-ból áll. A minta 53 atom-% Rh-ot tartalmazott.



Az egyes mérések relativ hibáját 30 C⁰ alatt kb. 0,02 %-ra sikerült leszoritanunk. Efelett a buborékképződés erősödése miatt a relativ hiba kb. kétszer ekkora volt. Piknométer folyadékként vizet alkalmaztunk, igy 100 C⁰ alatt kellett maradnunk a mérésekkel.

5 C⁰-onként emelve a hőmérsékletet, végeztük el az első méréssorozatot. Az 5. ábra O-el jelölt pontjai mutatják a <u>y</u> fajtérfogatnak ezeket az értékeit. Ezután a mintát kb. 200 C⁰-ra, azaz az ötvözet AF-F átalakulási hőmérséklete fölé hevitettük, majd 95 C⁰-ra lehütve, 5 C⁰-onként csökkenő lépésekben végeztünk egy második méréssorozatot. Az itt nyert értékeket az 5. ábra

• ...l jelölt pontjai mutatják.

Több egyéb fizikai jellemzőhöz hasonlóan, a fajlagos térfogat hőmérsékletfüggése is ugrásszerű változást, azaz elsőrendű fázisátalakulást, továbbá hiszteréz st mutat az 5. ábra tanusága szerint. A csökkenő hőmérsékleti ágból látható, hogy a térfogati "ugrás" kb. 0,85 %, megegyezésben a de Bergevin, Muldawer /1961 a/ által megadott rácsállandó-ugrásból számított értékkel.

Irodalom

de Bergevin, F., Muldawer, L. /1961 a/, Comptes rendus <u>252</u>, 1347
de Bergevin, F., Muldawer, L. /1961 b/, Bull. Am. Phys. Soc. <u>6</u>, 159
Bertaut, F., Delapalme, S., Forrat, M., Roult, G., de Bergevin, F., Pauthenet, D./1962/, J.Appl. Phys. <u>32</u>, 1123
Fallot, M. /1938/, Ann, Phys. <u>10</u>, 291
Kittel, C. /1960/, Phys. Rev. <u>120</u>, 335
Konczos G. /1963/, KFKI Közl., előkészületben
Pál L., Tarnóczi T., /1963/, Szilárdtestfizikai Konferencia, Warnemünde
Shirane, G., Chen, C.W., Flinn, P.A., Nathans, R. /1963/, Fhys. Rev. <u>131</u>, 183
Shull, C.G., Wollan, E.O., /1956/, Solid State Physics <u>2</u>, 137

Érkezett: 1963. nov. 29. KFKI Köz1. 12. évf. 1. szám, 1964.

DIFFRAKCIÓS INTENZITÁS MÉRÉSEK PONTOSSÁGA ÉS OPTIMÁLIS MÉRÉSI IDEJE

Irta: Szabó Pál

Összefoglalás

Megmutatjuk, hogy integrális intenzitások meghatározásánál a reflexiós és a diffúz tartományokban végzett mérésekre forditott időknek az integrális intenzitás előirt pontossága mellett optimuma van, amelynél a két idő összege minimális. Megadjuk az optimális mérési idők számitását. Végül megmutatjuk, hogy ez a számitás hogyan vihető át az egy pontban mént teljes és háttérintenzitás különbségének egyszerübb esetére.

1/ Bevezetés

A diffrakciós intenzitás-méréseknél legtöbbször az un. reflexiók integrális intenzitásának meghatározására van szükség. Egy reflexió integrális intenzitását ugy határozzuk meg, hogy képezzük a szórt intenzitás integrálját a szórási szög szerint egy, a reflexiós szöget körülvevő megfelelő szögtartományban és ebből kivonjuk a diffúz intenzitásnak ugyanarra a tartományra vonatkozó integrálját. A reflexiós szögtartományon kivül a szórt intenzitás magát a diffúz intenzitást adja. A reflexiós tartomány pontjaiban a diffúz intenzitás értékeit a reflexiós tartományon kivül, annak két oldalán szimmetrikusan mért értékekből lineáris interpolációval képezzük.



A mondottakat szemlélteti a mellékelt ábra. Ezen egy, a gyakorlatban előforduló intenzitás-görbékhez hasonló alaku fantázia-görbe látható folytonos vonallal jelölve. A diffúz intenzitásnak fent emlitett interpolált értékeit szaggatott vonallal jelöltük.

A valóságban a görszórásisző bének csak diszkrét pontjait

mérjük és a görbe alatti területet közelitő téglányösszeggel pótoljuk. A pontokat természetesen olyan sürün határozzuk meg, hogy ez a kivánt pontosságot ne érintse.

A mért pontok véges sürüségénél sokkal nagyobb gondot okoz az egyes pontokban mért intenzitás-értékek szórása. A következőkben megmutatjuk, hogyan lehet az integrális intenzitást előirt pontossággal optimális módon, ti. a legkisebb mérési idővel megkapni. A számitáshoz feltételezzük, hogy az egyes pontokban mért intenzitások Poisson-eloszlásuak.

Az optimális mérési idők meghatározása különösen fontos a neutron-diffrakciós méréseknél, ahol a kis intenzitások miatt sokszor igen nagy mérési időkre van szükség.

2/ A mért integrális intenzitások pontossága

Bontsuk a mérési szögtartományt két intervallumra. 1-gyel indexeljük az L nagyságu reflexiós tartományt, amely az ábrán az abszcissza-tengely két, csillaggal jelölt pontja közé esik, 2-vel pedig a diffúz tartományt, amely a reflexiós tartomány két oldalán helyezkedik el. Legyen n_4 , ill. n_2 a mért pontok száma a két tartományban, J_4 és J_2 a két tartomány egy-egy pontjában mért beütésszám. Az abszcisszaintervallum egyenletes beosztását és minden pontban azonos ideig való mérést tételezünk fel. Ettől eltérő esetekre a következő számitások könynyen átalakithatók.

A teljes görbe alatti terület:

$$I_1 = \frac{L}{n_1} \sum J_1$$

ahol az összegezés az L reflexiós tartományban mért értékekre vonatkozik. Ebből kivonva az

$$I_2 = \frac{L}{n_2} \sum J_2$$
 /2/

diffúz intenzitást /ahol az összegezés a diffúz tartományban, a reflexiós tartomány két oldalán szimmetrikusan mért értékekre vonatkozik/, kapjuk mej a keresett

$$I = I_1 - I_2$$
 /3/

integrális intenzitást.

49

Képezzük I, standard deviációját: σ_1 -et. Mivel J, standard deviációja $\sqrt{J_1}$, és mivel összeg standard deviációja a tagok standard deviációi négyzetösszegének gyöke, azért

$$G_1 = \frac{L}{n_1} \sqrt{\sum J_1}$$

Ugyanigy I, standard deviációja:

$$\sigma_2 = \frac{L}{n_2} \sqrt{\sum J_2}$$
 /5/

141

KÖNYVTÁRA

Az $I = I_1 - I_2$ integrális intenzitás standard deviációja:

$$G = \left[\sigma_1^2 + \sigma_2^2 \right]$$

relativ hibája tehát a

$$\left|\frac{dI}{I}\right| = \frac{G_1^2 + G_2^2}{I} = \frac{L \sqrt{\frac{\sum J_1}{n_1^2} + \frac{\sum J_2}{n_2^2}}}{I} / 6$$

kifejezéssel jellemezhető.

3/ Az optimális mérési idő

Egy integrális intenzitás meghatározásához $n_1 + n_2$ mórósi pontban mérünk, mindegyikben azonos i ideig. A teljes mórósi idő adott pontosságnál akkor minimális tehát, ha $(n_1 + n_2)$ minimális. A következőkben ezt a minimumot határozzuk meg. Természetesen n_1 -et legalább akkorának kell vennünk, hogy a téglányössze -közelités /l. a Bevezetést/ jósága megfelelő legyen. Ha valamely esetben olyan kis n_1 és n_2 érték adódik a minimalizálási számitásból, hogy ezzel a téglányösszeg-közelités már nem volna elég jó, akkor n_1 -et a szükséges mértékben megnöveljük és ugyanakkor i -t ugyanolyan arányban lecsökkentjük. Könnyen belátható, hogy ezzel sem a teljes mérési időt, sem az integrális intenzitás statisztikus hibáját nem változtatjuk meg.

$$\begin{pmatrix} n_1 + n_2 \end{pmatrix}$$
 minimumát előirt hiba mellett, tehát az
$$\frac{\sum J_1}{n_1^2} + \frac{\sum J_2}{n_2^2} = k /konstans/ /7/$$

mellékfeltétellel keressük, ahol k az [integrális intenzitás előirt.

hányada. Pl. 1%-os hiba előirásánál $k = 10^{-2}$ I . /1/ és /2/ felhasználásával a /7/ mellékfeltételt igy irhatjuk:

$$\frac{I_4}{n_1} + \frac{I_2}{n_2} = \frac{k^2}{L}$$
 /8/

A feltételes szélsőérték számitás határozatlan együtthatós módszerével az optimális, ti. $(n_1 + n_2)$ -t az adott hiba mellett minimálissá tevő n_1 -et és n_2 -ł a következő egyenle'rendszerből számithatjuk ki:

$1 - \frac{11}{n_2^2} = 0$	
$1 - \frac{I_2}{n_2^2} = 0$	/9/
$\frac{I_1}{n_1} + \frac{I_2}{n_2} = \frac{k^2}{L}$	

Ebbő1

$$n_{1} = \frac{L}{k^{2}} \left[I_{1} + \sqrt{I_{1}I_{2}} \right]$$
$$n_{2} = \frac{L}{k^{2}} \left[\sqrt{I_{1}I_{2}} + I_{2} \right]$$

1101

Ha tájékoztató mérésből közelitőleg ismerjük $\rm I_4$ -et, $\rm I_2$ -t és L -t, akkor az optimális n₄ és n₂ /10/-ből kiszámitható.

A KFKI Szilárdtestfizikai Laboratóriumában folyó neutron-diffrakciós vizsgálatoknál igen jelentős időmegtakaritásokat érünk el ennek a számitásnak az alkalmazásával.

A fenti számitás azonnal átvihető arra az egyszerübb kérdésre, hogy egy adott pontban az időegységre eső és t_i , ill. t_2 idő alatt mért $i_1 = \frac{J_1}{t_1}$ intenzitás és az ugyanabban a pontban mért $i_2 = \frac{J_2}{t_2}$ háttér-intenzitás $i = i_1 - i_2$ különbségének előirt hibájához milyen t_1 és t_2 mérési időket érdemes választani. i, és ig standard deviációja:

$$\sigma_1 = \frac{\sqrt{J_1}}{t_1}$$
, $\sigma_2 = \frac{\sqrt{J_2}}{t_2}$ /11/

Feladatunk olyan t_1 és t_2 meghatározása, amelyekkel $(t_1 + t_2)$ minimális lesz i előirt hibája mellett, azaz a

$$\sqrt{\frac{J_1}{t_1^2} + \frac{J_2}{t_2^2}} = \sqrt{\frac{i_1}{t_1} + \frac{i_2}{t_2}} = k /konstans/$$

.mellékfeltétellel.

Szemmelláthatólag az eredmény azonos lesz /10/-zel, ha abban n, és n₂ helyébe t₁ -et és t₂ -t, I₁ és I₂ helyébe i, és i₂-t, L helyébe 1-et irunk.

Érkezett: 1964. jul. 6. KFKI Közl. 12. évf. 4. szám, 1964.

A VAS-RHODIUM ÖTVÖZET ANTIFERROMÁGNESES-FERROMÁGNESES ÁTALAKULÁSÁNAK VIZSGÁLATA

Irta: Tarnóczi Tivadar

Összefoglalás

Az 53,9 atom-% Rh tartalmu ötvözet átalakulását vizsgáltuk dilatometriás és mágneses mérések utján. Az átalakuláskor mutatkozó hőmérsékleti hiszterézis jelenségére modell-szerü magyarázatot adtunk, amely analógiába állitható a közönséges ferromágneses hiszterézis magyarázatával. Mérési eredményeink alátámasztják az analógia jogosultságát, minthogy a ferromágneses hiszterézis egyes jellemzőihez /mint pl. reverzibilis permeabilitás, demagnetizációs görbe, stb./ sikerült megtalálni a megfelelő hőmérsékleti analógot.

Megvizsgáltuk a huzófeszültség és a mágneses tér hatását az átalakulásra, a tapasztalt jelenségek értelmezhetők a ferromágneses hiszterézis hőmérsékleti analógiájára alapozott modellel.

Bevezetés

A FeRh ötvözetrendszerben az 50 at.% környékén rendkivül érdekes fázisátalakulás játszódik le. Az átalakulási hőmérséklet függ az összetételtől, a Rh-tartalommal emelkedik. 52-53 at.% Rh-tartalom esetén 50-100 C⁰ tartományban játszódik le az átalakulás. A fázis átalakulás jellegére vonatkozóan a legujabb kutatások [1], [2] arra mutattak, hogy elsőrendü fázisátalakulásról van szó, amely a rácsállandó ugrásszerü megváltozásával jár együtt. A neutronográfiai vizsgálatok [3], [4] azt mutatták, hogy az ötvözet a fázisátalakulási hőmérséklet alatt antiferromágneses állapotban van, mig a fázisátalakulási hőmérséklet felett ferromágneses.

Az a tény, hogy a FeRh ötvözet a hőmérséklet növelésekor nem mágneses állapotból mágneses állapotba megy át, már korábban ismeretes volt mágneses mérésekből [5], azonban a legutóbbi időkig azt tartották, hogy itt lényegében $\gamma \rightarrow \alpha$ átalakulásról van szó, ahol az f.c.c. γ fázis rendezetlen, mig az α fázis CsCl tipusu rendezettséget mutat.

A már idézett neutronográfiai vizsgálatok viszont azt mutatták ki, hogy az antiferromágneses állapotban is megmarad az α fázis. Mind a mai napig rendkivül hiányos adatok állanak rendelkezésünkre a rácsparaméter ugrására vonatkozólag. Bergevin és Muldawer [1] mindössze a következő adatokat közli két különböző minta rácsállandójára:

	öntött:	kémiai:
15 C ^o	2,987 🖁	
20 "		2,987 8
65 11	2,997 Å	
90 "		2,998 8

Látható, hogy a relativ változás riangled d = 0,003 igen jelentős.

Kouvel és Hartelius [2] megmérték a mágneses intenzitás és az elektromos ellenállás hőmérsékletfüggését. Az átalakulási hőmérséklet környékén mindkét paraméter rendkivül gyorsan változott a hőmérséklettel és hőmérsékleti hiszterézist mutatott.

Az átalakulási hőmérséklet alatt nagy mágneses terek alkalmazása /140 k0e/ ferromágneses állapotba vitte át az anyagot, amely lényegében az átalakulási hőmérséklet csökkenésének felel meg, mivel annál nagyobb tórerősség volt szükséges az átalakulás véghezviteléhez, minél alacsonyabb hőmérsékleten volt az anyag.

A nagy nyomással /kb. 60 k.bar./ végzett mérések az átalakulási hőmérséklet emelkedését mutatták. Ezenkivül igen érdekes problémát vet fel az a körülmény, hogy az antiferromágneses-ferromágneses /A-F/ átalakulás hőmérsékleti hiszterézist mutat.

Mindezeket figyelembevéve célszerünek látszik megvizsgálni a FeRh A-F átalakulását más paraméterek mérése utján is.

Ezzel kapcsolatban a következő kérdések várnak megoldásra;

1/ A rácsparaméterben tapasztalt ugrás felfogható-e spontán magnetostrikciós deformációnak?

2/ Az átalakulás hőmérsékleti hiszterézise atomisztikus vagy pedig strukturális eredetű?

3/ Az átalakulás a két fázis koegzisztenciája utján vagy pedig egy közbülső paramágneses fázis felléptével játszódik le?

A FeRh ötvözet dilatációjáról

Fallot és Hocart [5] valamint Kouvel és Hartélius [2] méréseiből kiderült, hogy mind a mágneses intenzitás, mind az elektromos ellenállás hiszterézist mutat az átalakulás során. de Bergevin és Muldawer [1] viszont megállapította, hogy a ferromágneses állapot sokkal nagyobb rácsállandóval rendelkezik, mint az antiferromágneses, azonban az átalakulásnál mutatkozó hiszterézis-jelenséget nem vizsgálták. Éppen ezért célszerünek mutatkozott megvizsgálni, hogy az átalakulás során a dilatáció mutat-e ugyanolyan hiszterézis-jelenséget, mint más paraméterek.



Az első ábrán bemutatjuk az 53,9 % Rh tartalmu ötvözet relativ hosszváltozását a hőmérséklet függvényében felfütéskor és lehütéskor. Látható, hogy a dilatáció szintén hőmérsékleti hiszterézist mutat. A hőmérsékleti hiszterézist esetünkben strukturális inhomogenitásoknak kell okozniok. Ideális kristály esetében az átalakulás hiszterézis mentesen játszódna le. Ezt az állitást a következő gondolatmenettel támaszthatjuk alá.

Az A-F átalakuláskor tapasztalt dilatáció a de Bergevin és Muldawer [1] által kimutatott rács-deformáció következménye. Ezt a rácsdeformációt egy rendkivül nagy spontán magnetostrikciós deformáció-

A dilatáció hőmérsékleti hiszterézis görbéje

ként foghatjuk fel. Ez a spontán magnetostrikció annak a következménye, hogy a rács kötési energiája erősen függ a spinorientációtól. A következő szemléltető ábrán mutatjuk be a spontán magnetostrikció magyarázatát:



2. ábra

U(d) potenciálgörbe /feltételezett jelleggörbe/. Az 1, 2, és 3-mal jelölt görbék az egyensulyi rácsállandó hőmérsékletfüggését mutatják Az ábrán U a potenciális energiát, d a rácsállandót jelenti. A 3-as görbénél levő lokális minimum biztositja azt, hogy a fázisátalakulás elsőrendü legyen, mivel igy az átalakuláskor rácsállandó ugrás és ennek megfelelően fajtérfogatugrás következik be.

A deformációktól mentes kristály átalakulási hőmérséklete

 T_C megfelel annak az U_{T_C} potenciális energiának, amely a két minimum közötti potenciálhegy csucsát adja meg. Ha egy $T < T_C$ hőmérsékletről füteni kezdjük az ötvözetet. akkor a 2. görbén haladva normális hőtágulást tapasztalunk. A T. hőmérsékletet elérve a rácsállandó ugrásszerüen növekszik Ad -vel. A hőmérséklet további emelésekor az 1. görbén haladva ismét normális hőtágulást kapunk. Ha most egy Ic -nél magasabb hőmérsékletről hütjük az anyagot. akkor először az 1. görbén van az egyensulyi atomtávolság és ez a ferromágneses állapotnak felel meg. Mikor elértük a Tc hőmérsékletet, akkor vagy a 2. vagy a 3. görbére ugrik át a rendszer. A tapasztalat azt mutatia, hogy a 2. görbe a stabilabb, tehát az összehuzódásnak nagyobb a valószinüsége, mint a tágulásnak, Ennek következtében a 2. görbén lesz az egyensulyi atomtávolság. Az 1. és 2. görbék közötti távolság a ferromágneses, illetve antiferromágneses állapotok spontán magnetostrikciója közötti különbséget adja meg. Igy tehát a Ad rácsdeformáció egy rendkivül nagy spontán magnetostrikciónak fogható fel. Azonban meg kell jegyeznünk, hogy általában a spontán magnetostrikciós deformáció nem izotróp és igy az eredetileg köbös kristály tetragonálissá válik. Ezzel szemben az A -módosulatu FeRh ötvözet A-F átalakulásakor de Bergevin és Muldawer [1] szerint nem tapasztalható tetragonalitás. Ezek szerint a tapasztalt nagymértékü /10-3/ spontán magnetostrikciós deformáció egyedül a kicserélődési kölcsönhatás eredménye, tehát izotróp; és a mágneses anizotrópiával kapcsolatos szokásos magnetostrikció ugyanolyan kismértékü /10⁻⁶/, mint általában,

Hőmérsókleti hiszterézis jelenség

A 2. ábráról leolvasható, hogy egy ideális kristályban az átalakulás hiszterézis mentesen történik mivel az átmenetek az 1. és 2. görbék között játszódnak le.

A reális kristályban az átalakulás hiszterézissel történik. Ezt a hiszterézist a következő módon lehet értelmezni. Tegyük fel, hogy a FeRh kristály T_C hőmérsékleten van, amely az U_{T_C} lokális energiamaximumnak felel meg. Ebben az esetben a kristályban ferromágneses és antiferromágneses tartományok vannak, amelyeket a belső feszültségek inhomogén eloszlása határoz meg ugy, hogy a komprimált tartományok antiferromágnesesek, mig a dilatáltak ferromágnesesek.

A 3.a. ábrán bemutatjuk a két tartományt elválasztó határréteg egyik lehetséges szerkezetét spinorientáció szempontjából. Az ábrán nyilakkal jelöltük a spinmágneses nyomaték vetületét.

A határréteg azonban nemcsak a spinorientációban jelent átmenetet, hanem a spontán magnetostrikciós deformáció miatt a rácstávolságban is átmenetnek kell létrejönnie. A 3.b. ábrán bemutatunk egy elképzelt



3. ábra

Spinorientációelosztás a határrétegben rácsdeformáció nélkül /a/ és rácsdeformációval /b/. A nyilak a spinmágneses nyomaték vetületét mutatják; J a határréteg vastagsága átmenetet a rácsdeformáció figyelembevételével. Az ábra a határréteg sikmetszetét adja, a térbeli viszonyokat ugy kaphatjuk meg, hogy az ébrát a t tengely körül 90⁰-os szöggel elforgatjuk.

de Bergevin és Muldawer [1] adatai alapján azt mondhatjuk. hogy az antiferromágneses és ferromágneses tartományokban az(100) tipusu rácssikok háromszor esnek egybe ezer sikonként tehát. mint az ábráról megállapitható. a v-vel jelzett atomsorban minden 666-ik atom után szükséges egy vakancia. Igy a határréteg felületi vakanciakoncentrációja $\sim 2.10^{-6}$, ami megfelel ~ 3.10⁻⁹ térfogati vakanciakoncentrációnak. Ez az érték kb. a tiszta fémek egyensulvi vakanciakoncentrációjának felel meg a legkedvezőtlenebb irodalmi adatok alapján becsülve: ötvözetek esetében az egvensulvi vakanciakoncentráció ennél sokkal nagvobb: [7. 8. 9].

Igy tehát megállapithatjuk, hogy a két fázist elválasztó határréteg kialakulásának és mozgásának nincs akadálya a vakanciák jelenléte ezempontjából.

Az átmeneti réteg valószinüleg néhány rácsállandónyi távolságra terjed ki és bizonyos többletenergiával rendelkezik, amely rugalmas és mágneses részekre bontható. A mágneses részt elsősorban az anizotrópia energia jelenti, mivel a T_C közelében a kicserélődési energiának kiosinek kell lennie, ugyanis az effektiv kicserélődési integrál a T_C -nél előjelet vált. Jelöljük az átmeneti határréteg felületi többlet energia sürüségét ξ -val, akkor az előbb elmondottak értelmében

E-Ean + Erug

ahol E_{on} a mágneses anizotrópiából és E_{rug} a rugalmas deformációtól származó rész.

Jelöljük a határróteg vastagságát J -val.

Kézenfekvő az a feltevés, hogy a É_{GR} egyenesen arányos a J-val, mivel azon spinek száma, amelyeknek iránya eltér a könnyü mágnesezési iránytól, arányos J-val. A rugalmas energia viszont forditva arányos J-val.

$$\mathcal{E}_{an} = \alpha \delta$$
; $\mathcal{E}_{rug} = \frac{\beta}{\delta}$
 $\mathcal{E} = \alpha \delta + \frac{\beta}{\delta}$

Innen a minimális energiával rendelkező határréteg vastagságra a $\delta_{min} = \sqrt{\beta/\alpha}$ őrtéket kapjuk.

Az & nyilvánvalóan az anizotrópia állandókkal, ß pedig a rugalmas állandókkal függ össze.

Igy tehát kvalitative látjuk, hogy a határréteg véges vastagságu és a felületi energiasúrúség ugyancsak az α és β állandóktól függ:

0 0150

$$E = 2 \int dx \beta$$

111

121

Az a és β állandók lokális értékei azonban függenek a helytől a belső feszültségek inhomogén eloszlása miatt. Ezért a különböző helyen fellépő határrétegek energiája különböző lehet és igy ε még a hely függvénye. Az egyszerüség kedvéért nézzük meg egy dimenzióban a problémát: válaszszunk ki egy határréteget és legyen a rá merőleges irány az x tengely. Legyen ezenkivül az adott határréteg a $T = T_C$ hőmérsékleten az x = 0helyen. Ekkor a $\varepsilon(x)$ függvénynek az x = 0 helyen minimuma van.



4. ábra A határróteg felülçti energiájának helyfüggése /feltételezett jeleggörbe/.

Ha a hőmérsékletet változtatjuk, akkor ez a minimum hely kissé el is tolódhat, a görbe alakja is változhat, de ez nem befolyásolja meggondolásunk érvényességét, mivel a $\mathcal{E}(x)$ görbe pontos alakjára nincs szükségünk, csupán a jellege lényeges. Az x-0 -nál kialakult minimum helyének megváltozása szintén nem okoz problémát, amint az a továbbiakban ki fog derülni. Éppen ezért e meggondolásban ugy tekinthetjük, hogy a $\mathcal{E}(x)$ nem függ a hőmérséklettől. Tegyük fel, hogy a hőmérsékletet T_4 -ről T_2 -re változtattuk





Az antiferromágneses és ferromágneses fázis szabadenergia-sürüségének hőmérsékletfüggése /feltételezett jelleggörbe/. A metszéspont az A-F átalakulás kritikus hőmérsékleténél van

ve az 5. ábrán mutatjuk be.

és ennek következtében az általunk kiszemelt határréteg elmozdulása $\triangle \times$. Legyen a $T_4 = T_C$ és $T_2 = T$ ha a $(T - T_C) > 0$ akkor a ferromágneses fázis, ha a $(T - T_C) < 0$ akkor az antiferromágneses fázis stabil.

Legyen a szabad-energia-sürüség f_A az antiferromágneses fázisban és f_F a ferromágneses fázisban. A fázisátalakulás - mint láttuk - ugrásszerü térfogatváltozással jár, tehát elsőrendü fázisátalakulásról van szó. Igy tehát a szabad-energia-sürüség hőmérsékletfüggése a két fázisra nézve olyan módon különbözik, hogy $T = T_C$ nél metszik egymást. Ezt kvalitati-

Nézzük most meg azt az esetet, amikor a $(T-T_C)>0$. Mivel ekkor a ferromágneses fázis stabil, a határréteg olyan irányban fog elmozdulni, hogy a ferromágneses tartomány növekedjék az antiferromágneses tartomány rovására. Legyen ez az irány az x tengely pozitiv iránya, ekkor $\Delta x > 0$. Ha a határréteg energiája nem változna meg a Δx elmozdulás következtében, vagyis $\mathcal{E}(x) = \text{constans lenne}$, akkor az egész kristály átmenne ferromágneses állapotba. Mivel azonban ilyenkor a $\mathcal{E}(x)$ növekszik az átalakulás csak addig megy, amig $\mathcal{E}(x)-\mathcal{E}(0)$ energianövekedés egyenlővé nem válik azzal az energianyereséggel, amely a $T-T_C$ -nek megfelel.

Tehát:

 $\mathcal{E}(\mathbf{x}) - \mathcal{E}(\mathbf{0}) = \left[f_{\mathsf{A}}(\mathsf{T}) - f_{\mathsf{F}}(\mathsf{T}) \right] \triangle \mathbf{x} \quad . \qquad , 3/$

Az egyenlet jobboldala ugy is felfogható, hogy egy fiktiv erő bizonyos "hidrosztatikai" nyomást gyakorol a határrétegre és ez a nyomás a $\triangle x$ uton munkát végez.

Az emlitett "nyomás"-t az $\left[\int_{A}(\Gamma) - \int_{F}(\Gamma)\right]$ kifejezést a $T = T_{C}$ környezetében sorbafejtve és csupán a lineáris tagokra szoritkozva azt kapjuk, hogy

$$f_{A}(T) - f_{F}(T) \approx K(T - T_{C})$$

$$/4/$$

aho1

$$K = \left(\frac{\partial f_A}{\partial T^*}\right)_{T = T_C} - \left(\frac{\partial f_F}{\partial T}\right)_{T = T_C}$$

Ilyen módon a határréteg △× elmozdulásakor végzett munka, amely egyensulyt tart a △€ energianövekedéssel a következő alaku:

$$K(T-T_c) \triangle x = \triangle E$$
 (5)

A Δε felirható $\frac{d\epsilon}{dx}$ Δx alakban és igy a $\frac{d\epsilon}{dx}$ mintegy a határréteg felületi feszültségének felel meg. Egyensuly esetén

$$K(T-T_c) = \frac{d\varepsilon}{dx}$$
 /6/

A dE a következő görbével jellemezhető:



6. ábra

A határréteg felületi energiájának gradiense /feltételezett jelleggörbe/

E görbe segitségével kvalitativ magvarázatot kapunk a hőmérsékleti hiszterézis jelenségére és mivel ez teljesen analóg a ferromágneses hiszterézis ismert magyarázatával, ilyen módon minden olyan jelenségnek, amely a ferromágneses anyagok átmágnesezésekor lejátszódó faleltolódási folyamatalval van kapcsolatban, megtalálható a megfelelő hőmérsékleti analogonja a FeRh ötvözet átalakulása során /pl. Barkhausen-ugrások, remancia, koercitiv erő, reverzibilis permeabilitás, demagnetizálás, kommutációs görbe stb./

A $T = T_C$ hőmérsékletről indulva a hőmérséklet növelésének hatására az átmeneti rétegre ható nyomás növekszik és ennek megfelelően a határréteg elmozdul a görbe OA szakasza mentén; az elmozdulás mértéke

 x_A . A hőmérséklet további növekedésekor már csökken az átmeneti réteg felületi feszültsége és igy a ferromágneses tartomány mintegy felfuvódik, a B pontig ellenállás nélkül tágul. Igy az irreverzibilis faleltolódás mértéke $x_{\rm B}-x_{\rm A}$.

A ferromágneses tartomány ilyen hirtelen tágulása teljes analógiát mutat a ferromágneses anyagok átmágnesezésekor fellépő ismert jelenséggel, a Barkhausen-ugrással.

A hőmérséklet növelésekor ez a folyamat mindaddig ismétlődik, mig

az egész kristály át nem alakult ferromágnesessé. A hőmérséklet csökkenésével az átmeneti rétegre ható nyomás is csökken és igy a határréteg a görbe BC szakasza mentén visszahuzódik. Amikor a hőmérséklet elér-



7. ábra

A határréteg felületi energiájának helyfüggése két különböző hőmérsékleten. /Feltételezett jelleggörbe/. A szaggatott vonal jelzi a reverzibilis faleltolódás megnövekedését te a T_C értéket, a határréteg az x_C helyen van. Ez a pont felel meg a ferromágneses remanencia pontnak.

Ha a hőmérsékletet a T_c alá csökkentjük, akkor az antiferromágneses tartományok válnak stabilissá, igy tehát a határrétegre ellentétes nyomás hat. amely a CD görbeszakasz mentén történő elmozdulást biztositja. A D pontnak megfelelő -AI hőmérsékletintervallum a koercitiv erő analogonja. A hőmérséklet további csökkentésekor az előzőekhez hasonlóan irreverzibilis és reverzibilis faleltolódások játszódnak le egészen addig, mig az egész kristály át nem alakul antiferromágnesessé. A hőmérséklet ismételt növelésekor a faleltolódások az ábrán látható módon játszódnak le és egy teljes hiszterézis-

hurkot alkotnuk.

Ezzel lehet magyarázni azt a meglepő kisérleti tapasztalatot, hogy az A-F átalakulás hőmérsékleti hiszterézise nem mindig szimmetrikus.

<u>A lil,túció hőmérsékleti hiszterézise és a közönséges ferromágneses</u> hiszturézis analógiájáról

A /3/ egyenlet teljesen megegyezik a ferromágneses anyagok hiszterézis-elméletéből ismert doménfal-mozgós egyenletével; és igy az /5/ és /6/ egyenletek, amelyek a /3/ következményei, analógiába állithatók az emlitett doménfal-mozgás egyenletének megfelelő alakjaival. Az /5/ egyenletben fellépő $K(I-I_C) \triangle x$ tag szerepét a doménfal-mozgás esetében a mágneset tér energiája játssza, amely a következő alaku: $2J_S H \triangle x$, ahol J, a spontán mágneses intenzitás. A H térerősségnek a mi esetünkben a $(T-T_c)$ hőmérséklet különbség felel meg, tehát a $T = T_c$ hőmérséklet és a H=0 térerősség analóg esetek.





görbéjét, amelynek felvétele a következő módon történt: A minta hőmérsékletét a T_C körül csökkenő amplitudóval oszcilláltattuk és minden egyes hőmérséklet maximum, ill. minimum mellett mértük a $\frac{\Delta t}{t_0}$ relativ dilatáció értékét. A 8. ábrán látható, 200 hogy a "demagnetizációs" görbén a T_C környékén van egy kevésbé meredek szakaszával analog. Az ábrán a hőmérsékleti hiszterézishurkot is feltüntettük.

A 9. ábra a ferromágneses hiszterézis és a FeRh A-F átalakulásának hőmérsékleti hiszterézise között fennálló analógia további bizonyitéka, mivel itt a reverzibilis permeabilitással analóg par-

Ez egybeesik azzal az elképzeléssel, hogy a [=]_C hőmérsékleten egyensulyi esetben /nem metastabil állapotban!/ a ferromágneses és antiferromágneses fázisok azonos mennyiségben vannak jelen ugyanugy, mint ahogy a ferromágneses anyagban demagnetizált állapotban /egyetlen könnyü mágnesezési irány esetében/ a pozitiv, ill. a negativ irányitottságu domenek mennyisége azonos.

Ezt az állapotot azonban csak demagnetizálás után lehet elérni, ami a FeRh A-F átalakulása szempontjából azt jelenti, hogy a T_C körül ugy kell változtatni a hőmérsékletet, mint ahogy a váltakozó mágneses térrel történő demagnetizálás esetében a H=0 körül változtatjuk a mágneses teret. A 8. ábrán bemutatjuk a FeRh un. termikus "demagnetizálási"







ciális hiszterézis hurkokat ábrázoltuk, amelyeket ugy vettünk fel, hogy

a felfütési görbéről kiindulva a hőmérsékletet először csökkentettük néhány fokkal, majd ismét, fokozatosan visszaállitottuk az eredeti értéket. A lehütési égról indulva viszont először növeltük a hőmérsékletet és visszafelé csökkentettük a kiindulási hőmérsékletig. Mint az ábráról látható, mind két esetben pontosan visszakaptuk az eredeti értéket, /az eltérés a mérési hibán belül volt: $< \pm 4\mu$ /.

E reverzibilis hiszterézis hurkok érthetővé válnak a 6. ábra segitségével. Ha ugyanis az anyag a felfütési ágon van, ez megfelel a 6. ábrán az AB szakasznak, ha pedig a lehütési ágon van, ez megfelel a DE vagy az FG szakasznak. Tegyük fel, hogy a hütési ágon van az ötvözet és egy kiválasztott határréteg az adott T, kezdő hőmérsékleten valahol az E és F pontok között foglal helyet / K pont/. Ebben az esetben a reverzibilis permeabilitás analógiáját a hőmérséklet növelésével kaphatjuk meg. A hőmérséklet emelkedésekor a határréteg görbeszakasz mentén. Az eltolódás reverzibilis eeltolódik az EOA gészen az A pontig, ha azonban az A pontnak megfelelő hőmérsékletet tullépjük, akkor az AB szakaszon irreverzibilis faleltolódás játszódik le. Természetesen ez a körülmény nem befolyásolja azt a tényt, hogy ha visszaállitjuk az eredeti T_k hőmérsékletet, akkor a határréteg visszajut az eredeti K pontba. Ennek egyedüli feltétele az, hogy a T, kezdő hőmérséklet alá ne csökkenjen a próbatest hőmérséklete az adott mérés alatt. Ilyen módon érthetővé válik, hogy a reverzibilis hiszterézis-hurkok miért hurok formában jelentkeznek és nem önmagukba visszatérő görbék. Ez azt is jelenti továbbá, hogy a reverzibilis permeabilitás analogonját ugy kapjuk meg, hogy vagy nagyon kicsi hőmérséklet különbséget alkalmazunk, vagy pedig a reverzibilis hurok kezdő ágának érintőjét vesezük.

A huzófeszültség és a mágneses tér hatása az A-F átalakulásra

de Bergevin és Muldawer [1] mérési adatai szerint a ferromágneses állapothoz nagyobb egyensulyi rácsállandó tartozik, mint az antiferromágneses állapothoz. Ez azt jelenti, hogy a huzófeszültség hatására a ferromágneses fázis kedvezőbb helyzetbe kerül és igy az A-F átalakulás hőmérséklete alacsonyabb lesz. A 10. ábrán bemutatjuk az A-F átalakulás hőmérsékletének csökkenését az alkalmazott G huzófeszültség hatására. Az A-F átalakulást a mágneses intenzitás mérésével követtük.

Látható, hogy a fázisátalakulás hőmérséklete a G = 1160 kp/cm² huzófeszültség hatására 3 C⁰-kal csökken. Ugyanekkora változást tapasztaltunk, amikor a mágneses intenzitás mérését különböző mágneses tér al-



10. ábra Az A-F átalakulási hőmérséklet csökkenése G=1160 kp/cm huzófeszültség hatására 11 50 25-150 Toc 50 100 11. ábra



kalmazása mellett végeztük, Ku-18nböző mágneses terek alkalmazását az indokolta, hogy a mágneses tér jelenléte szintén kedvez a ferromágneses állapotnak és esetleg nem egyenlő mértékben járul hozzá az átalakulási hőmérséklet eltolódásához. Mint a 11. ábrán látható, az alkalmazott legnagyobb térerősség H =1680 Oe sem befolyásolta az átalakulási



12. ábra

Az A-F átalakulás hőmérsékletének csökkenése H = 5923 Oe térerősség hatására felfütéskor és lehütéskor. $\triangle H = 0$ Oe. 0H= 5923 0e

A FeRh mágneses intenzitásának hőmérsékletfüggése különböző mágneses tereknél. x = 1120 0e, 0 = 1400 00. △ =1680 00

pontot lényegesen, viszont elegendő volt arra, hogy a mágneses telitettséget minden hőmérsékleten jól megközelitsük.

Mint már emlitettük, a mágneses tér jelenléte kedvez a ferromágneses fázisnak, mivel a pozitiv kicserélődési integrálhoz hasonlóan a spinmágneses nyomatékok párhuzamositását segiti elő. Éppen ezért várható, hogy a mágneses tér jelenléte az A-F átalakulás hőmérsékletét csökkenti. A 12. ábrán bemutatjuk az átalakulási hőmérséklet csökkenését felfütés, 111. lehütés alkalmával. Az alkalmazott térerősség H = 5923 Oe volt. Az átalakulás indikálására jelen esetben a hosszváltozást használtuk fel.

Az ábráról látható, hogy a felfütéskor lényegesen nagyobb eltolódás /5,5° C/ mutatkozott, mint lehütéskor /2,5° C/. Ezenkivül azt tapasztaltuk, hogy a mágneses tér kikapcsolásakor a felfütési görbén nem állt vissza az eredeti állapot, viszont a lehütési ágon visszaállt. Ez szintén érthető a 7. ábra alapján, ugyanis a mágneses tér bekapcsolása equivalens a hőmérséklet növelésével. A felfütési ágon a mágneses tér bekapcsolása olyan irreverzibilis faleltolódásokat is létrehoz, amelyek nem állnak vissza a tér kikapcsolása után. A lehütési ágon viszont csak reverzibilis faleltolódások játszódnak le, vagy pedig olyan irreverzibilis eltolódások mennek végbe, amelyek a tér kikapcsolása után visszaállnak, hasonlóan a reverzibilis permeabilitás analógiájánál tárgyalt esetekhez.

A 13. ábrán bemutatjuk a mágneses tér hatására bekövetkezett dilatációt a felfütési és a lehütési ágon. Látható, hogy a felfütési ágon igen nagy "remanencia" lépett fel, mig a lehütési ágon reverzibilis hiszterézishurkot kaptunk.



13/a. ábra

13/b. ábra

Dilatáció a mágneses tér függvényében, a felfütési /a/ és lehütési ágon /b/

Összegezve az eddig elmondottakat, a feltett kérdésekre a következő válaszokat adhatjuk:

1/ Az A-F átalakulás folyamán mutatkozó rácsparaméter ugrás felfogható egy nagymértékü izotróp spontán magnetostrikciónak, amely minden bizonnyal azzal van összefüggésben, hogy a kötési energia erősen függ a spinorientációtól. 2/ Az A-F átalakulás hőmérsékleti hiszterézise és a közönséges ferromágneses hiszterézis között kimutatott analógia bizonyitja, hogy az előbbi, strukturális eredetű hiszterézis.

3/ A hőmérsékleti hiszterézis magyarázata feltételezi, hogy az antiferromágneses és ferromágneses fázisok az átalakulási hőmérséklet tartományában koegzisztálnak közbülső paramágneses fázis fellépése nélkül. Ezt a közvetett bizonyitékot megerősitette Krén és Szabó [6] neutron-diffrakciós mérése, amellyel közvetlenül kimutatták a két fázis koegzisztenciáját az átalakulás hőmérsékletének tartományában.

Végül köszönetet mondok Pál Lénárd elvtársnak, az igazgató első helyettesének, munkámban nyujtott segitségéért.

Irodalom

- [1] de Bergevin F., Muldawer L.: C.r. 252, 1347 /1961/
- [2] Kowel J.S., Hartelius C.C.: J.Appl. Phys. 33, 1343 /1962/
- [3] de Bergevin F., Muldawer L.: Bull.Am.Phys.Soc. 6, 159 /1961/
- [4] Bertaut F. et al.: J.Appl.Phys. 33, 1123 /1962/
- [5] Fallot M., Hocart R.: Rev.Sci. 77, 498 /1939/
- [6] Krén E., Paróczy Gy., Szabó P.: KFKI Közl. 12, 17 /1964/
- [7] Lomar W.M., Cottrell A.H.: Phil.Mag.Ser.7. 46, 711 /1955/
- [8] Rudman P.S.: Acta Metallurgica 10, 195 /1962/
- [9] Wright P., Goodchild J.C.: Proc. Phys. Soc. 79, 196 /1962/

Érkezett: 1963. nov. 29. KFKI Közl. 12. évf. 1.szám, 1964.
MAGYAR FIZIKAI FOLYÓIRAT XIII/1. 1965.

A SZILÁRDTESTEK VEZETÉSI TULAJDONSÁGAIRÓL*

FOGARASSY BÁLINT

KFKI, Budapest

A szilárdtestek vezetési tulajdonságainak elméletét tárgyaljuk a Boltzmann-féle transzportegyenlet alapján. A Boltzmann-egyenlet megalapozása céljából először foglalkozunk a periodikus potenciáltérben mozgó elektron dinamikai tulajdonságaival. Ezután igen általános feltételek mellett előállítjuk a transzportegyenlet megoldását sorfejtés alakjában, ahol a sorfejtés a külső perturbációk szerint (elektromos tér, hőmérsékleti gradiens, mágneses tér) történt. Az általános megoldást alkalmazzuk elsőrendű, majd a mágneses tér szerint tetszésszerinti rendű közelítésben és ennek alapján tárgyaljuk a termoelektromos, galvanomágneses, termomágneses és galvano-termomágneses effektusokat. Befejezésül a relaxációs idő közelítés érvényességi tartományát vizsgáljuk meg.

Bevezetés

Szilárdtestek vezetési jelenségeinek elméletével hosszú idő óta foglalkoznak a fizikusok. Drude már 1900-ban olyan magyarázatot adott [1], amely komoly eredményeket ért el az akkori kísérleti eredmények értelmezése területén. Feltételezte, hogy a szilárdtesten belül szabad elektronok mozognak, amelyek külső tér bekarcsolása esetén hőmozgásukon túlmenően többlet sebességre tesznek szert és így a makroszkopikus áramokat értelmezni lehet. Nagy érdeme volt ennek a tárgyalásnak, hogy az elektromos és hővezetés kapcsolatát leíró tapasztalati Wiedemann – Franz törvényt [2] elméletileg megalapozta.

Röviddel az első próbálkozások után Lorentz már statisztikus mechanikai meggondolásokat alkalmaz [3]. Az elektronok fázistérbeli eloszlását a Boltzmann-egyenlet alapján határozza meg úgy, hogy kezdetben Boltzmann-eloszlást tételez fel. Meglepő fordulat, hogy ez az elmélet azokat a jelenségeket sem tudja helyesen értelmezni, amelyeket Drude primitívebb elmélete tudott, sőt további probléma merül fel, amely szerint az elektronok anomálisan nagy fajhővel kellene hogy rendelkezzenek, amelyet pedig semmiféle tapasztalati tény nem igazol.

Hosszú ideig a felmerült problémák megoldatlanok maradtak és csak a természet kvantumosszerkezetének felfedezése vitte előbbre az elméletet. Az elektronok a Pauli-elvnek alávetett részecskék és így kezdeti állapotukat nem a Boltzmann-, hanem a Fermi-Dirac-eloszlással kell leírni. Sommerfeld az előbbi, Loretz által kidolgozott elméleten csak ezt a kis változtatást tette [4] és eredményként a tapasztalattal meglepően jó egyezésre jutott. A Lorentz-elmélettel szemben történt nagy változás könnyen érthető, ha figyelembe vesszik, hogy a Pauli-elv miatt jelen esetben az elektronoknak csak egy kis része gerjeszthető termikusan – hiszen az alacsonyabb energiájú elektronokhoz közeli magasabb energianívók szintén be vannak töltve elektronokkal –, így a vezetési folyamatban is csak az elektronoknak egy kis része, a közel Fermi-energiával rendelkező elektronok vesznek részt. Ez a meggondolás a modernebb elméletek keretei között sem módosult és ez adja a magyarázatát annak, hogy a fizikusok igyekeznek a szilárdtestek Fermi-energiáját, illetve Fermifelületét meghatározni.

A kvantummechanika fejlődésével együtt nagy lépésekben haladt előre a vezetési folyamatok elmélete is. A szabad elektron képről áttérnek a valóságos helyzetnek megfelelő periodikus potenciáltérben mozgó elektron tárgyalására a kvantummechanika módszereivel. Itt az alapvető dolgozatok helyett *Wilson* könyvére utalunk [5]. Az elmélet ezen a szinten most már alkalmas lett volna a természet többé-kevésbé hű leírására, de a feladatok végleges megoldása egyre-másra matematikai nehézségekbe ütközött. Ezen a problémán mind a mai napig nem lehetett teljes mérték!. n

* Érkezett 1964. júl. 10.

kielégítő módon segíteni. A vezetési jelenségek elméletére éppúgy, mint a szilárdtestfizika egyéb területeire jellemző a különböző közelítő módszerek tömeges alkalmazása és sok esetben nincs tisztázva ezeknek a módszereknek az érvényességi tartománya. Jelen dolgozat feladata is – mint látni fogjuk – ilyen jellegű kérdések tisztázása lesz.

Bár a történeti áttekintéssel kapcsolatban teljességre közel sem törekszünk, meg kell még említeni *Kubo* módszerét [6], aki további absztrakcióval az áramsűrűséghez rendelt operátor várható értékét számolja a térelméletben szokásos módszerekkel. Eljárásának nagy előnye az eddigiekkel szemben, hogy az egy-elektron közelítéstől meg lehet szabadulni, ami elvileg igen nagy előrehaladás, de a praktikus számításokban természetesen újabb problémákat vet fel. Ezek a matematikai nehézségek teszik indokolttá az egy-elektron közelítésben végzett számításokat mind a maj napig.

E rövid történeti áttekintés után vizsgáljuk meg a további tárgyalásunk alapját képező Boltzmann-féle transzport-egyenlet alakját, származtatásával kapcsolatos problémákat és érvényességi tartományát. A szilárdtest vezetési elektronjainak kvantummechanikai leírását a Bloch-függvények adják. Ezek az állapotfüggvények egy sávindextől eltekintve az \bar{r} helyvektor és \bar{k} hullámszámvektor függvényei, így az elektront reprezentáló pont most nem a klasszikus fázistérben, hanem az (\bar{r}, \bar{k}) hatdimenziós térben mozog. Legyen $f(\bar{r}, \bar{k})$ a betöltési valószínűség, vagy a továbbiakban röviden eloszlásfüggvény, amely egy normálási faktortól eltekintve az (\bar{r}, \bar{k}) pont egységnyi környezetében tartózkodó elektronok száma. Ennek a függvénynek a meghatározása a vezetési jelenségek elméletének fő feladata, mert ennek ismeretében az áramok már integrálással előállíthatók. A Ljouville-tétel következményeként az $f(\bar{r}, \bar{k})$ függvény teljes időbeli megváltozása zérus, azaz

$$\frac{\delta f}{\delta t} = \left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{\text{folyt.}} - \left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{\text{ütk.}} = 0, \tag{1.1}$$

ahol az első tag az elektronok folytonos mozgásától eredő változást írja le:

$$\left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{\text{folyt.}} = \frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \overline{r}}\dot{\overline{r}} + \frac{\partial f}{\partial \overline{k}}\dot{\overline{k}},\tag{1.2}$$

és a második tag az ütközések következménye, amelyben a negatív előjel konvenció kérdése. Ennek értékét is felírhatjuk, ha bevezetjük a $W(\bar{k}, \bar{k'})$ átmeneti valószínűséget, amely azt jelenti, hogy az időegység alatt milyen valószínűséggel jut az elektron a teljesen betöltött \bar{k} állapotból a betöltetlen $\bar{k'}$ állapotba ütközések következtében. Ennek segítségével a \bar{k} állapotból kiszórt és a \bar{k} állapotba szóródó elektronok száma

$$-\left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{\text{iitk.}} = \sum_{\overline{k}'} \left\{ W(\overline{k}, \overline{k}') f(\overline{k}, \overline{r}) [1 - f(\overline{k}', \overline{r})] - W(\overline{k}', \overline{k}) f(\overline{k}', \overline{r}) [1 - f(\overline{k}, \overline{r})] \right\}.$$
(1.3)

Az összegezést az egy Brillouin-zónába eső lehetséges \overline{k}' állapotokra kell kiterjeszteni. Ezek viszont nagyon sűrűn helyezkednek el, így \overline{k}' -t folytonos változónak tekinthetjük és az összegezést integrálással helyettesíthetjük figyelembe véve, hogy az egységnyi \overline{k} -térben $V/8\pi^3$ számú lehetséges \overline{k}' állapot van. Ekkor (1.3) így írható

$$-\left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{\text{utk.}} = \frac{V}{8\pi^3} \int \{W(\overline{k}, \overline{k}')f[1-f'] - W(\overline{k}', \overline{k})f'[1-f]\} d^3\overline{k}'.$$
(1.4)

Stacioner problémák vizsgálatára szorítkozva az (1.2) és (1.4) egyenleteket az (1.1) kifejezésbe helyettesítve nyerjük a további vizsgálataink alapjául szolgáló Boltzmann-féle transzport-egyenletet:

$$\frac{\partial f}{\partial \overline{r}} \dot{\overline{r}} + \frac{\partial f}{\partial \overline{k}} \dot{\overline{k}} = \frac{V}{8\pi^3} \int \{W(\overline{k}', \overline{k})f'[1-f] - W(\overline{k}, \overline{k}')f[1-f']\} d^3\overline{k}'.$$
(1.5)

Itt és már az előző képletben is V a kristály térfogatát jelenti és az $f(\vec{r}, \vec{k})$ függvény mellől a rövidség kedvéért elhagytuk az argumentumot, illetve f'-vel jelöltük, ha a függvény a $\vec{k'}$ -től függ. Az integrálok mind most, mind a továbbiakban határozott integrálokat jelentenek, amelyek a \vec{k} -térben

az első Brillouin-zónára, a konfigurációs-térben -- ha ilyen van jelölve -- a kristály térfogatára terjednek ki. Így például

$$\frac{1}{4\pi^3} \iint f(\overline{k}, \overline{r}) \, d^3 \overline{r} d^3 \overline{k} = N, \tag{1.6}$$

ahol N az összes vezetési elektronok száma a kristályban. Egyensúlyi állapotban, azaz külső perturbációtól mentes esetben az eloszlásfüggvény természetesen a Fermi-Dirac által adott függvénybe megy át:

$$f_0(\overline{r}, \overline{k}) = \frac{1}{\exp\left\{\frac{E(\overline{k}) - \zeta(\overline{r})}{kT(\overline{r})}\right\} + 1},$$
(1.7)

ahol E(k) a kristályra jellemző energia-hullámszámvektor kapcsolat, $\zeta(r)$ a Fermi-nívó, k a Boltzmann-állandó és $T(\bar{r})$ az abszolút hőmérséklet.

Meg kell jegyeznünk, hogy Boltzmann a róla elnevezett egyenletet tulajdonképpen gázmolekulákra vonatkozóan vezette le még abban az időben, amikor a szilárdtestek vezetési tulaidonságai nem álltak az érdeklődés középpontjában [7]. A szilárdtestekre vonatkozó Boltzmann-egyenlet általunk bemutatott előállítása a kézikönyvekben szokásos gondolatmenetet követte, de valójában csak formális levezetésnek tekinthető. A korrekt eljárás a következő lett volna [8]: Az N részecskéből álló rendszer valószínűség-sűrűség-függvényét a teljes fázistérben értelmezi a statisztikus mechanika. Ez a függvény 6N koordinátától függ és annak a valószínűségét jelenti, hogy a teljes fázistér egy pontja körüli egységnyi térfogatban található a rendszer. Meghatározására a Liouville-egyenlet szolgál. Ha ezt a lineáris egyenletet megfelelő 6R koordináta szerint integráljuk, akkor az ún. csonkított-sűrűség-függvény meghatározására kapunk egyenletet, amely természetesen már kevesebb információt tartalmaz a rendszerről, hiszen R részecskére átlagoltunk. Sajnálatos módon a csonkítottsűrűség-függvény meghatározására szolgáló egyenlet eggyel kevesebb rendben csonkított függvényt is tartalmaz, amelynek meghatározására vagy egy újabb egyenletet kell felírni, – de akkor ismét hasonló probléma lép fel - vagy fizikaj szempontból többé-kevésbé indokolható feltétellel kell élni. Így például, ha a részecskék között csak gyenge kölcsönhatás működik, akkor kicsi a korreláció és szokásos a "molekula káosz" feltételezés, amely szerint a több-részecske sűrűségfüggvény szorzat alakban irható fel, ahol az egyes tényezők egy-egy részecske fázisterében vannak értelmezve. Ilyen közelítést alkalmazva a Liouville-egyenletet (N-1)-szer integrálya, azaz egyrészecske közelítésben nyerjük a Boltzmann-egyenletet.

A most szavakban elmondott eljárás kvantummechanikai keretek között is alkalmazható, amikor is a valószínűség-sűrűség-függvény szerepét a sűrűség-mátrix, a "molekula káosz" feltételezés szerepét a "rendezetlen, vagy független fázisok" feltételezése veszi át. Söt az utóbbi feltételezésről *Van Hove* perturbációszámításos módszert alkalmazva kimutatta, hogy elhagyható [9]. A Boltzmann-egyenlet levezetéséről mondottakat ki kell még egészíteni azzal, hogy ezeket az általános természetű meggondolásokat kimondottan periodikus potenciáltérben mozgó részecskék esetére nem alkalmazták, így például célszerű lenne esetleg a kvantummechanikai számításokat megismételni és a mátrixelemeket a Bloch-függvények mint bázis segítségével számítani.

Bár meggondolásaink alapját a Boltzmann-féle transzport-egyenlet képezi, a levezetés részleteibe nem mentünk bele, mert meg vagyunk győződve, hogy a formális levezetéssel azonos eredményre jutottunk volna és csak az érvényességi tartomány pontos körülhatárolását biztosította volna egy gondos kvantum-statisztikus mechanikai meggondolás. Mindenesetre az egyenlet érvényességét a következő feltételek korlátozzák, amelyek egy része közvetlenül az egyenlet felírásából látható, más részét a további számítások során fogjuk felhasználni:

1. Egy-elektron közelítésben dolgozunk.

2. Egy-sáv vezetést veszünk csak figyelembe és a sáv-sáv átmeneteket elhanyagoljuk.

3. Csak olyan kölcsönhatásokat veszünk figyelembe, amelyekről feltételezzük, hogy a fononspektrumot nem befolyásolják, azaz elegendő egy Boltzmann-egyenletet felírni. A szórások közötti interferencia jelenségeket elhanvagoljuk.

4. Feltételezzük, hogy a $W(\overline{k}, k')$ átmeneti valószínűség létezik és független a külső perturbációktól. Más szóval, feltételezzük, hogy a külső perturbáció nem keveri lényegesen össze és nem változtatja meg az eredeti állapot eneriganívóit, csupán átmeneteket hoz létre azok között.

5. Csak stacioner problémával foglalkozunk, azaz az eloszlásfüggvény explicite nem függ az időtől.

4 Fizikai Folyóirat XIII/I

6. Feltételezzük, hogy a külső perturbáló terek, azaz az \overline{E} elektromos-, \overline{H} mágneses tér- és $\partial T/\partial \overline{r}$ hőmérsékletgradiens állandók és az eloszlásfüggvény ezek szerint történő sorfejtése konvergens.

7. A vizsgálat alá vett szilárdtestet homogénnek tekintjük, ami annyit jelent, hogy az eloszlásfüggyény az \overline{r} helykoordinátától csak a T hőmérsékleten keresztül függ.

Láttuk eddig, hogy a vizsgálataink alapját a Boltzmann-féle transzport-egyenlet fogja képezni a felsorolt feltételek szemelőtt tartásával. Röviden vázolni szeretnénk még, hogy a vizsgálatokat milyen irányban végeztük. Összefoglalóan két gondolatkörről beszélhetünk, amelyeket röviden

két betű jellemez: \vec{k} és τ , azaz a hullmászámvektor időderiváltja és a relaxációs idő. Ezek közül az első tulajdonképpen még a Boltzmann-egyenlet megalapozásához tartozik, a második egy komplexebb problémakört jellemez, amely magában foglalja a Boltzmann-egyenlet sorfejtéssel történő megoldását, majd ennek alapján a relaxációs idő közelítés érvényességi tartományának meghatározását.

Az eloszlásfüggvény \bar{r} és \bar{k} független változóiról azt mondtuk, hogy azok a periodikus potenciáltérben mozgó elektron (Bloch-elektron) kvantummechanikai jellemzésére szükséges mennyiségek. Ennek a kijelentésnek csak perturbációmentes esetben van értelme, hiszen külső perturbáció bekapcsolása esetén a Bloch-függvények nem felelnek meg a rendszer sajátállapotainak. Ha tehát vezetési jelenségeket akarunk tárgyalni, \bar{r} és \bar{k} jelentését ebben az esetben is meg kell mondani. A Boltzmann-egyenletben szerepelnek továbbá az \bar{r} és \bar{k} koordináták időderiváltjai is, amelyeknek meghatározása céljából az elektron dinamikai tulajdonságaival kell foglalkoznunk. Ezzel a problémával már sokan foglalkoztak az irodalomban és a végeredmények teljes egyezésben vannak egymással, de mind a levezetések módszere, mind az érvényességi határ tisztázása erősen kifogásolható.

Lénycgében három utat lehet követni s mindháromnak vannak képviselőj az irodalomban. A legmodernebb és talán legkorrektebb eljárás [10] a periodikus potenciáltérben és külső perturbáló térben mozgó elektron sajátállapotait igyekszik meghatározni. Ebből a célból egy elfektív Hamilton-operátort konstruálnak, amelyről megmutatják, hogy a saját-függvényekre való hatása az redeti Hamilton-operátoréval egyezik meg, így sajátérték probléma szempontjából ezek egymással egyenértékűek. Ez a mértékinvariáns, de rendkívül bonyolult tárgyalás esetünkben nem célravezető, mert nem ad lehetőséget a Bloch-elektront jellemző \vec{r} és \vec{k} koordináták valamilyen általánosítására. A második és harmadik út közös vonása, hogy mindkettő az időtől függő Schrödinger-egyenlet hullámcsomag alakú megoldását keresi. Míg a szerzők egyrésze a hullámcsomagot a konfigurációs térben [11], a másik része a hullámszámvektor terében [12] építi fel. Ezekre a levezetésekre jellemző, hogy egyrészt a kvantummechanikai módszerek sok esetben klasszikus meggondolásokkal keverednek, másrészt a mágneses térerősség négyzetét tartalmazó tagot általában elhagyják és ebből következően a kapott eredmény érvényességi határát erősen korlátozó kijelentéseket tesznek. Nem kívánjuk itt részletes elemzés alá venni az egyes szerzők munkáit, inkább a 2. fejezetben megpróbálunk egy konzekvens kvantummechanikai leírást adni, amely egyben a mágneses térerősség négyzetét sem hanyagolja el. Egyetlen közleményt mégis szeretnénk kiemelni, egyrészt azért, mert gondolatmenete nagyon hasonlít az általunk követetthez, másrészt mert jellemző a fent mondottakra. Jones összefoglaló munkájában [13] szintén foglalkozik a szóban forgó problémával és Bloch-függvényekből összeállított hullámcsomag sebességét és gyorsulását vizsgálja. A Hamilton-operátor hatását egy effektív Hamilton-operátorral helyettesíti, azonban nincs megmutatva, hogy Bloch-függvények alkalmazása esetén ezek valóban egyenértékűek-e. Jones a számítások során korrespondencia meggondolásokat is alkalmaz, ami levezetésének félklasszikus jelleget ad. Az érvényességi tartomány becslése során arra a megállapításra jut, hogy a ciklotron frekvencia és a relaxációs idő szorzatának egynél jóval kisebbnek kell lennic, ami arra engedne következtetni, hogy a ciklotronrezonenciás mérések kiértékelésére az általa kapott eredmény nem alkalmazható, ugyanakkor a gyakorlatban mindenhol ezzel az eredménnyel számolnak. Látni fogjuk, hogy Jones gondolatmenetét követve, de konzekvens kvantummechanikai módszerrel számolva az említett nehézségek eltűnnek.

A relaxációs idővel kapcsolatos problémák már hosszabb meggondolásokat igényelnek. Nyilvánvaló, hogy egy közelítés jogosságát legkényelmesebben úgy lehet eldönteni, ha azt össze lehet hasonlítani az exakt eredménnyel. Ilyen meggondolások alapján a 3. fejezetben megpróbáltuk a Boltzmann-egyenlet megoldását a külső perturbációk, azaz E, $\partial T/\partial \bar{r}$ és H szerint haladó sorfejtés alakjában előállítani és próbálkozásunk sikerrel járt, feltételezve, hogy a kapott sorfejtés konvergens, amit nem vizsgáltunk meg.

A bevezetés most következő részében át kellene tekinteni az irodalomban fellelhető megoldási módszereket, de ezek az elsősorban matematikai jellegű, vagy "ad hoc" fizikai meggondolások egy

önálló nagy összefoglaló munka terjedelmét ölelnék fel, így inkább utalunk Dresden kiváló dolgozatára [14], aki ezt a munkát már elvégezte. Az egyes szerzők eredményeire, amelyeket fel akarunk használni, vagy amelyek összehasonlítási alapul szolgálnak, természetesen külön hivatkozni fogunk.

A 4. fejezetben az általános eredményeket alkalmazzuk lineáris közelítésben, azaz csak az elektromos térerősségben és hőmérsékletgradiensben elsőrendű tagokat tartjuk meg a sorfejtésből. Eredményeink az irodalomban található összefüggések általánosításainak tekinthetők. Ebben a fejezetben tekintjük át a termoelektromos effektusokat is, ahol a jellemző mennyiségeket tömör, tenzori összefüggések formájában nyerjük.

Az 5. fejezetben tovább lépünk a közelítésben és bár E és $\partial T/\partial r$ -ben továbbra is csak elsőrendű tagokat tartunk meg, a mágneses tér hatását teljes mértékben figyelembe fogjuk venni. Az ebben a fejezetben nyert összefüggések képezik a galvanomágneses, termomágneses és galvano-termomágneses jelenségek tárgyalásának alapját. Az előző fejezethez hasonlóan a tárgyalás itt is teljesen általános és bármilyen szimmetriával rendelkező kristály esetére alkalmazható.

A 6. fejezetben az általános megoldást szem előtt tartva megvizsgáljuk a relaxációs idő közelítés érvényességi tartományának határait. Így feleletet tudunk majd adni arra, hogy az (1.5) alakú Boltzmann-egyenlet jobb oldalán álló ütközési integrál mikor helyettesíthető a

$$\left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{\rm titk.} = -\frac{f - f_0}{\tau} \tag{1.8}$$

kifejezéssel, azaz mikor vezethető be a τ relaxációs idő. Megvizsgáljuk, hogy ennek a helyettesítésnek a lehetősége a kristály speciális tulajdonságaival, vagy azzal van kapcsolatban, hogy a sorfejtésből bizonyos tagokat elhanyagolunk. Az (1.8) összefüggés által meghatározott relaxációs időnél általánosabb relaxációs idő fogalom bevezetésére is van lehetőség, mint arra rá fogunk mutatní, illetve néhány, az irodalomból ismert módszert összehasonlítunk az általunk alkalmazottal. Végül megvizsgáljuk, hogyan egyszerűsödnek a termoelektromos, galvanomágneses, termomágnese ses és galvano-termomágneses jelenségekre jellemző mennyiségek, ha relaxációs idő bevezetésére van lehetőség. Így többé-kevésbé az irodalomból ismert eredményeket kapjuk vissza, de ugyanakkor pontosan ismerjük ezek érvényességi tartományát.

2. A vezetési elektronok dinamikája

Az (1.5) alatt felírt Boltzmann-egyenlet bal oldalán szerepel a helyvektor és hullámszámvektor időderiváltja, amelyeknek meghatározása és értelmezése lesz e fejezet feladata. Értelmezésre azért van szükség, mert külső perturbáció bekapcsolása után a Bloch-függvények már nem írnak le sajátállapotot, így a Blochfüggvény független változói nem szerepelhetnek az eloszlásfüggvény argumentumában. Más szóval az r és \overline{k} változók a hely- és hullámszámvektortól eltérő jelentéssel rendelkeznek.

A levezetés gondolatmenete a következő lesz. A periodikus potenciáltérben és külső perturbáció hatása alatt mozgó elektron H Hamilton operátorával a ψ állapotfüggvény időbeli változását leíró

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \tag{2.1}$$

Schrödinger-egyenlet megoldását a következő alakban keressük

$$\psi = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}(t) \psi_{\vec{k}}, \qquad (2.2)$$

ahol a $\psi_{\vec{k}}$ függvények Bloch-függvények és feltételezzük, hogy az elektron állapotának leírásához elég egyetlen sávból válogatni a Bloch-függvényeket, azaz a sáv-sáv

átmeneteket elhanyagolhatjuk. A (2.2) megoldás valóban egy hullámcsomagot ír le mind az \overline{r} , mind a \overline{k} vektorok terében. E hullámcsomagok középpontját, azaz \overline{r} várható értékét és \overline{k} átlagértékét \overline{r}_0 és \overline{k}_0 -val jelöljük. Az eloszlásfüggvény argumentumában ezeknek az átlagértékeknek kell szerepelni és ennek megfelelően az (1.5) alatti Boltzmann-egyenlet bal oldalán \overline{r}_0 és \overline{k}_0 időderiváltja áll. Megjegyezzük itt, hogy az "0" alsó indexet ebben a fejezetben következetesen kiírjuk, de a többi fejezetben elhagyjuk tudomásul véve, hogy mindig a fenti értelembe vett átlagértékekkel számolunk. A (2.2) alatti sorfejtésben szereplő $c_{\overline{k}}$ együtthatókat konkréten nem fogjuk meghatározni, de feltételezzük, hogy ezek abszolútérték négyzete \overline{k} függvényében viszonylag éles maximummal rendelkezik a \overline{k}_0 helyen és így bizonyos várhatóértékeket kényelmesen ki tudunk számolni. Az elektron sebességéhez és gyorsulásához rendelhető operátorokat megkapjuk, ha az időderiváltakat a kvantummechanikai előírásoknak megfelelően kommutátorokkal fejezzük ki:

$$\bar{v} = \dot{\bar{r}} = \frac{\partial \bar{r}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [H, \bar{r}], \qquad (2.3)$$

$$\bar{a} = \dot{\bar{v}} = \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [H, \bar{v}].$$
(2.4)

Ezeknek az operátoroknak a várhatóértéke az elektron fizikailag mérhető tulajdonsága és kétféle módon számíthatók:

$$\langle \bar{v} \rangle = (\psi, \bar{v}\psi) = \frac{d\langle \bar{r} \rangle}{dt} = \dot{\bar{r}}_0; \quad \bar{r}_0 = (\psi, \bar{r}\psi),$$
 (2.5)

$$\langle \bar{a} \rangle = (\psi, \bar{a}\psi) = \frac{d\langle \bar{v} \rangle}{dt}.$$
 (2.6)

A kétféle számítás eredményeinek összehasonlítása alapján fogunk következtetni az (1.5) alatti Boltzmann-egyenletben szereplő időderiváltak értékére.

Ezek után írjuk fel a Hamilton-operátort, periodikus potenciálteret és külső perturbációkat is figyelembe véve [15]:

$$H = H_0 + H_1, (2.7)$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \overline{\nabla}^2 + V(\overline{r}), \qquad (2.8)$$

$$H_1 = \frac{i\hbar e}{mc} \overline{A}\overline{\nabla} + \frac{i\hbar e}{2mc} \operatorname{div} \overline{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \overline{A}^2 + eU, \qquad (2.9)$$

ahol $V(\bar{r})$ a periodikus teret jellemző potenciál, $U(\bar{r}, t)$ és $A(\bar{r}, t)$ a külső elektromágneses perturbációra jellemző skalár- és vektorpotenciál, továbbă az állandókat a szokásos módon jelöltük. A Boltzmann-egyenlettel kapcsolatos meggondolásaink kizárólag térben és időben állandó elektromos és mágneses terek esetére fognak vonatkozni, jelen fejezetben azonban még megengedjük, hogy a terek időben vál-

tozzanak. Ilyen feltételek mellett a vektor-, illetve skalárpotenciál a következő lehet:

$$\overline{A}(\overline{r},t) = \frac{1}{2}\overline{H}(t) \times (\overline{r} - \overline{l}(t)), \qquad (2.10)$$

$$U(\bar{r},t) = -\left\{ \overline{E}_{h}(t) - \frac{1}{2c} \frac{\partial}{\partial t} [\overline{H}(t) \times \overline{l}(t)] \right\} \cdot \overline{r}, \qquad (2.11)$$

ahol $\overline{l(t)}$ egyelőre határozatlan, térben homogén vektor és \overline{E}_h -val az elektromos térnek a térben homogén komponensét jelöltük, ugyanis a mágneses térnek az időbeli változása az elektromos térhez inhomogén járulékot is ad. Az elektrodinamikából ismert összefüggések alapján valóban

 $\overline{H} = \operatorname{rot} \overline{A} = \overline{H}(t), \qquad (2.12)$

$$\overline{E} = -\operatorname{grad} U - \frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t} = \overline{E}_h(t) - \frac{1}{2c} \frac{\partial H}{\partial t} \times \overline{r}.$$
(2.13)

Mielőtt a (2.3) és (2.4) alatt kijelölt kommutátorokat kiszámítanánk, egy tételt említünk, amelyre *Slater* hívta fel a figyelmet [16] először: Legyen $g(\bar{k})$ periodikus függvény, akkor fennáll a következő összefüggés:

$$g(\overline{k})\psi_{\overline{k}} = g(-i\overline{\nabla})\psi_{\overline{k}}, \qquad (2.14)$$

ahol ψ_k természetesen Bloch-függvény. A tétel igazolása rendkívül egyszerű, ha mindkét oldalon a g-függvényt sorbafejtjük és kihasználjuk a Bloch-függvény alakot. A bizonyítás e módjából következik, hogy a tétel csak egyértékű g-függvények esetére érvényes, így például a periodikus potenciáltérben mozgó elektron esetében a

$$H_o \psi_{\overline{k}} = E(k) \psi_{\overline{k}} \tag{2.15}$$

stacioner Schrödinger-egyenlet helyett csak egy sávon belül alkalmazható a

$$H_0\psi_{\overline{k}} = E(-i\nabla)\psi_{\overline{k}} = E(k)\psi_{\overline{k}}$$
(2.16)

átírás. Mi azonban egy-sáv vezetésre korlátozzuk magunkat, így ezt az átírást minden további nélkül alkalmazni fogjuk. A tétel további következményeit egy G operátorra vonatkozóan fogalmazzuk meg, amely önadjungált, a H_0 operátorral felcserélhető, tehát közös sajátfüggvény rendszerük van és sajátértékei a $g(\bar{k})$ menynyiségek, azaz

$$G\psi_{\bar{k}} = g(\bar{k})\psi_{\bar{k}}.$$
(2.17)

llyen típusú operátorok várhatóértékeinek kiszámítására hasznos lesz a következő két összefüggés, amely az önadjungáltság és a (2.14) alatt megfogalmazott tétel közvetlen következménye:

$$(\varphi, G\psi_{\overline{i}}) = (\varphi, g(-i\overline{\nabla})\psi_{\overline{i}}) = g(\overline{k})(\varphi, \psi_{\overline{k}}), \qquad (2.18)$$

$$(\psi_{\overline{k}}, G\varphi) = (G\psi_{\overline{k}}, \varphi) = (g(-i\overline{\nabla})\psi_{\overline{k}}, \varphi) = g(k)(\psi_{\overline{k}}, \varphi).$$
(2.19)

73

Írjuk most fel a (2.7) alatt jelölt Hamilton-operátort figyelembe véve azt, hogy ennek segítségével (2.3) és (2.4) típusú kommutátorokat, majd (2.5) és (2.6) típusú várhatóértéket kívánunk kiszámítani, tehát (2.18) és (2.19)-re való tekintettel a H_0 operátor helyett mindig a (2.16) alatti átírást alkalmazzuk. Vegyük észre még, hogy a (2.10) alatt adott vektorpotenciál divergenciája eltűnik és így a Hamiltonoperátor:

$$H = E(-i\overline{\nabla}) + \frac{i\hbar e}{mc}\overline{A\overline{\nabla}} + \frac{c^2}{2mc^2}\overline{A}^2 + eU.$$
(2.20)

Ennek segítségével a (2.3) alatti sebesség operátor így írható, ha figyelembe vesszük az A. függelékben kiszámított kommutátorokat, valamint azt, hogy \overline{r} explicite nem függ az időtől

$$\overline{v} = \frac{i}{\hbar} \left\{ [E(-i\overline{\nabla}), \overline{r}] + \frac{i\hbar e}{mc} [\overline{A}\overline{\nabla}, \overline{r}] \right\} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E}{\partial \overline{k}} \right)_{\overline{k} = -i\overline{\nabla}} - \frac{e}{mc} \overline{A}.$$
(2.21)

Ez az eredmény magában foglalja a perturbálatlan periodikus potenciáltérben mozgó elektron, azaz a Bloch-elektron esetét is, ekkor nyilvánvalóan $\overline{A} = 0$. Ebben az esetben az elektron állapotát nem valamilyen hullámcsomag, hanem egy Blochfüggvény írja le, így a \overline{k} állapotú elektron sebességének várhatóértéke:

$$\langle \overline{v} \rangle_{\overline{k}} = \frac{1}{\hbar} \left(\psi_{\overline{k}}, \left(\frac{\partial E}{\partial \overline{k}} \right)_{\overline{k} = -\overline{v}} \psi_{\overline{k}} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \overline{k}}, \qquad (2.22)$$

ahol figyelembe vettük a (2.14) összefüggést és azt, hogy a Bloch-függvények ortonormáltak. Perturbált esetben általában a vektorpotenciált tartalmazó tag is ad járulékot és a várhatóértékképzést a (2.2) alakú hullámcsomagokkal kell végrehajtanunk. Ekkor a sebesség várhatóértéke

$$\langle \overline{v} \rangle = \frac{1}{\hbar} \sum_{\overline{k}, \overline{k}'} c_{\overline{k}}^{\times} c_{\overline{k}'} \left(\psi_{\overline{k}}, \left(\frac{\partial E}{\partial \overline{k}} \right)_{\overline{k} = -i\overline{v}} \psi_{\overline{k}'} \right) - \frac{e}{mc} \langle \overline{A} \rangle.$$
(2.23)

Szeretnénk, hogy a hullámcsomaggal leírt elektron – amennyire lehet – Blochelektronhoz hasonló tulajdonságokkal rendelkezzen. Ezt úgy fogjuk elérni, hogy a mérték-invariáns tárgyalás helyett célszerűen választott mértékben dolgozunk tovább. A (2.22) és (2.23) sebesség várhatóértékek összehasonlítása alapján kézenfekvő, hogy olyan mérték választása a legcélszerűbb, amelyben

$$\langle \vec{A} \rangle = \frac{1}{2} \vec{H} \times (\langle \vec{r} \rangle - \tilde{l}(t)) = 0.$$
 (2.24)

Ez annyit jelent, hogy a vektorpotenciál (2.10) kifejezésében határozatlanul hagyott $\overline{I}(t)$ vektort az elektron pillanatnyi helyvektorának választjuk, azaz a mértékünk időről időre változik és pedig úgy, hogy az elektron legvalészínűbb tartózkodási helyén a vektorpotenciál mindig zérus. Ezzel elértük azt, hogy az elektron tulajdonságait leíró kifejezésekben mint pl. sebesség, vagy energia – a vektorpotenciált tartalmazó tagok zérus, vagy minimális járulékot adjanak. A mértékválasztás

természetesen nem befolyásolja a fizikai mérésekkel ellenőrizhető végeredményeket, hiszen kezdetben helyes, mértékinvariáns egyenletekből indultunk ki. Különböző mértékek esetén a hullámfüggvény fázisa különböző és a várhatóértékek képzése során a vektorpotenciál-operátort tartalmazó tagok több-kevesebb szerephez jutnak. Az általunk választott mérték esetén ez a szerep minimális, a vektorpoteciállal kapcsolatos információ a hullámfüggvény fázisába van maximálisan beépítve. Ebben az esetben tehát a vektorpotenciál (2.10) helyett konkréten

$$\overline{A}(\overline{r},t) = \frac{1}{2} \overline{H}(t) \times (\overline{r} - \overline{r}_0(t)); \quad \overline{r}_0 = \langle \overline{r} \rangle$$
(2.25)

és a sebesség várhatóértéke (2.23)-ból

$$\langle \bar{v} \rangle = \frac{1}{\hbar} \sum_{\bar{k}} |c_{\bar{k}}|^2 \frac{\partial E}{\partial \bar{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\bar{k}_0)}{\partial \bar{k}_0}, \qquad (2.26)$$

ahol ismét felhasználtuk a (2.14) összefüggést, valamint a Bloch-függvények ortonormáltsági tulajdonságát. Az egyenlőség második része abból következik, hogy feltételeztük $|c_{\vec{k}}|^2$ éles maximumát a \vec{k}_0 helyen, illetve a szorzóként álló függvény sima voltát. Jelen esetben, amikor még más átlagértékek nem szerepelnek, a (2.26) összefüggést \vec{k}_0 definíciójának is lehetne tekinteni. Meg kell még jegyeznünk, hogy az alkalmazott mértékválasztás *Jones* és *Zener* nevéhez fűződik [12], bár dolgozatukban világosan nem lehet látni a speciális mértékválasztás indokoltságát.

Térjünk most át a gyorsulás operátorának meghatározására, azaz állítsuk elő a (2.4) kifejezést (2.20) és (2.21) figyelembevételével. A sebesség-operátor már nem független explicite az időtől, éspedig a (2.25) összefüggést felhasználva

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} = -\frac{e}{mc} \frac{\partial \bar{A}}{\partial t} = -\frac{e}{2mc} \left\{ \frac{\partial \bar{H}}{\partial t} \times (\bar{r} - \bar{r}_0) - \bar{H} \times \dot{\bar{r}}_0 \right\}.$$
(2.27)

Ezzel és az A. függelékben kiszámított kommutátorok segítségével a gyorsulásoperátor a következő egyszerű alakban írható fel:

$$\tilde{a} = -\frac{e}{mc} \frac{d\overline{A}}{dt} + \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \overline{k}^2} \right)_{\overline{k} = -i\overline{v}} \langle \overline{F}_L \rangle + \frac{e}{4\hbar^2 c} \left\{ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \overline{k}^2} \right)_{\overline{k} = -i\overline{v}} [(\overline{v} - \langle \overline{v} \rangle) \times \overline{H}] + \operatorname{adj.} \right\},$$
(2.28)

ahol a vektorpotenciál teljes időderiváltjával a következő kifejezést jelöltük:

$$\frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial \bar{H}}{\partial t} \times (\bar{r} - \bar{r}_0) + \bar{H} \times (\bar{v} - \langle \bar{v} \rangle) \right\} = \frac{d\bar{A}}{dt}.$$
(2.29)

Továbbá a (2.12) és (2.13) összefüggéseket figyelembe véve az F_L jelölést az

$$\vec{F}_L = e\vec{E} + \frac{e}{c}\vec{v} \times \vec{H}$$
(2.30)

Lorentz-erőre vezettük be. Természetesen az $E(\vec{k})$ függvény második deriváltja tenzor jellegű mennyiség a (2.28) kifejezésben.

A gyorsulás-operátor várhatóértékét a B. függelékben számítottuk ki és eredményül kaptuk a következőt:

$$\langle \bar{a} \rangle = \bar{M}^{-1} \langle \bar{F}_L \rangle + 0(\Delta \bar{k}), \qquad (2.31)$$

ahol

$$\overline{M}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial \overline{k}_2^2}$$
(2.32)

az effektív-tömeg-tenzor reciproka. Megbecsültük az elektront reprezentáló hullámcsomag \bar{k} -térbeni szélességétől függő maradéktagot is skalár effektív tömeget feltételezve és a következőt kaptuk:

$$0(\Delta \bar{k}) \leq \left(\frac{\partial M^{-1}}{\partial \bar{k}_0} \langle \Delta \bar{k} \rangle\right) \langle \bar{F}_L \rangle \left(1 + \frac{\omega t}{4}\right) + \frac{e\hbar}{4c} (M^{-1})^2 [\langle \Delta \bar{k} \rangle \times \bar{H}].$$
(2.33)

Látható, hogy a maradéktag zérussá válna, ha a hullámcsomag δ -függvény alakú lenne. Érdekes megemlíteni, hogy Jones a következő feltételt adta [13] a maradéktag elhanyagolhatóságára:

$$\omega \tau \ll 1 \tag{2.34}$$

ahol ω a (B.20) alatt adott Larmor-frekvencia és τ az átlagos ütközési idő. A (2.33) kifejezésből nyilvánvaló, hogy ez csupán annak a feltétele, hogy a maradéktagon belül az első tag egy része, annak másik részéhez viszonyítva kicsi, és semmi köze sincs ahhoz a feltételhez, amely szerint a maradéktag elhanyagolható. Ez azért volt lényeges megjegyzés, mert a bemutatott számítás végeredményét a ciklotronrezonanciás mérések kiértékelése során gyakran felhacználják, holott nyilvánvaló, hogy ezek a kísérletek csak akkor lehetnek eredményesek, ha a (2.34) egyenlőtlenség fordított irányú.

Feltételezve most már, hogy a (2.31) összefüggésben a maradéktag elhanyagolható, számítsuk ki a gyorsulás várhatóértékét a (2.26) összefüggésből kiindulva:

$$\langle \bar{a} \rangle = \frac{d}{dt} \langle \bar{v} \rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial \bar{k}_0^2} \dot{\bar{k}}_0 = \bar{M}^{-1} \hbar \dot{\bar{k}}_0.$$
(2.35)

Ezt összehasonlítva a (2.31) kifejezéssel végeredményben kapjuk, hogy

$$\hbar \bar{k}_0 = \langle \bar{F}_L \rangle. \tag{2.36}$$

Jelen fejezetben sikerült értelmeznünk a Boltzmann-egyenlet független változóit és azok idő szerinti differenciálhányadosát is meghatároztuk. Az alkalmazott levezetés érdemének elsősorban az tekinthető, hogy a mágneses térben magasabb rendű tagokat is következetesen figyelembe veszi és az elhanyagolt tagokra olyan kifejezést ad, amelyek korrekt nagyságrendi becsléseket tesznek lehetővé. Itt kell megemlítenünk a közelmúltban megjelent [17] közleményt, amely igen elegáns kvantummechanikai módszerekkel jut el a végeredményhez, de éppen az elhanyagolásokról nem mond semmit.

3. A Boltzmann-egyenlet megoldása

A bevezetésben felírt Boltzmann-féle transzport-egyenlet megoldását fogjuk előállítani a külsőleg beállított perturbációk szerint haladó sor formájában. Ezek a perturbációk a térben és időben homogén \vec{E} elektromos tér, $\partial T/\partial \vec{r}$ hőmérsékleti gradiens és \vec{H} mágneses tér. Az előző fejezet eredményeit figyelembe véve, az (1.5) alatti Boltzmann-egyenletet így írhatjuk fel:

$$\frac{\partial f}{\partial \bar{r}}\,\bar{v} + \frac{e}{\hbar} \left(\vec{E} + \frac{1}{c}\,\bar{v} \times \vec{H} \right) \frac{\partial f}{\partial \bar{k}} = I, \qquad (3.1)$$

ahol I-vel a következő ütközési integrált jelöltük:

$$I = \frac{V}{8\pi^3} \int \{ W(\vec{k}', \vec{k}) f'(1-f) - W(\vec{k}, \vec{k}') f(1-f') \} d^3 \vec{k}'$$
(3.2)

és a sebesség is kifejezhető a \overline{k} hullámszámvektor függvényeként

$$\bar{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \bar{k}}.$$
(3.3)

A kristályra jellemző $W(\vec{k}, \vec{k'})$ átmeneti valószínűségre és $E(\vec{k})$ energia-hullámszámvektor összefüggésre vonatkozóan semmiféle megszorítást nem teszünk, csupán azt követeljük meg, hogy a kristály szabályos szerkezetéből következő szimmetria tulajdonságoknak tegyenek eleget [18], amelyek a következők:

$$W(\bar{k}, \bar{k}') = W(-\bar{k}, -\bar{k}'),$$
 (3.4)

$$E(k) = E(-k).$$
 (3.5)

A (3.2) ütközési integrált egyszerűbb alakban írhatjuk, ha figyelembe vesszük a mikroszkopikus reverzibilitás elvét, amely szerint a mikroszkopikus folyamatok megfordíthatók. Így tehát_egyensúlyi állapotban, amelynek eloszlási függvénye a Fermi—Dirac-függvény, a k állapotból ugyanannyi elektron szóródik a k' állapotba, mint viszont. Ennek következtében a (3.2) alatti integrandusznak el kell tűnnie egyensúlyi helyzetben és ez lehetőséget ad egy $V(\bar{k}, \bar{k'})$ szimmetrizált átmeneti valószínűség bevezetésére a következő módon:

$$W(\bar{k}',\bar{k})f'_0(1-f_0) = W(\bar{k},\bar{k}')f_0(1-f'_0) = V(\bar{k},\bar{k}').$$
(3.6)

Ebből a definiáló összefüggésből közvetlenül következik, hogy $V(\overline{k}, \overline{k'})$ a változók felcserélésére érzéketlen, azaz

$$V(\bar{k}, \bar{k}') = V(\bar{k}', \bar{k}),$$
 (3.7)

továbbá (3.4), (1.7) és (3.5) következménye, hogy változóiban egyszerre páros függvény, azaz

$$V(\bar{k}, \bar{k}') = V(-\bar{k}, -\bar{k}').$$
(3.8)

57

A (3.7) és (3.8) szimmetria tulajdonságok alapvető szerepet játszanak a Boltzmannegyenlet általunk adott megoldási módszerében. A (3.2) ütközési integrál (3.6) segítségével a következő alakban írható

$$I = \frac{V}{8\pi^3} \int V(\vec{k}, \vec{k}') \left\{ \frac{f'}{f_0'} \cdot \frac{1-f}{1-f_0} - \frac{f}{f_0} \cdot \frac{1-f'}{1-f_0'} \right\} d^3\vec{k}'.$$
 (3.9)

Célszetű lesz a következő lépésként az $f(r, \vec{k})$ eloszlásfüggvény helyett új változót bevezetni a következő összefüggés szerint:

$$f(\bar{r},\bar{k}) = f_0 + \varphi(\bar{r},\bar{k}) = f_0 + \frac{\partial f_0}{\partial E} \Phi(\bar{r},\bar{k}).$$
(3.10)

A helyettesítés nyilván olyan gondolat alapján történt, hogy a perturbáció hatását leválasszuk, illetve továbbmenően feltételezzük, hogy ez a hatás a Fermi-energia közelében jelentős, így a $\partial f_0/\partial E$ éles maximummal rendelkező és sima $\Phi(\vec{r}, \vec{k})$ függvény szorzataként írható. Természetesen az új változók bevezetése, amelyeket egyformán fogunk használni a továbbiakban, semmiféle megszorítást nem jelent és csupán a számítások megkönnyítését szolgálja. A (3.10)-ben szereplő differenciálhányados (1.7) alapján könnyen kiszámítható:

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{f_0(1-f_0)}{kT}.$$
(3.11)

Az új változó meghatározására szolgáló integro-differenciálegyenlet a következő:

$$\bar{v}\left(\frac{\partial f_{0}}{\partial \bar{r}} + \frac{\partial \varphi}{\partial \bar{r}}\right) + \frac{e}{\hbar}\left(\vec{E} + \frac{1}{c}\,\bar{v}\times\bar{H}\right)\left(\frac{\partial f_{0}}{\partial \bar{k}} + \frac{\partial \varphi}{\partial \bar{k}}\right) = I,\tag{3.12}$$

ahol az ütközési integrál most

$$I = \frac{V}{8\pi^{3}kT} \int V(\bar{k}, \bar{k}') \left\{ (\Phi - \Phi') - \frac{f_{0} - f'_{0}}{kT} \Phi \Phi' \right\} d^{3}\bar{k}'.$$
(3.13)

A (3.13) egyenletben vegyük észre, hogy a $\Phi\Phi'$ szorzat, amely non-lineárissá teszi az integro-differenciálegyenletet, a Pauli-féle kizárási elv következménye és klaszszikus tárgyalás esetén, amikor a Boltzmann-féle eloszlásfüggvény reprezentálná az egyensúlyi helyzetet, ez a tag nem lépne fel. Félvezetők tárgyalása esetén bizonyos közelítésekben éppen ezért el is lehet hagyni.

A (3.12) egyenletet tovább alakíthatjuk, ha (1.7) alapján kiszámítjuk f_0 deriváltjait

$$\frac{\partial f_{0}}{\partial \overline{r}} = -\frac{\partial f_{0}}{\partial E} \left(\frac{E - \zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial \overline{r}} + \frac{\partial \zeta}{\partial \overline{r}} \right), \qquad (3.14)$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial \bar{k}} = \hbar \bar{v} \frac{\partial f_0}{\partial E}$$
(3.15)

és figyelembe vesszük, hogy kezdetben homogén anyagot tételeztünk fel, tehát az egyes függvények az r helyvektortól csak a T hőmérsékleten keresztül függnek.

78

Ekkor (3.12) az ütközési integrált is kiírva ilyen alakú:

$$\bar{v}\frac{\partial f_{0}}{\partial E}\left[e\bar{E}-\left(\frac{E-\zeta}{T}+\frac{\partial\zeta}{\partial T}\right)\frac{\partial T}{\partial\bar{r}}\right]+\bar{v}\frac{\partial\varphi}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial\bar{r}}+\\+\frac{e}{\hbar}\left(\bar{E}+\frac{1}{c}\,\bar{v}\times\bar{H}\right)\frac{\partial\varphi}{\partial\bar{k}}=\frac{V}{8\pi^{3}kT}\int V(\bar{k},\bar{k}')\left\{(\Phi-\Phi')-\frac{f_{0}-f_{0}'}{kT}\,\Phi\Phi'\right\}d^{3}\bar{k}'.$$
 (3.16)

Ennek az egyenletnek a megoldását keressük a perturbációk szerint haladó sorfejtés alakjában. Foglaljuk össze a perturbációkat egy 9 komponensű \hat{F} vektorba

$$\hat{F} = \left[\overline{E}_0, \frac{\partial T_0}{\partial \overline{r}}, \overline{H}_0 \right], \qquad (3.17)$$

ahol a komponensek mind erő dimenziójúak, mert

$$\overline{E}_0 = e\overline{E}, \quad T_0 = kT, \quad \overline{H}_0 = e\overline{H}.$$
(3.18)

Az ismeretlen függvényeket \hat{F} szerint fejtsük sorba:

$$\Phi = \sum_{N=1}^{\infty} \hat{\Phi}_N(\vec{r}, \vec{k}) \hat{F}^N, \qquad (3.19)$$

$$f = \sum_{N=0}^{\infty} \hat{\varphi}_{N}(\bar{r}, \bar{k}) \hat{F}^{N}; \quad \hat{\varphi}_{0} = f_{0}, \qquad (3.20)$$

ahol természetesen a sorfejtési együtthatók között (3.10) alapján fennáll a következő kapcsolat:

$$\hat{\varphi}_N = \frac{\partial f_0}{\partial E} \hat{\Phi}_N, \qquad N \neq 0.$$
 (3.21)

A $\hat{\Phi}_N$, illetve $\hat{\varphi}_N$ sorfejtési együtthatók 9^N komponenst tartalmazó négyzetes mátrixok és az \hat{F}^N jelölés azt jelenti, hogy az általánosított kilences erőt N-szer egymásután kell írni és az előttük álló mártix szukcesszíve hat az erőkre a mátrixszorzás szabályai szerint a következő módon:

$$\hat{\Phi}_{N}\hat{F} = \hat{\chi}_{N-1}; \quad \hat{\chi}_{N-1}^{j_{1}, j_{2}, \dots, j_{N-1}} = \sum_{i=1}^{9} \hat{\phi}_{N}^{j_{1}, j_{2}, \dots, j_{N-1}, i} \hat{F}_{i},$$
$$\hat{\Phi}_{N}\hat{F}^{2} = \hat{\chi}_{N-1}\hat{F}, \dots, \hat{\Phi}_{N}\hat{F}^{N} = \text{skalár.}$$
(3.22)

A (3.19) és (3.20) sorokat a (3.16) egyenletbe helyettesítve a következő egyenletet kapjuk, amelyben a $\partial \hat{q}_N / \partial T$ mátrix elemei a $\partial \hat{q}_N^{j_1,...,j_N} / \partial T$ skalárok és a $\partial \hat{q}_N / \partial \bar{k}$ mátrix elemei a $\partial \hat{q}_N^{j_1,...,j_N} / \partial \bar{k}$ hármas vektorok,

$$\overline{v} \frac{\partial f_{0}}{\partial E} \left[\overline{E}_{0} - \left(\frac{E - \zeta}{T_{0}} + \frac{\partial \zeta}{\partial T_{0}} \right) \frac{\partial T_{0}}{\partial \overline{r}} \right] + \sum_{N=1}^{\infty} \left(\overline{v} \frac{\partial T_{0}}{\partial \overline{r}} \frac{\partial \hat{\varphi}_{N}}{\partial T_{0}} + \frac{1}{\hbar} \overline{E}_{0} \frac{\partial \hat{\varphi}_{N}}{\partial \overline{k}} - \frac{1}{\hbar c} \overline{H}_{0} \cdot \left[\overline{v} \times \frac{\partial \hat{\varphi}_{N}}{\partial \overline{k}} \right] \right) \widehat{F}^{N} =$$

$$\frac{V}{8\pi^{3} T_{0}} \int V(\overline{k}, \overline{k}') \left\{ \sum_{N=1}^{\infty} (\hat{\Phi}_{N} - \hat{\Phi}_{N}') \widehat{F}^{N} - \frac{f_{0} - f_{0}'}{T_{0}} \sum_{N=1}^{\infty} \sum_{M=1}^{\infty} \hat{\Phi}_{N} \hat{\Phi}_{M}' \widehat{F}^{N+M} \right\} d^{3} \overline{k}'.$$
(3.23)

vagy

Ez az egyenlet sokkal egyszerűbb alakban írható, ha bevezetjük a következő mátrixot

$$\hat{A}_{N} = \frac{8\pi^{3}T_{0}}{V}\hat{\Psi}\cdot\hat{\varphi}_{N-1}, \qquad (3.24)$$

ahol $\hat{\Psi}$ 9 komponensű sor-mátrix alakú differenciál operátor

$$\hat{\Psi} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \bar{k}}, \, \bar{v} \frac{\partial}{\partial T_0}, \, -\frac{1}{\hbar^2 c} \, \bar{\omega} \end{bmatrix}$$
(3.25)

és itt

$$\overline{\omega} = \hbar \overline{v} \times \frac{\partial}{\partial \overline{k}} \,. \tag{3.26}$$

Behelvettesítéssel könnyen verifikálható, hogy (3.23) egyszerűen így írható:

$$\sum_{N=1}^{\infty} \hat{A}_N \hat{F}^N = \int V(\bar{k}, \bar{k}') \left\{ \sum_{N=1}^{\infty} (\hat{\Phi}_N - \hat{\Phi}'_N) \hat{F}^N - \frac{f_0 - f'_0}{T_0} \sum_{N=1}^{\infty} \sum_{M=1}^{\infty} \hat{\Phi}_N \hat{\Phi}'_M \hat{F}^{N+M} \right\} d^3 \bar{k}'.$$
(3.27)

A könnyebb áttekintés céljából felírjuk az A_N mátrix néhány elemét, például

$$\hat{A}_{N}^{j_{1}, j_{2}, \dots, j_{N-1}, 5} = \frac{8\pi^{3}T_{0}}{V} \bar{v}_{y} \frac{\partial \hat{\varphi}_{N-1}^{j_{1}, j_{2}, \dots, j_{N-1}}}{\partial T_{0}},$$

$$\hat{J}_{1}^{j_{1}, j_{2}, \dots, j_{N-1}, 9} = -\frac{8\pi^{3}T_{0}}{V} \frac{1}{\hbar c} \left(\bar{v} \times \frac{\partial \hat{\varphi}_{N-1}^{j_{1}, j_{2}, \dots, j_{N-1}}}{\partial \bar{k}} \right)_{z},$$
(3.28)

A (3.27) egyenlet már alkalmas arra, hogy a sorfejtéses megoldási módszer szokásos lépéseit alkalmazzuk. A különböző hatványon szereplő általánosított kilences erők egymástól lineárisan függetlenek, továbbá a sorfejtési együtthatók függetlenek a kilences erőktől, így ahhoz, hogy a (3.27) egyenlet kielégüljön az azonos kitevőjű \hat{F}^N együtthatóinak összege kell, hogy zérussal legyen egyenlő. Ebből következik, hogy

$$\int V(\bar{k},\bar{k}') \left(\hat{\Phi}_N - \hat{\Phi}'_N\right) d^3\bar{k}' = \hat{A}_N + \frac{1}{T_0} \int V(\bar{k},\bar{k}') \left(f_0 - f'_0\right) \sum_{P=1}^{N-1} \hat{\Phi}_P \hat{\Phi}'_{N-P} d^3\bar{k}'. \quad (3.29)$$

Ez a mátrix-egyenlet a $\hat{\Phi}_N$ mátrixok elemeinek meghatározására csak egy lehetőség, de nyilván ugyanilyen jó megoldást kapunk, ha például $\hat{\Phi}_2^{12}$ és $\hat{\Phi}_2^{21}$ elemek helyett új $(\hat{\Phi}_2^{12})_{\dot{u}j} = (\hat{\Phi}_2^{21})_{\dot{u}j} = (\hat{\Phi}_2^{12} + \hat{\Phi}_2^{21})/2$ mátrixelemeket vezetünk be. Ilyen jellegű szimmetrizálásokat nem fogunk végezni.

Vegyük észre, hogy N=1 esetére a (3.29) egyenlet jobb oldalán csak ismert függvények szerepelnek és így $\hat{\Phi}_1$ meghatározható. N>1 esetére mind az összegezésen, mind \hat{A}_N -en keresztül különböző $\hat{\Phi}_P$ mátrixok szerepelnek az egyenlet

80

jobb oldalán, de mindezekre P < N és így már az előző lépésekben meghatároztuk azokat. Szerencsére nem kell ezt a fáradságos iterációs módszert követni olyan értelemben, hogy minden N-re megoldjuk a (3.29) integrálegyenletet, hanem mint mindjárt látni fogjuk — annak megoldását általánosan fel tudjuk írni bármilyen N-re.

Jelöljük V(k)-val a szimmetrizált átmeneti valószínűség integrálját, azaz

$$\int V(\bar{k}, \bar{k}') d^3 \bar{k}' = V(\bar{k})$$
(3.30)

és legyen $y(\bar{k}, \bar{k}')$ a (3.29) egyenlet Green-függvénye, amely kielégíti a következő

$$V(\overline{k})\gamma(\overline{k},\overline{k'}) - \int V(\overline{k},\overline{k''})\gamma(\overline{k''},\overline{k'}) d^{3}\overline{k''} = \delta(\overline{k}-\overline{k'}) - \frac{1}{\Theta_{B}}$$
(3.31)

integrálegyenletet, ahol Θ_B a Brillouin-zóna térfogata. A (3.29) inhomogén egyenlet megoldását a Green-függvény segítségével egyszerűen felírhatjuk:

$$\hat{\Phi}_{N} = \int \left\{ \hat{A}_{N}' + \frac{1}{T_{0}} \int V(\bar{k}', \bar{k}'') \left(f_{0}' - f_{0}'' \right) \sum_{P=1}^{N-1} \hat{\Phi}_{P}' \hat{\Phi}_{N-P}' \, d^{3}\bar{k}'' \right\} \gamma(\bar{k}, \bar{k}') \, d^{3}\bar{k}', \quad (3.32)$$

amiről behelyettesítéssel könnyen meggyőződhetünk.

Ezzel a Boltzmann-egyenlet megoldására vonatkozó feladatot formálisan meg is oldottuk. Azért formálisan, mert a (3.31) alatti integrálegyenlet általános megoldását nem állítottuk elő. Ez a feladat rendkívül nehéz és – véleményünk szerint – adott átmeneti valószínűségek esetén "ad hoc" módszerekkel kell próbálkozni. Itt jegyezzük meg és a C. függelékben be is bizonyítjuk, hogy a (3.29) alakú Fredholmtípusú integrálegyenletek szokásos iterációs megoldási módszere jelen esetben nem konvergens és ezért itt nem alkalmazható. (Külön köszönetet mondok ezen a helyen Zawadowski Alfréd munkatársamnak ezért a szóbeli észrevételért.)

Tekintsük át röviden a Boltzmann-egyenlet megoldásával kapcsolatos eddigi eredményeinket. A megoldást a (3.19) alatti sor alakjában kapjuk, ahol a sorfejtési együtthatókat a (3.32) összefüggés alapján lépésről lépésre határozott integrálok formájában állíthatjuk elő. Eddigi meggondolásaink teljesen általánosak voltak, a kristályra jellemző energia-hullámszámvektor függvényre és átmeneti valószínűségre semmilyen megszorítást nem tettünk. Ha konkrét kristály esetén ezek a függvények ismeretesek, akkor a (3.31) alatti, viszonylag egyszerű típusú integrálegyenlet megoldása után az említett határozott integrálok kiszámíthatók. Ahelyett, hogy konkrét kristályokra vonatkozó feladatok megoldására szentelnénk a figyelmet, további általános következtetéseket vonhatunk le, ha figyelembe vesszük a (3.31) egyenlet által definiált Green-függvények, illetve a (3.32) alatti megoldás néhány tulajdonságát, amelyek függetlenek a kristályra jellemző függvények konkrét alakjától és a (3.5), (3.7), ill. (3.8) szimmetria relációkból következnek.

Mielőtt megfogalmaznánk a szóban forgó tulajdonságokat, válasszuk le a Green-függvény szinguláris részét és ezáltal vezessünk be egy új $\Gamma(\overline{k}, \overline{k'})$ függvényt

$$\gamma(\bar{k}, \bar{k}') = \frac{\delta(\bar{k} - \bar{k}') + \Gamma(\bar{k}, \bar{k}')}{V(\bar{k})}.$$
(3.33)

Ezt a (3.31) egyenletbe helvettesítve a következő integrálegyenletet kapiuk

$$\Gamma(\bar{k},\bar{k}') - \int \frac{V(\bar{k},\bar{k}'')}{V(\bar{k}'')} \,\Gamma(\bar{k}'',\bar{k}') \,d^3\bar{k}'' = \frac{V(\bar{k},\bar{k}')}{V(\bar{k}')} - \frac{1}{\Theta_B},\tag{3.34}$$

amely tehát már nem szinguláris és így bizonyos értelemben könnyebben kezelhető.

Most az említett tulajdonságokat három lemmában fogalmazzuk meg. amelyeknek a bizonyítását a D. függelékben adjuk.

1. Lemma: A $\gamma(\vec{k}, \vec{k'})$ Green-függvény is rendelkezik a szimmetrizált valószínűség (3.7) és (3.8) szimmetria tulajdonságaival, azaz

$${}_{0}\gamma(\vec{k},\vec{k}') = {}_{0}\gamma(\vec{k}',\vec{k}) \quad \text{és} \quad \gamma(\vec{k},\vec{k}') = \gamma(-\vec{k},-\vec{k}'). \tag{3.35}$$

Ahol a baloldali indexek jelentése mindjárt világos lesz. Először is, ha bármilyen $G(\overline{k}, \overline{k'})$ függvény kielégíti a

$$G(\overline{k}, \overline{k'}) = G(-\overline{k}, -\overline{k'}) \tag{3.36}$$

szimmetria relációt, akkor felbontható egy mindkét változójában páros és egy mindkét változójában páratlan függvény összegére, azaz (.,e"=even=páros, ..o'' = odd = páratlan)

$$G(\bar{k}, \bar{k}') = {}_{e}G(\bar{k}, \bar{k}') + {}_{0}G(\bar{k}, \bar{k}'), \qquad (3.37)$$

ahol

62

$${}_{e}G(\bar{k},\bar{k}') = {}_{e}G(-\bar{k},\bar{k}') = {}_{e}G(\bar{k},-\bar{k}') = {}_{e}G(-\bar{k},-\bar{k}'),$$

$${}_{0}G(\bar{k},\bar{k}') = {}_{0}G(-\bar{k},\bar{k}') = {}_{0}G(\bar{k},-\bar{k}') = {}_{0}G(-\bar{k},-\bar{k}').$$
(3.38)

$${}_{e}G(\vec{k},\vec{k}') = \frac{1}{4} \{ G(\vec{k},\vec{k}') + G(-\vec{k},\vec{k}') + G(\vec{k},-\vec{k}') + G(-\vec{k},-\vec{k}') \},$$

$${}_{0}G(\vec{k},\vec{k}') = \frac{1}{4} \{ G(\vec{k},\vec{k}') - G(-\vec{k},\vec{k}') - G(\vec{k},-\vec{k}') + G(-\vec{k},-\vec{k}') \}.$$

$$(3.39)$$

A (3.35), illetve (3.8) szimmetria tulajdonságok értelmében a Green-függvény, illetve szimmetrizált átmeneti valószínűség is páros és páratlan függvények összegére bontható

$$\gamma(\bar{k},\bar{k}') = {}_{e}\gamma(\bar{k},\bar{k}') + {}_{0}\gamma(\bar{k},\bar{k}'), \qquad (3.40)$$

$$V(\bar{k}, \bar{k}') = {}_{e}V(\bar{k}, \bar{k}') + {}_{0}V(\bar{k}, \bar{k}').$$
(3.41)

Ezek a tulajdonságok hasznosnak fognak bizonyulni bizonyos integrálok kiszámítása során. Így például a szimmetrizált átmeneti valószínűség

$$\int V(\vec{k}, \vec{k}') \, d^3 \vec{k}' = V(\vec{k}) = V(-\vec{k}) \tag{3.42}$$

integráljáról rögtön látható, hogy páros függvény, hiszen (3.41)-ből $_0V(k, k')$ integrálja zérus a Brillouin-zónára vonatkozó periodicitás miatt. A $V(\vec{k})$ függvény

páros voltából, a (3.35) szimmetria tulajdonságokból és a (3.33) definiáló egyenletből közvetlenül következik, hogy

$$\frac{{}_0\Gamma(\vec{k},\vec{k}')}{V(\vec{k})} = \frac{{}_0\Gamma(\vec{k}',k)}{V(\vec{k}')} \quad \text{és} \quad \Gamma(\vec{k},\vec{k}') = \Gamma(-\vec{k},-\vec{k}'). \tag{3.43}$$

A következő lemmák a $\hat{\Phi}_N$ sorfejtési együtthatókra vonatkoznak. Állapodjunk m:g abban, hogy most a mátrixelemeket úgy indexeljük, hogy $\alpha = 7, 8, 9, il-$ letve l = 1, 2, ..., 6 értéket vehessen fel.

2. Lemma: A $\hat{\Phi_N}$ sorfejtési együttható mátrixok mindazon eleme zérus, amelyeknek első indexe 7, 8 vagy 9, azaz

$$\hat{\Phi}_{N}^{\alpha_{1},l_{1},...,\alpha_{n},...,l_{m},...} = 0. \tag{3.44}$$

Ennek a lemmának a közvetlen következménye lesz pédául, hogy egyedül mágneses tér soha nem indít áramot a szilárdtestekben, bármilyen közelítésben is vizsgáljuk a problémát. Ez a tény a klasszikus elektrodinamikai szemléletből természetesen azonnal következik.

3. Lemma: A Φ_N sorfejtési együttható mátrixok elemei a k változó páros, vagy páratlan függvényei aszerint, hogy az elemek jellemzésére szolgáló indexcsoporton belül *l*-típusú index páros, vagy páratlan számban fordul elő, azaz

$$\hat{\Phi}_{N}^{l_{1},\alpha_{1},\dots,l_{m},\dots}(\bar{k}) = (-1)^{m} \hat{\Phi}_{N}^{l_{1},\alpha_{1},\dots,l_{m},\dots}(-\bar{k}), \qquad (3.45)$$

ahol m az indexcsoportban szereplő összes l-típusú indexek számát jelenti.

Ennek a lemmának lesz például a következménye, hogy az eloszlásfüggvénynek az elektromos tér négyzetét tartalmazó tagja az áramokhoz nem ad járulékot.

Összefoglalva eredményeinket megállapíthatjuk, hogy a Boltzmann-féle transzportegyenlet megoldását sikerült a perturbációk szerint haladó sor alakjában előállítani. A sorfejtési együtthatókat határozott integrálok szolgáltatják, amelyek a kristályt jellemző függvények ismeretében, valamint egy, a Boltzmann-egyenletnél lényegesen egyszerűbb szerkezetű integrálegyenlet megoldása után kiszámíthatók. Az integrálokban lényeges szerepet játszó Green-fügvény és a sorfejtési együtthatók néhány általános tulajdonságát megismertük. A következő fejezetben az általános eredményeket lineáris közelítés esetében fogjuk alkalmazni és azt várjuk, hogy az irodalomból jól ismert eredményekhez hasonlókat kapunk.

4. Lineáris közelítés

Ennek a fejezetnek a feladata, hogy az előbbiekben talált általános megoldást lineáris közelítés esetében alkalmazzuk. A lineáris közelítés alatt kizárólag azt értjük, hogy az eloszlásfüggvény (3.19) alakú sorfejtéséből csupán az első tagot vesszük figyelembe. Tekintettel a 2. lemma eredményére ebben az esetben az eloszlásfüggvény a H mágneses tértől függçtlen és az elektromos tér, valamint hőmérsékletgradiens komponenseitől lineárisan függ. A lineáris közelítés elnevezést tehát a perturbációkra vonatkoztatjuk és az nincs kapcsolatban valamilyen speciális hőmérsékleti tartománnyal, vagy esetleg a relaxációs idő létezésével. A lineáris köze-

lítésen belül, amely alkalmazása tehát kis perturbációk esetén jogos, lehet esetleg további közelítő módszereket alkalmazni, mint például magas hőmérsékleten érvényes tárgyalást, stb.

Jelen fejezet első felében megmutatjuk, hogy az irreverzibilis termodinamikából jól ismert Onsager-relációk a lineáris közelítés közvetlen eredményeként kaphatók, azokat külön nem kell az elméletbe beépíteni. A fejezet második felében a termoelektromos effektusokat tárgyaljuk és az ezekre jellemző együtthatókat fejezzük ki mikroszkopikus mennyiségekkel. Az említett effektusok természetesen régóta ismeretesek és a rájuk jellemző együtthatókat is sokszor, különböző közelítésekben kiszámolták. A mi eredményeink is hasonlóak lesznek, de a kristályra jellemző mennyiségekkel való kapcsolatot pontosabban írják le.

Mielőtt a lineáris közelítés tárgyalásához kezdenénk, felírjuk az áramokat, amelyek a kísérleti fizikust elsősorban érdeklik, hiszen az eloszlásfüggvény mérésére általában nem áll megfelelő módszer rendelkezésre. Valamilyen P mennyiség transzportját, azaz a P mennyiséghez rendelhető áramsűrűséget a következő integrállal lehet megadni:

$$\bar{j}_P = \frac{1}{4\pi^3} \int P f \, \bar{v} \, d^3 \bar{k} \,. \tag{4.1}$$

Speciálisan a részecske áramsűrűség

$$\bar{j} = \frac{1}{4\pi^3} \int f \bar{v} \, d^3 \bar{k}, \qquad (4.2)$$

ami az "e" elektromos töltéssel szorozva az elektromos áramsűrűséget adja. A hőáramsűrűség az elektronok Fermi-nívónál nagyobb energiájának a transzportja, azaz

$$\overline{w} = \overline{j}_{(E-\zeta)} = \frac{1}{4\pi^3} \int (E-\zeta) f \, \overline{v} \, d^3 \overline{k} \,. \tag{4.3}$$

A hőáramsűrűség fenti definíciója a termodinamika első főtételével van kapcsolatban, ugyanis

$$dE = d'Q + \mu dN \tag{4.4}$$

összefüggésének megfelelően az áramok

$$\overline{u} = \overline{w} + \mu \overline{j}, \tag{4.5}$$

ahol \vec{u} a teljes energia áramsűrűség és μ a kémiai potenciál, ami az elektromos energia és Fermi-energia összege, azaz

$$\mu = eU + \zeta. \tag{4.6}$$

A (4.5) kifejezésből a hőáramsűrűséget kifejezve

$$\overline{w} = \overline{u} - \mu \overline{j} = \frac{1}{4\pi^3} \int (E + eU) f \,\overline{v} \, d^3 \overline{k} - \mu \frac{1}{4\pi^3} \int f \,\overline{v} \, d^3 \overline{k} = \frac{1}{4\pi^3} \int (E - \zeta) f \,\overline{v} \, d^3 \overline{k}, \qquad (4.7)$$

ami megfelel a (4.3) definíciónak.

A további számítások miatt célszerű lesz a (4.2) és (4.3) áramsűrűségeket egy hatos áramsűrűségbe összefoglalni

$$\tilde{J} = [\tilde{J}, \bar{w}] = \frac{1}{4\pi^3} \int f \, \tilde{V} \, d^3 \bar{k}, \qquad (4.8)$$

ahol \tilde{V} a következő hatos sebességet jelöli:

$$\tilde{V} = [\bar{v}, (E - \zeta)\bar{v}]. \tag{4.9}$$

Ezt a hatos áramsűrűséget fogjuk meghatározni az előző fejezet általános eredményeit felhasználva, elsőrendű közelítésben.

A Boltzmann-egyenlet megoldása elsőrendű közelítésben (3.20) és (3.21) szerint

$$f = f_0 + \frac{\partial f_0}{\partial E} \hat{\Phi}_1 \hat{F}, \qquad (4.10)$$

ahol (3.32) alapján

$$\hat{\Phi}_{1} = \int \hat{A}_{1}(\bar{k}') \gamma(\bar{k}, \bar{k}') d^{3}\bar{k}'.$$
(4.11)

Bevezetve a következő hatos erőt:

$$\tilde{F} = -\left[\frac{\partial\mu}{\partial\bar{r}}, \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial\bar{r}}\right],\tag{4.12}$$

a (4.10) kifejezés jobb oldalán a mátrixok szorzata így írható:

$$\hat{\Phi}_1 \hat{F} = \frac{8\pi^3 T_0}{V} \int \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \tilde{V}' \gamma(\bar{k}, \bar{k}') d^3 \bar{k}' \cdot \tilde{F}.$$
(4.13)

A (4.10) kifejezés jobb oldalán szereplő f_0 függvény nem ad járulékot a (4.8) integrálhoz, mert f_0 k-nak páros, \tilde{V} pedig páratlan függvénye. Így az áramsűrűség most már felírható, ha (4.13)-at (4.10)-be, majd az így kapott eredményt (4.8)-ba helyettesítjük

$$\tilde{J} = \frac{2T_0}{V} \iint \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial f'_0}{\partial E'} (\tilde{V} \circ \tilde{V}') \gamma(\bar{k}, \bar{k}') d^3 \bar{k} d^3 \bar{k}' \cdot \tilde{F}, \qquad (4.14)$$

ahol a diadikus szorzást hatos vektorokra is általánosítottuk és így természetesen a transzponáltra fennáll, hogy

$$(\tilde{V} \circ \tilde{V}')^+ = (\tilde{V}' \circ \tilde{V}). \tag{4.15}$$

A (4.14) összefüggést egyszerűbben írhatjuk, ha bevezetjük az

$$\tilde{\tilde{L}} = \frac{2kT}{V} \iint \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial f'_0}{\partial E'} (\tilde{V} \circ \tilde{V}') \gamma(\vec{k}, \vec{k}') d^3 \vec{k} d^3 \vec{k}' \qquad (4.16)$$

hatos tenzort. Ekkor

$$\tilde{J} = \tilde{L}\tilde{F}.$$
(4.17)

Ez az összefüggés az áramok és az erők közötti lineáris kapcsolatot írja le, amely az irreverzibilis termodinamika kiindulási egyenletének tekinthető és – mint látjuk – megalapozását a statisztikus mechanika szolgáltatja, ha csupán elsőrendű

5 Fizikai Folyóirat XIII/I

közelítésben vizsgáljuk a jelenségeket. Míg az irreverzibilis termodinamika nem megy túl ezen a közelítésen és csak fenomenologikus leírást ad, addig a statisztikus mechanika keretein belül lehetőség van magasabb rendű tagok tárgyalására is és a vezetési együtthatók mikroszkopikus mennyiségekkel vannak kifejezve. Az irreverzibilis termodinamikában külön bebizonyítják, hogy a (4.16) tenzor szimmetrikus és ezt a tulajdonságot Onsager-reláció néven tartják számon. Esetünkben ez közvetlenül következik a (3.35) szimmetria tulajdonságból, ha (4.16)-ban az integrálási változókat felcseréljük és alkalmzazuk a (4.15) összefüggést

$$\tilde{\tilde{L}}^+ = \tilde{\tilde{L}}.$$
(4.18)

Vegyük észre, hogy a Green-függvény most felhasznált szimmetriatulajdonsága lényegében a (3.6) összefüggéssel kapcsolatban kihasznált mikroszkopikus reverzibilitás következménye, így az Onsager-relációk levezetése során mi is ezt az elvet használtuk ki — az irodalomhoz hasonlóan [20] —, de ezt már előzőleg beépítettük a Boltzmann-egyenletbe.

Térjünk most vissza a szokásos hármas formalizmusra, hogy egyenleteink áttekinthetőbbek legyenek. A (4.16) hatos tenzor helyett három darab hármas tenzort vezethetünk be:

$$\tilde{\tilde{L}} = \begin{pmatrix} \overline{L}^{(1)} & \overline{L}^{(2)} \\ \overline{L}^{(2)+} & \overline{L}^{(3)} \end{pmatrix},$$
(4.19)

ahol

$$\overline{L}^{(1)} = \frac{2kT}{V} \iint \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \left(\overline{v} \circ \overline{v'} \right) \gamma(\overline{k}, \overline{k'}) d^3 \overline{k} d^3 \overline{k'} = \overline{L}^{(1)+}, \qquad (4.20)$$

$$\overline{L}^{(2)} = \frac{2kT}{V} \iint \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial f'_0}{\partial E'} (\overline{v} \circ \overline{v}') (E' - \zeta) \gamma(\overline{k}, \overline{k}') d^3 \overline{k} d^3 \overline{k}', \qquad (4.21)$$

$$\overline{L}^{(2)+} = \frac{2kT}{V} \iint \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial f'_0}{\partial E'} (\overline{v} \circ \overline{v}') (E - \zeta) \gamma(\overline{k}, \overline{k}') d^3 \overline{k} d^3 \overline{k}', \qquad (4.22)$$

$$\overline{L}^{(3)} = \frac{2kT}{V} \iint \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial f'_0}{\partial E'} (\overline{v} \circ \overline{v}') (E - \zeta) (E' - \zeta) \gamma(\overline{k}, \overline{k}') d^3 \overline{k} d^3 \overline{k}' = \overline{L}^{(3)+}.$$
(4.23)

A részecske- és hőáramsűrűség

$$\bar{j} = -\overline{L}^{(1)}\frac{\partial\mu}{\partial\bar{r}} - \overline{L}^{(2)}\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial\bar{r}} = \overline{L}^{(1)}\left(e\overline{E} - \frac{\partial\zeta}{\partial\bar{r}}\right) - \overline{L}^{(2)}\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial\bar{r}}, \qquad (4.24)$$

$$\overline{w} = -\overline{L}^{(2)+} \frac{\partial \mu}{\partial \overline{r}} - \overline{L}^{(3)} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial \overline{r}} = \overline{L}^{(2)+} \left(e\overline{E} - \frac{\partial \zeta}{\partial \overline{r}} \right) - \overline{L}^{(3)} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial \overline{r}}.$$
 (4.25)

Most meg fogjuk vizsgálni a vezetési jelenségeket és termoelektromos effektusokat.

Az elektromos vezetőképesség tenzora homogén anyagban az elektromos áramsűrűség és elektromos térerősség között létesít kapcsolatot, ha a hőmérsékletgradiens zérus, azaz

$$\frac{\partial T}{\partial \overline{r}} = 0$$
 és $\frac{\partial \zeta}{\partial \overline{r}} = 0$ esetén $\overline{j}_e = e\overline{j} = \overline{\sigma}\overline{E}$. (4.26)

A (4.24) és (4.20) egyenletek alapján

$$\overline{\sigma} = e^2 \overline{L}^{(1)}; \quad \overline{\sigma}^+ = \overline{\sigma}, \tag{4.27}$$

tehát az elektromos vezetőképesség tenzora szimmetrikus.

A hővezetőképesség tenzora a hőáramsűrűség és a hőmérséklet negatív gradiense között létesít lineáris kapcsolatot, ha részecske áram nem folyik, azaz

$$\overline{j} = 0$$
 esetén $\overline{w} = -\overline{\varkappa} \frac{\partial T}{\partial \overline{r}}$. (4.28)

A (4.20)-(4.25) összefüggések alapján

$$\overline{\varkappa} = \frac{1}{T} \{ \overline{L}^{(3)} - \overline{L}^{(2)+} (\overline{L}^{(1)})^{-1} \overline{L}^{(2)} \}; \quad \overline{\varkappa}^{+} = \overline{\varkappa},$$
(4.29)

tehát a hővezetőképesség tenzora is szimmetrikus.

A termoelektromos erő tenzora a kómiai potenciál és a hőmérséklet gradiensei között létesít kapcsolatot, ha részecske áram nem folyik, azaz

$$\bar{j} = 0 \quad \text{eset} \le n \quad -\frac{\partial \mu}{\partial \bar{r}} = \bar{S} \frac{\partial T}{\partial \bar{r}}.$$
(4.30)

A (4.24), (4.20) és (4.21) összefüggések alapján

$$\overline{S} = \frac{1}{T} (\overline{L}^{(1)})^{-1} \overline{L}^{(2)}.$$
(4.31)

Látható, hogy a termoelektromos erő tenzora általában nem szimmetrikus, így általános esetben nem lehet olyan főtengelyrendszert találni, hogy a hőmérsékletgradiens és az általa létesített kémiai potenciál gradiense egy irányba mutassanak, ha a hőmérsékletgradiens a főtengelyek irányába esik. A gyakorlatban legtöbbször előforduló termofeszültséget (4.30) vonal menti integrálja adja.

A teljesség kedvéért fejezzük ki az \overline{L} tenzorokat és az áramsűrűségeket a most bevezetett vezetési együttható tenzorokkal:

$$\overline{L}^{(1)} = \frac{1}{e^2} \,\overline{\sigma},\tag{4.32}$$

$$\overline{L}^{(2)} = \frac{T}{e^2} \,\overline{\sigma} \,\overline{S}, \quad \overline{L}^{(2)+} = \frac{T}{e^2} \,\overline{S}^+ \,\overline{\sigma}, \tag{4.33}$$

$$\overline{L}^{(3)} = T\overline{\varkappa} + \left(\frac{T}{e}\right)^2 \overline{S} + \overline{\sigma}\overline{S}, \qquad (4.34)$$

$$\bar{j}_e = -\frac{1}{e} \,\overline{\sigma} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{r}} + \overline{S} \, \frac{\partial T}{\partial \bar{r}} \right), \tag{4.35}$$

$$\overline{w} = T\overline{S}^{\dagger}\overline{j} - \overline{\varkappa} \frac{\partial T}{\partial \overline{r}}.$$
(4.36)

Az áramok értelmezése nyilvánvaló; az elektromos áramot a kémiai potenciálkülönbség és a termoelektromos erő hozza létre, a hőáram egy része a hővezetéssel, azaz a hőmérsékletkülönbséggel kapcsolatos, másik része a részecskékhez rendelhető \overline{S}^+ "entrópia" szállítása a részecske áram útján.

A termoelektromos effektusok tárgyalása céljából – Callen nyomán [21] – vizsgáljunk egy idealizált kísérleti elrendezést. A szilárdtestben, amelyen a méréseket akarjuk végezni, a hőmérséklet eloszlást külső, végtelen hőkapacitásúnak feltételezett hőtartályok állítják be. A termoelektromos effektusok éppen abban jelentkeznek, hogy a szilárdtest ezektől a hőtartályoktól vesz fel, vagy ezeknek ad le hőt. A leadott hő -div \overline{u} , ahol \overline{u} az energia áramsűrűség. Feladatunk ennek a divergenciának a meghatározása. Írjuk ezt fel a (4.5) összefüggés alapján, de vegyük figyelembe, hogy

$$div_{\bar{i}} = 0,$$
 (4.37)

mert a részecskék nem halmozódhatnak fel a szilárdtest egy pontjában. Ekkor a kérdéses negatív divergencia

$$-\operatorname{div}\overline{u} = -\operatorname{div}\overline{w} - \overline{j}\frac{\partial\mu}{\partial\overline{r}}.$$
(4.38)

Most tekintettel a (4.35) és (4.36) kifejezésekre

$$-\operatorname{div} \overline{u} = \overline{\sigma}^{-1} \overline{j}_e^2 - \operatorname{div} \left(-\overline{\overline{z}} \frac{\partial T}{\partial \overline{r}} \right) - T \operatorname{div} (\overline{S}^+ \overline{j}).$$
(4.39)

Az első tag a szilárdtest által leadott Joule-hő, a másodikat a szilárdtest veszi fel a hőtartálytól és a tiszta hőáram forrássűrűsége, a harmadik tag a Thomson-hőről fog számot adni.

Thomson-effektus alatt a következőt értjük; ha elektromos áram folyik hőmérsékletgradiens jelenlétében, akkor hőleadás, vagy hőfelvétel következik be, mert a részecskék "entrópiája" hőmérsékletfüggő és az áram által történő szállításuk közben különböző hőmérsékletű helyekre kerülnek. Ezt a hőmennyiséget nevezik Thomson-hőnek. Definiáljuk a τ Thomson-együttható tenzort a következő összefüggéssel:

$$(-\operatorname{div} \bar{u})_{1h} = (\bar{\tau}_{f_e}) \frac{\partial T}{\partial \bar{r}}, \qquad (4.40)$$

ahol bal oldalon a Thomson-hő áll, ami megegyezik a (4.39) egyenlet jobb oldali harmadik tagjával. Ezeket összehasonlítva homogén anyagban

$$\overline{\tau} = -\frac{T}{e} \frac{\partial \overline{S}^+}{\partial T}.$$
(4.41)

A negatív előjel azt jelenti, hogy ha az elektromos áram és a hőmérsékletgradiens egyirányú, akkor a szilárdtest vesz fel hőt a hőtartálytól. Szokásos $\overline{\tau}$ -t "elektromos fajhőnek" is nevezni olyan értelemben, ahogy \overline{S}^+ a részecske "entrópia", illetve \overline{S}^+/e az "elektromos entrópia".

Két újabb termoelektromos effektust várhatunk, ha két anyag érintkezési felülete mentén vizsgáljuk a viszonyokat. Egyrészt, ha hőmérsékletgradiens nincs,

de elektromos áram folyik, akkor a hőáramnak ugrása van, ami Peltier-effektus néven ismeretes. A π_{AB} Peltier-tenzort a

$$\overline{w}_A - \overline{w}_B = \overline{\pi}_{BA}\overline{j}_e, \quad \frac{\partial T}{\partial \overline{r}} = 0$$
 (4.42)

összefüggés definiálja, ahol az indexek az A és B anyagra utalnak, az áramok A-ból B-be folynak. Ezt az egyenletet a (4.36) összefüggéssel összehasonlítva tekintettel (4.37)-re

$$\overline{\pi}_{AB} = \frac{T}{e} \left(\overline{S}_B^+ - \overline{S}_A^+ \right). \tag{4.43}$$

A Peltier-hő a hőáram ugrásából adódik és (4.42) infinitézimális térfogati integráljából, vagy a (4.39) egyenlet jobb oldali harmadik tagjából számítható. Másrészt, ha elektromos áram nem folyik, de hőmérsékletgradines van, akkor a kémai potenciál deriváltjának van ugrása, amit Seebeck-effektusnak neveznek. Az \bar{e}_{AB} Seebeck-tenzort a következő összefüggés definiálja:

$$\frac{1}{e}\left\{\left(\frac{\partial\mu}{\partial\bar{r}}\right)_{A}-\left(\frac{\partial\mu}{\bar{v}\bar{r}}\right)_{B}\right\}=\overline{\varepsilon}_{AB}\frac{\partial T}{\partial\bar{r}}, \quad \bar{j}=0,$$
(4.44)

amit a (4.35) egyenlettel összehasonlítva

$$\overline{\tilde{e}}_{AB} = \frac{1}{e} (\overline{S}_B - \overline{S}_A). \tag{4.45}$$

Ez az effektus a termoelektromos erőnek felel meg különböző anyagok jelenléte esetén.

Az ismertetett termoelektromos effektusok általában együttesen fordulnak elő és gondos kísérleti elrendezést igényel, ha egymástól elkülönítve kívánjuk azokat vizsgálni. A teljesség kedvéért feljegyezzük még a Kelvin-relációkat tenzori formában:

$$\overline{\pi}_{AB} = T \overline{\varepsilon}_{AB}^+, \qquad (4.46)$$

$$\overline{\tau}_{A} - \overline{\tau}_{B} = T \, \frac{\partial \widetilde{\varepsilon}_{AB}^{+}}{\partial T}. \tag{4.47}$$

A Boltzmann-egyenlet elsőrendű közelítésben történt megoldása módot adott arra, hogy a vezetési jelenségeket és termoelektromos effektusokat tárgyaljuk. A közelítés, amit eddig alkalmaztunk, annyi volt, hogy a perturbációkból az elektromos teret és hőmérsékletgradienst vettük figyelembe lincárisan. Most szeretnénk megmutatni, hogy ezen belül más, további közelítést is lehet alkalmazni, így pl. nem túl magas hőmérsékleten érvényes a Bethe–Sommerfeld sorfejtés [5], amely szerint, ha g(E) akárhányszor differenciálható függvény és g(0)=0, akkor

$$-\int_{0}^{\infty} g(E) \frac{\partial f_{0}}{\partial E} dE = 2 \sum_{n=0}^{\infty} c_{2n} T_{0}^{2n} \left(\frac{d^{2n}g}{dE^{2n}} \right)_{E=\zeta};$$

$$c_{0} = \frac{1}{2}, \quad c_{2n} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+1}}{l^{2n}} \qquad n = 1, 2, \dots \quad (4.48)$$

Pl.:

$$c_2 = \frac{\pi^2}{12}, \quad c_4 = \frac{7\pi^4}{720}, \text{ stb.}$$

Ha most g(E) speciális szorzat alakú, akkor a Leibnitz-szabály alkalmazásával kaphatjuk a következő hasznos összefüggést:

$$-\int_{0}^{\infty} \frac{\partial f_{0}}{\partial E} (E-\zeta)^{m} G(E) dE = 2 \sum_{n=0}^{\infty} c_{2n} T_{0}^{2n} \prod_{l=1}^{m} (2n+1-l) \left(\frac{\partial^{2n-m} G}{\partial E^{2n-m}} \right)_{E=\zeta}.$$
 (4.49)

Ennek segítségével az \overline{L} tenzorokat majd egyszerűbb alakban írhatjuk nem túl magas hőmérséklet esetén. Előbb azonban a (4.20) -(4.23) integrálokba vezessünk be polárkoordinátákat:

$$d^{3}\overline{k} = \left|\frac{\partial E}{\partial \overline{k}}\right|^{-1} dS \, dE = \frac{dS \, dE}{\hbar \, |\overline{v}|}, \qquad (4.50)$$

ahol dS a felületelemet jelenti a \overline{k} -térben és felhasználtuk (3.3)-t is. Vezessük be még a következő jelölést

$$\overline{\sigma}(E, E') = -\frac{2T_0 e^2}{V \hbar^2} \iint \frac{\overline{v} \circ \overline{v'}}{|\overline{v}| |\overline{v'}|} \gamma(\overline{k}, \overline{k'}) \, dS \, dS' \tag{4.51}$$

és ekkor a (4.20)-(4.23) integrálok így írhatók:

$$\overline{L}^{(1)} = -\frac{1}{e^2} \iint \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \,\overline{\sigma}(E, E') \, dE \, dE', \qquad (4.52)$$

$$\overline{L}^{(2)} = -\frac{1}{e^2} \iint \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial f'_0}{\partial E'} (E' - \zeta) \overline{\sigma} (E, E') dE dE', \qquad (4.53)$$

$$\overline{L}^{(3)} = -\frac{1}{e^2} \iint \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial f'_0}{\partial E'} (E - \zeta) (E' - \zeta) \overline{\sigma} (E, E') dE dE'.$$
(4.54)

Ha most alkalmazzuk a (4.49) sorfejtést és csak az első el nem tűnő tagokat tartjuk meg, akkor

$$\overline{L}^{(1)} \cong \frac{1}{e^2} \,\overline{\sigma}(\zeta,\,\zeta),\tag{4.55}$$

$$\overline{L}^{(2)} \cong \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{kT}{e} \right)^2 \left(\frac{\partial \overline{\sigma}(\zeta, E')}{\partial E'} \right)_{E'=\zeta}, \tag{4.56}$$

$$\overline{L}^{(3)} \simeq \frac{\pi^4}{9} \left(\frac{kT}{\sqrt{e}} \right)^4 \left(\frac{\partial^2 \vec{\sigma}(E, E')}{\partial E \partial E'} \right)_{E, E' = \zeta}.$$
(4.57)

- · · · ·

Ezek segítségével a (4.27), (4.29) és (4.31) vezetési együttható tenzorok

$$\overline{\sigma} \cong \overline{\sigma}(\zeta, \zeta), \tag{4.58}$$

$$\overline{\varkappa} \simeq \frac{\pi^4}{0} \frac{1}{T} \left(\frac{kT}{\sqrt{e}} \right)^4 \left\{ \frac{\partial^2 \overline{\sigma}(E, E')}{\partial E \partial E'} - \frac{\partial \overline{\sigma}(E, \zeta)}{\partial E} \overline{\sigma}^{-1} \frac{\partial \overline{\sigma}(\zeta, E')}{\partial E'} \right\}_{E, E' = \zeta}, \quad (4.59)$$

$$\overline{S} \simeq \frac{\pi^2 k^2}{3} T \left\{ \overline{\overline{\sigma}}^{-1} \frac{\partial \overline{\overline{\sigma}}(\zeta, E')}{\partial E'} \right\}_{E'=\zeta}.$$
(4.60)

A további termoelektromos effektusokra jellemző mennyiségek az utolsó egyenlet (4.41)-be, (4.43)-ba és (4.45)-be történő helyettesítésével már, meghatározhatók az alkalmazott közelítésben.

A teljesség kedvéért vezessük még be a Lorenz-számhoz rendelhető tenzort megjegyezve, hogy ennek mint tenzormennyiségnek csak akkor van értelme, ha σ - és z-ra nézve főtengelyrendszerben dolgozunk, ekkor ugyanis a Lorenz-szám tenzor is diagonális és elemei a főtengelyek irányában mérhető Lorenz-számok. Nem túl magas hőmérsékleten, azaz az elektron mint Fermi-részecske elfajulási hőmérsékleténél alacsonyabb hőmérsékleteken ezt írhatjuk

$$\overline{L} = \frac{1}{\overline{T}} \overline{\sigma}^{-1} \overline{\varkappa} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 \left\{ \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \overline{\sigma}^{-1} \left[\frac{\partial^2 \overline{\sigma}}{\partial E \partial E'} - \frac{\partial \overline{\sigma}}{\partial E} \overline{\sigma}^{-1} \frac{\partial \overline{\sigma}}{\partial E'} \right] \right\}_{E,E'=\zeta} , \quad (4.61)$$

ahol L a Lorenz-szám tenzor.

A következő fejezetben túlmegyünk az elsőrendű közelítésen és míg az elektromos tér és hőmérsékletgradiens szerepét továbbra is lineárisan vesszük figyelembe, a mágneses tér is meg fog jelenni egyenleteinkben.

5. Mágneses tér hatása

A 3. fejezetben előállítottuk a Boltzmann-egyenlet megoldását sorfejtés alakjában, a sorfejtési együtthatókat a (3.32) egyenlet adta. Míg az előző fejezetben a sorfejtésből csak a perturbációban elsőrendű tagokat tartottuk meg, most továbblépünk a közelítésben és mindazokat a tagokat figyelembe fogjuk venni, amelyek az elektromos térerősségtől, vagy a hőmérsékletgradienstől lineráisan függnek tekintet nélkül arra, hogy ezek a tagok a mágneses teret milyen rendben tartalmazzák. Az így nyert közelítésből zérus mágneses tér esetén a már tárgyalt lineáris eredmények adódnak; ha a mágneses teret is csak elsőrendben vesszük figyelembe, akkor a jól ismert galvanomágneses, termomágneses és galvano-termomágneses effektusokat tudjuk tárgyalni, amint azt e fejezet végén meg is tesszük. Mágneses térben másodrendben a mágneses ellenváltozásokat szokás vizsgálni, de lehet további, magasabb rendű tagokat is számítani. Az előző fejezethez hasonlóan elméletünktől nem várjuk új effektusok megjövendölését, csupán az effektusokra jellemző vezetési együtthatók és a kristályra jellemző mikroszkopikus mennyiségek közötti kapcsolat leírását. A transzportegyenlet megoldása (3.10) szerint

$$f = f_0 + \frac{\partial f_0}{\partial E} \Phi \tag{5.1}$$

, alakú, ahol \overline{E} és $\partial T/\partial \overline{r}$ szerint lineáris, de \overline{H} -ban tetszés szerinti közelítésben

$$\Phi = \sum_{N=1}^{\infty} \hat{\Phi}_N \hat{F}^N = \sum_{N=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{6} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_{N-1}=7}^{9} \hat{\Phi}_N^{m, \alpha_1, \dots, \alpha_{N-1}} \hat{F}_{\alpha_{N-1}} \dots \hat{F}_{\alpha_1} \hat{F}_m.$$
(5.2)

Az egyszerűbb írás kedvéért vezessünk be egy $\tilde{\Phi}_N$ hatosvektort, amelynek komponensei definíciószerűen

$$\tilde{\Phi}_{N}^{m} = \sum_{\alpha_{1},...,\alpha_{N-1}=7}^{9} \hat{\Phi}_{N}^{m,\alpha_{1},...,\alpha_{N-1}} \hat{F}_{\alpha_{N-1}}...\hat{F}_{\alpha_{1}}, \quad \tilde{\Phi}_{1}^{m} = \hat{\Phi}_{1}^{m}.$$
(5.3)

Ennek segítségével (5.2) így írható

$$\Phi = \sum_{N=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{6} \tilde{\Phi}_{N}^{m} \hat{F}_{m}.$$
(5.4)

A további számítások céljából fel kell írnunk az (5.2), ill. (5.3) kifejezésekben szereplő sorfejtési együttható mátrixok elemeit. A 2. lemmát kifejező (3.44) összefüggés szerint a (3.32) integrálon belül a szumma nem ad járulékot, így

$$\hat{\Phi}_{N}^{m,\alpha_{1},\ldots,\alpha_{N-1}} = \int \hat{A}_{N}^{m,\alpha_{1},\ldots,\alpha_{N-1}}(\vec{k}')\gamma(\vec{k},\vec{k}') d^{3}\vec{k}'.$$
(5.5)

. Ezeket az együtthatókat most már lépésenként kell előállítani, hiszen az $\hat{A_N}$ mátrix elemei tartalmazzák az (N-1)-ed rendű együtthatókat. $\hat{A_1}$ természetesen ismert, hiszen $\hat{q_0} = f_0$ és ezért írhatjuk, hogy

$$\hat{\Phi}_1^m = \int \hat{A}_1^m(\vec{k}') \gamma(\vec{k}, \vec{k}') d^3 \vec{k}'.$$
(5.6)

A másodrendű együtthatók tekintettel (3.24)-re

$$\hat{\Phi}_{2}^{m,\alpha} = -\frac{8\pi^{3}T_{0}}{V\hbar^{2}c} \int \gamma(\vec{k},\vec{k}'') \,\overline{\omega}_{\alpha=6}^{"} \left[\frac{\partial f_{0}^{"}}{\partial E^{"}} \,\widehat{\Phi}_{1}^{m}(\vec{k}'') \right] d^{3}\vec{k}''.$$
(5.7)

Vegyük figyelembe a tetszés szerinti g(k) differenciálható függvényre vonatkozó

$$\overline{\omega} \left[\frac{\partial f_0}{\partial E} g(\overline{k}) \right] = \frac{\partial f_0}{\partial E} \,\overline{\omega} g(\overline{k}) \tag{5.8}$$

összefüggést, ami $\overline{\omega}$ (3.26) alatti definíciójából és a (3.3) egyenletből közvetlenül következik, valamint írjuk be (5.6)-t is az (5.7) egyenlőségbe, akkor

$$\hat{\Phi}_{2}^{m,\alpha} = -\frac{8\pi^{3}T_{0}}{V\hbar^{2}c} \iint \hat{A}_{1}^{m}(\vec{k}') \frac{\partial f_{0}^{m}}{\partial E^{''}} \gamma(\vec{k},\vec{k}'') \overline{\omega}_{\alpha-6}^{''} \gamma(\vec{k}'',\vec{k}') d^{3}\vec{k}' d^{3}\vec{k}''.$$
(5.9)

Most vezessük be az $\overline{\Omega}$ operátort a

$$\overline{\Omega}g(\overline{k},\overline{k}') = -\frac{8\pi^3 T_0}{V\hbar^2 c} \int \frac{\partial f_0''}{\partial E''} \gamma(\overline{k},\overline{k}'') \overline{\omega}'' g(\overline{k}'',\overline{k}') d^3 \overline{k}''$$
(5.10)

definiáló egyenlettel, amely az operátor hatását írja le egy teszőleges $g(\bar{k}, \bar{k}')$ függvényre.

Közbevetőleg meg kell jegyeznünk, hogy az $\overline{\Omega}$ operátor a szimmetria tulajdonságokat általában nem hagyja változatlanul, amire bizonyos számítások során gondosan ügyelni kell. Így pl. (3.35) alapján $_{0}\gamma(\overline{k}, \overline{k'}) = _{0}\gamma(\overline{k'}, \overline{k})$, de ugyanakkor

$$\overline{\Omega}_{0}\gamma(\overline{k},\overline{k}') = -\overline{\Omega}_{0}\gamma(\overline{k}',\overline{k}), \qquad (5.11)$$

ami közvetlenül következik a parciális integrálással belátható

$$\int g_1(\bar{k})\bar{\omega}g_2(\bar{k})\,d^3\bar{k} = -\int g_2(\bar{k})\bar{\omega}g_1(\bar{k})\,d^3\bar{k}$$
(5.12)

összefüggéshől, ahol g1 és g2 tetszés szerinti függvények.

Visszatérve az (5.9) összefüggésre, az újonnan definiált operátor segítségével az így írható

$$\hat{\Phi}_{2}^{m,\alpha} = \int \hat{A}_{1}^{m}(\vec{k}') \,\overline{\Omega}_{\alpha-6} \,\gamma(\vec{k},\vec{k}') \,d^{3}\vec{k}'.$$
(5.13)

Lépésről lépésre haladva az (5.5) együtthatót a következő integrál állítja elő:

$$\hat{\Phi}_{N}^{m,\alpha_1,\dots,\alpha_{N-1}} = \int \hat{A}_1^m(\vec{k}') \,\overline{\Omega}_{\alpha_1-6} \dots \overline{\Omega}_{\alpha_{N-1}-6} \,\gamma(\vec{k},\vec{k}') \,d^3\vec{k}'. \tag{5.14}$$

Vezessünk be most új jelölést az $\overline{\Omega}$ operátor és a \overline{H}_0 mágneses tér skalárszorzata egymásután történő alkalmazására:

$$(\overline{H}_0\overline{\Omega})^{N-1}\gamma(\overline{k},\overline{k}') = G_N(\overline{k},\overline{k}')$$
(5.15)

és ekkor az (5.3) hatosvektor komponensei így írhatók:

$$\tilde{\Phi}_{N}^{m} = \int \hat{A}_{1}^{m}(\vec{k}') G_{N}(\vec{k}, \vec{k}') d^{3}\vec{k}'.$$
(5.16)

Vagy elvégezve az (5.4) alatt kijelölt összegezéseket és bevezetve a

$$\sum_{N=1}^{\infty} G_N(\bar{k}, \bar{k}') = G(\bar{k}, \bar{k}')$$
(5.17)

jelölést, valamint a (4.9) és (4.12) alatti hatosvektorokat, az (5.4) összefüggést a következő alakban írhatjuk:

$$\Phi = \frac{8\pi^3 T_0}{V} \int \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \tilde{V}' G(\vec{k}, \vec{k}') d^3 \vec{k}' \cdot \tilde{F}.$$
(5.18)

Érdemes ezt a kifejezést összelhasonlítani a lineáris közclítés esetén érvényes (4.13) összefüggéssel. Látható, hogy a különbség csupán annyi, hogy az ottani $\gamma(\overline{k}, \overline{k'})$ helyett most a mágneses teret is tartalmazó $G(\overline{k}, \overline{k'})$ függvény szerepel.

Ennek az új függvénynek a meghatározásához a kristályról újabb információkra természetesen nincs szükségünk; ha ismerjük a $\gamma(\bar{k}, \bar{k'})$ függvényt, akkor integrálással és összegezéssel $G(\bar{k}, \bar{k'})$ már meghatározható. Az E. függelékben bebizonyítiuk a következő nevezetes lemmát:

4. Lemma: A $G(\bar{k}, \bar{k}')$ függvényben most explicite is jelölve a H mágnestér függést, érvényes a következő szimmetria tulajdonság:

·és

$$G(\vec{k}, \vec{k}') = G(-\vec{k}, -\vec{k}')$$

$$G(\vec{H}; \vec{k}, \vec{k}') = {}_{o}G(-H; \vec{k}', \vec{k}).$$
(5.19)

A lemma hasznosnak fog bizonyulni a jelen közelítésben érvényes Onsager-relációk bizonyítása során.

Áz eloszlásfüggvény meghatározása után most már írjuk fel az áramokat. A lineáris közelítésben talált összefüggéseket minden további nélkül alkalmazhatjuk, ha azokban $\gamma(\bar{k}, \bar{k}')$ helyett mindenhol $G(\bar{k}, \bar{k}')$ -t írunk. Így tehát (4.17) és (4.16) összefügggésekhez hasonlóan

$$\tilde{J} = \tilde{L}(\tilde{H})\tilde{F},$$
(5.20)

$$\tilde{\tilde{L}}(\bar{H}) = \frac{2kT}{V} \iint \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial f'_0}{\partial E'} (\tilde{V} \circ \tilde{V}') G(\bar{k}, \bar{k}') d^3 \bar{k} d^3 \bar{k}'.$$
(5.21)

Az integrálási változókat felcserélve és a 4. lemmát, azaz az (5.19) összefüggést kihasználva közvetlenül adódnak a mágneses tér jelenlétében érvényes Onsagerrelációk

$$\tilde{\tilde{L}}^+(\bar{H}) = \tilde{\tilde{L}}(-\bar{H}). \tag{5.22}$$

Hasonlóan a lineáris közelítéshez, (5.20) az irreverzibilis termodinamika alapfeltevései között szerepel, az (5.22) relációkat a mikroszkopikus reverzibilitás elve alapján szokták igazolni és végül a vezetési együtthatókat kifejező (5.21) integrálok a statisztikus mechanika eredményei, amelyek már túlmennek az irreverzibilis termodinamika keretein. Felmerül a kérdés, hogyan alkalmazható egyáltalán ezekre a jelenségekre az irreverzibilis termodinamika, hiszen itt már magasabb rendű közelítéssel állunk szemben. A 2. lemma következményeként a (3.19) sorfejtésben olyan tagok nem szerepelnek, amelyek kizárólag a mágneses teret tartalmaznák, így pusztán mágneses erők áramot nem indítanak. Ebből következően az irreverzibilis termodinamika szempontjából erőnek csak az elektromos teret és a hőmérsékletgradienst kell tekintenj, a mágneses tér hatása pedig – (5.20)-nak megfelelően – az együtthatókba beolvasztható.

A gyakorlati számítások céljára célszerű az $\tilde{L}(\bar{H})$ vezetési együtthatók (5.21) alatt felírt kifejezését a mágneses tér szerint sorbafejtett formában felírni. Az (5.17) és (5.15) összefüggések figyelembevételével

$$\tilde{\tilde{L}}(\bar{H}) = \frac{2kT}{V} \iint \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \left(\tilde{V} \circ \tilde{V}' \right) \sum_{N=0}^{\infty} \left(\bar{H}_0 \overline{\Omega} \right)^N \gamma(\bar{k}, \bar{k}') d^3 \bar{k} d^3 \bar{k}', \quad (5:23)$$

vagy ha definiáljuk a következő együtthatókat

$$\hat{C}_{i,j_{1},...,j_{N},l} = \frac{2kT}{V} \left(-\frac{8\pi^{3} ekT}{V\hbar^{2} c} \right)^{N} \iint \cdots \iint \frac{\partial f_{0}}{\partial E} \frac{\partial f_{0}'}{\partial E'} \frac{\partial f_{0}^{(1)}}{\partial E^{(1)}} \cdots \\ \cdots \frac{\partial f_{0}^{(N)}}{\partial E^{(N)}} \tilde{V}_{i} \tilde{V}_{i}' \gamma(\bar{k}, \bar{k}^{(1)}) \overline{\omega}_{j_{N}}^{(1)} \gamma(\bar{k}^{(1)}, \bar{k}^{(2)}) \cdots \\ \cdots \overline{\omega}_{j_{1}}^{(N)} \gamma(\bar{k}^{(N)}, \bar{k}') d^{3} \bar{k} d^{3} \bar{k}' d^{3} \bar{k}^{(1)} \cdots d^{3} \bar{k}^{(N)},$$
(5.24)

akkor a hatosáram i-ik komponense így írható

$$\tilde{J}_{l} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{j_{1},...,j_{N}=1}^{3} \sum_{l=1}^{6} \hat{C}_{i,j_{1},...,j_{N},l} \tilde{F}_{l} \overline{H}_{j_{N}} ... \overline{H}_{j_{1}}.$$
(5.25)

Az F. függelékben bebizonyítjuk, hogy az (5.24) integrállal definiált együtthatók a következő szimmetria tulajdonsággal rendelkeznek:

$$\hat{C}_{i,j_1,\dots,j_N,l} = (-1)^N \hat{C}_{l,j_N,\dots,j_1,i}.$$
(5.26)

Ebből közvetlenül következik, hogy páratlan N esetén

$$\hat{C}_{i,j,k,...,m,...,k,j,i} = 0.$$
(5.27)

Ezek az eredmények a Jones [13] közleményében található, ide vonatkozó összefüggések általánosításainak tekinthetők, ugyanis ott csak N=1 és N=2 esetére vannak a \hat{C} együtthatók meghatározva, sőt ezekben az esetekben is csak bizonyos közelítésben érvényesek. írjuk fel mi is az együtthatók konkrét alakját ezekre az esetekre. Előbb azonban általánosítsuk a diadikus szorzást több tényező esetére is, éspedig akkor a diadikus szorzat jelentsen egy mátrixot, amelynek elemei

$$(A \circ B \circ \dots \circ D)_{i, j, \dots, l} = A_i B_j \dots D_l, \tag{5.28}$$

ahol az indexek attól függően futnak 1-6, illetve 1-3 értékek között, hogy az illető tényező hatos-, vagy hármasvektor. Ezzel az (5.25) és (5.24) kifejezések is egyszerűbb alakban írhatók:

$$\tilde{J} = \sum_{N=0}^{\infty} \hat{C}_{N+2} \tilde{F} \overline{H}^N, \qquad (5.29)$$

amely utóbbit az (5.24) összefüggésből úgy kaptuk, hogy az (5.12) és (5.8) átalakításokat N-szer egymásután alkalmaztuk. N=0 esetben természetesen a mágneses

tértől független, elsőrendű közelítés eredményeit kapjuk vissza, hiszen megállapodva a $\overline{k}^{(0)} \equiv \overline{k}$ jelölésben és a (4.16) összefüggéssel összehasonlítva

$$\hat{C}_2 = \tilde{L}.\tag{5.31}$$

N=1 esetén a mágneses teret is lineárisan tartalmazó tag együtthatóját kapjuk

$$\hat{C}_{3} = \hat{A} = \frac{16\pi^{3} ek^{2} T^{2}}{V^{2} \hbar^{2} c} \iiint \frac{\partial f_{0}}{\partial E} \frac{\partial f_{0}'}{\partial E'} \frac{\partial f_{0}''}{\partial E''} \gamma(\bar{k}'', \bar{k}') \{ \{ \tilde{V} \circ \bar{\omega}'' \gamma(\bar{k}, \bar{k}'') \circ \tilde{V}' \} d^{3} \bar{k} d^{3} \bar{k}' d^{3} \bar{k}'',$$

$$(5.32)$$

amelyet – mint a következő fejezetben látni fogjuk – Jones megfelelő összefüggésével teljesen hasonló alakúra lehet hozni. N=2 esetén a mágneses teret kvadratikusan tartalmazó tag együtthatóját kapjuk

$$\hat{C}_{4} = \hat{B} = \frac{128\pi^{6}e^{2}k^{3}T^{3}}{V^{3}\hbar^{4}c^{2}} \iiint \frac{\partial f_{0}}{\partial E} \frac{\partial f_{0}'}{\partial E'} \frac{\partial f_{0}''}{\partial E'''} \frac{\partial f_{0}'''}{\partial E''''} \gamma(\vec{k}''', \vec{k}') \{ \{\tilde{V} \circ \overline{\omega}''' \gamma(\vec{k}'', \vec{k}''') \circ \overline{\omega}'' \gamma(\vec{k}, \vec{k}'') \circ \tilde{V}' \} d^{3}\vec{k} d^{3}\vec{k}' d^{3}\vec{k}'' d^{3}\vec{k}'''.$$
(5.33)

amelyet – mint látni fogjuk – már nem lehet *Jones* megfelelő összefüggésével hasonló alakúra hozni csak abban az esetben, ha skalár relaxációs idő létezik, aminek feltételét a következő fejezetben adjuk meg. Meg kell itt jegyeznünk, hogy *Jones* levezetései nem hibásak, mert ő kezdettől fogva skalár relaxációs idő közelítés keretein belül dolgozott. Az (5.26) és (5.27)-ből következő szimmetria tulajdonságok természetesen általánosan érvényesek, azaz

$$\hat{A}_{ijk} = -\hat{A}_{kjl}, \quad \hat{A}_{ijl} = 0; \qquad i, k = 1, ..., 6, j = 1, 2, 3, \qquad (5.34)$$

$$\hat{B}_{1jlk} = \hat{B}_{kljl}; \qquad i, k = 1, \dots, 0, \\ i, l = 1, 2, 3. \tag{5.35}$$

Foglalkozzunk most a galvanomágneses, termomágneses és galvano-termomágneses effektusokkal és próbáljuk ezeknek egységes tárgyalását adni. Ehhez a mágneses térben is elsőrendű közelítés eredményeit fogjuk felhasználni. A hatos áram ebben az esetben

$$\tilde{J} = \tilde{L}\tilde{F} + \hat{A}\tilde{F}\tilde{H}.$$
(5.36)

Hasonló módon, mint a termoelektromos effektusok tárgyalása előtt tettük, próbáljunk valámilyen idealizált kísérleti elképzelést szem előtt tartani. Kezdetben valami \tilde{F}_0 erő indítson \tilde{J}_0 áramot, azaz

$$\tilde{J}_0 = \tilde{\tilde{L}}\tilde{F}_0. \tag{5.37}$$

Most kapcsoljuk be a \overline{H} mágneses teret, amely \tilde{J}_1 áramot,

$$\tilde{J}_1 = \hat{A}\tilde{F}_0\bar{H},\tag{5.38}$$

indít, ha a határfeltételek azt megengedik. Az (5.34) szimmetria tulajdonságok

alapján könnyen belátható, hogy a \tilde{J}_1 áram az \tilde{F}_0 erőre "merőleges", azaz a hatosvektorokra értelmezett skalárszorzatuk eltűnik, ugyanis

$$\tilde{F}_{0}\tilde{J}_{1} = \tilde{F}_{0}\hat{A}\tilde{F}_{0}\bar{H} = \sum_{i=1}^{6}\sum_{j=1}^{3}\sum_{k=1}^{6}\tilde{F}_{0i}\hat{A}_{ijk}\tilde{F}_{0k}\bar{H}_{j} =$$
$$= \sum_{i=1}^{6}\sum_{j=1}^{3}\sum_{k=1}^{6}\frac{1}{2}(\hat{A}_{ijk} + \hat{A}_{kjl})\tilde{F}_{0i}\tilde{F}_{0k}\bar{H}_{j} = 0.$$
(5.39)

Ha az \tilde{F}_0 erőben összefoglalt elektromos tér és hőmérsékletgradiens a kristály valamelyik főtengelyének irányába mutat, akkor a \tilde{J}_1 áram a primér \tilde{J}_0 áramra is merőleges. (Zárójelben jegyezzük meg, hogy köbös szimmetriájú kristály esetén — lásd pl. Jones (13) ide vonatkozó meggondolásait, ami természetesen esetünkben is érvényes — az (5.34) szimmetria tulajdonságok mellett továbbiak is érvényesek, amelyek következtében a \tilde{J}_1 áram a \bar{H} mágneses térre is merőleges lesz.)

A kérdéses effektusok most már a \tilde{J}_1 áram felléptében nyilvánulnak meg, de jellemzésükre – a gyakorlati méréstechnikának megfelelően – azt a hatos erőt lehet megadni, amely hatására a \tilde{J}_1 -t kompenzáló áram indul, azaz

$$\tilde{\tilde{L}}\tilde{F}_1 = -\tilde{J}_1 = -\hat{A}\tilde{F}_0\overline{H}.$$
(5.40)

Az így definiált \tilde{F}_1 erő könnyen meghatározható:

$$\tilde{F}_{1} = -\tilde{\tilde{L}}^{-1}\hat{A}\tilde{\tilde{L}}^{-1}\tilde{J}_{0}\bar{H} = \hat{R}\tilde{J}_{0}\bar{H}, \qquad (5.41)$$

ahol felhasználtuk (5.37)-t és bevezettük az

$$\hat{R} = -\tilde{\tilde{L}}^{-1}\hat{A}\tilde{\tilde{L}}^{-1}; \quad \hat{R}_{ijk} = -\sum_{m,n=1}^{6} (\tilde{\tilde{L}}^{-1})_{im}\hat{A}_{mjn}(\tilde{\tilde{L}}^{-1})_{nk}$$
(5.42)

tenzort, amelyet a hármas írásmód kedvéért a következőképpen bonthatunk fel:

$$\hat{R} = \begin{pmatrix} R_1 & \hat{R}_2 \\ -\hat{R}_2^+ & \hat{R}_3 \end{pmatrix}, \quad \text{pl.:} \quad (\hat{R}_2)_{ijk} = \hat{R}_{ijk} \quad \text{ha} \quad \substack{j=1, 2, 3, \\ j=1, 2, 3, \\ k=4, 5, 6. \end{cases}$$
(5.43)

ahol a transzportált mátrix elemeit úgy kapjuk, hogy az eredeti mátrix első és harmadik, azaz utolsó indexét felcseréljük. Ezzel a megjegyzéssel az (5.34) összefüggés és az abból következő szimmetria tulajdonságok így írhatók:

$$\hat{A}^{+} = -\hat{A},$$
 (5.44)

$$\hat{R}^+ = -\hat{R}, \tag{5.45}$$

$$\hat{R}_1^+ = -\hat{R}_1, \quad \hat{R}_3^+ = -\hat{R}_3.$$
 (5.46)

Meg kell még jegyeznünk, hogy a kompenzáló feszültségek, vagy azok egy része a határfeltételektől függően tranziens áramok útján is létrejöhetnek, így például

a mágneses tér bekapcsolása után keletkezett elektromos áram zárt áramkör hiányában tértöltést eredményez, amint az a Hall-effektus mérése esetén közismert.

Az (5.43) alatti tenzorok bevezetésével írjuk fel (5.41) alapján a kompenzáló erőket, hármas írásmódot alkalmazva. Ekkor

$$-\left(\frac{\partial\mu}{\partial\bar{r}}\right)_{1} = \hat{R}_{1}\bar{j}_{0}\bar{H} + \hat{R}_{2}\bar{w}_{0}\bar{H}, \qquad (5.47)$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{r}} \right)_1 = -\hat{R}_2^+ \bar{j}_0 \bar{H} + \hat{R}_3 \bar{w}_0 \bar{H}.$$
(5.48)

A különböző mágneses effektusok általános esetben együttesen fordulnak elő és ha azokat külön-külön akarjuk tanulmányozni, gondos kísérleti elrendezésre, megfelelő határfeltételek beállítására van szükség. Attól függően, hogy kezdetben milyen áram folyik, majd a mágneses tér bekapcsolása után a járulékos áramot milyen erővel akarjuk kompenzálni, különböző mágneses effektusokról beszélünk, amelyekre még jellemző az is, hogy a határfeltételek milyenek. A kézenfekvő lehetőségeket a következő táblázat szemlélteti:

Primér áram	Kompenzáló erő	Határ- feltétel	Jellemző tenzor	Szokásos elnevezés	Milyen effektus
<i>J</i> ₀	$(\partial \mu / \partial \bar{r})_i$	$\vec{w} = 0$	Â,	adiabatikus Hall	galvano- mágneses
Ĵo	$(\partial T/\partial \bar{r})_{1}$	$\vec{w} = 0$	\hat{R}_2^+	Ettingshausen	galvano-
w _o	$(\partial \mu / \partial \overline{r})_1$	j=0	\hat{R}_2	Ettingshausen-Nernst	mágneses
₩₀	$(\partial T/\partial \vec{r})_1$	<i>j</i> =0	\hat{R}_3	Righi – Leduc	termo- • mágneses

Kézenfekvő lehetőségeket említettünk, mert a kísérleti fizikus elektromos- és hőszigetelő határfeltételeket tud kényelmesen megvalósítani. A primér áramok, kompenzáló erők és határfeltételekre adódó lehetőségeket kombinálva igen nagy számú effektust lehet produkálni, amint azt az irodalomban [5, 20, 21, 22, 23] sokszor meg is teszik, de az ezekre jellemző együtthatók az $\hat{R_1}$, $\hat{R_2}$ és $\hat{R_3}$ mátrix elemeinek ismeretében kiszámíthatók.

A lehetőségek száma tovább növekszik, ha a határfeltételeket különböző anizotrópia effektusokkal kombináljuk, de ilyenek már mágneses tér nélküli esetben is felléphetnek. Így például, ha egy kristályra, nem főtengelyrendszerével egybeeső koordinátarendszerben, x-irányú elektromos teret kapcsolunk és y-, ill., z-irányban szigetelővel vesszük körül, akkor izometrikus esetben

$$\begin{aligned} \tilde{J}_x &= \overline{\sigma}_{xx} \bar{E}_x + \overline{\sigma}_{xy} \bar{E}_y + \overline{\sigma}_{xz} \bar{E}_z ,\\ 0 &= \overline{\sigma}_{yx} \bar{E}_x + \overline{\sigma}_{yy} \bar{E}_y + \overline{\sigma}_{yz} \bar{E}_z ,\\ 0 &= \overline{\sigma}_{zx} \bar{E}_x + \overline{\sigma}_{zy} \bar{E}_y + \overline{\sigma}_{zz} \bar{E}_z , \end{aligned}$$
(5.49)

amelyek alapján a tértöltés által létrehozott $\overline{E_y}$ és $\overline{E_z}$ elektromos tér már kiszámítható, de nem tévesztendő össze a Hall-feszültséggel, hiszen mágneses teret nem is alkalmaztunk. Így pl. szokás az irodalomban [pl. 22, 23] kétféle Nernst-effektusról beszélni, amelyek azonban az általunk klasszifikált Ettingshausen és Ettingshausen–Nernst effektusokban már bent foglaltatnak, ha az előbbi táblázat első két oszlopában szereplő vektoroknak csupán x-konponenseit vesszük figyelembe és a mágneses térről feltesszük, hogy z-irányú.

Szokásos még beszélni a különböző effektusok izotermikus és adiabatikus változatáról. Ha azonban nem engedjük meg az olyan kijelentéseket, mint például: *x*-irányban izotermikus, azaz $\partial T/\partial x = 0$, vagy *y*-irányban adiabatikus, azaz $\overline{w_y} = 0$, akkor nyilván csak tiszta elektromos, vagy galvano-mágneses effektusok esetén van értelme ilyen megkülönböztetést tenni. Más szóval, a fenti megállapodást elfogadva, csak a vezetőképesség és a Hall-effektus tenzorokat kell izotermikus és adiabatikus esetre megadni. Ezeket a számításokat a teljesség kedvéért elvégezzük.

A (4.26) összefüggéssel már definiáltuk az izotermikus elektromos vezetőképességet, számítsuk ki most az adiabatikus vezetőképesség tenzorát. Definíciószerűen

$$\overline{\varrho}_a \overline{j}_e = -\frac{1}{e} \frac{\partial \mu}{\partial \overline{r}} \quad \text{ha} \quad \overline{w} = 0, \tag{5.50}$$

ahol bevezettük a

$$\overline{\varrho}_a = \overline{\sigma}_a^{-1} \tag{5.51}$$

adiabatikus ellenállás tenzort. Most tekintettel a (4.35) és (4.36) összefüggésekre

$$\overline{\varrho}_a = \overline{\varrho}_{izoterm} + \frac{T}{e} \overline{S} \overline{\varkappa}^{-1} \overline{S}^+, \qquad (5.52)$$

ahol természetesen az izotermikus ellenállás tenzor

$$\overline{\varrho}_{izoterm} = \overline{\sigma}^{-1}.$$
(5.53)

Az értelmezés világos: ha valamilyen módon akadályozzuk a hőáramot – például megfelelő hőmérsékletgradiens bekapcsolásával –, akkor ez elektromos szempontból úgy jelentkezik, hogy az izotermikus ellenálláshoz egy járulékos tag adódik.

Adósak vagyunk még az izotermikus Hall-effektus tárgyalásával. Ebben az esetben nem törődünk azzal, hogy milyen hőáramok folynak, a J_1 járulékos áramnak csupán első három komponensét kívánjuk kompenzálni egy \overline{E}_1 elektromos térrel, hiszen \tilde{F}_1 többi része izotermikus esetben zérus. Így tehát

$$-\tilde{j}_1 = -\hat{A}_1 \bar{E}_0 \bar{H} = e \overline{L}_1 \bar{E}_1; \quad (\hat{A}_1)_{ijk} = \hat{A}_{ijk} \qquad i, j, k = 1, 2, 3, \quad (5.54)$$

ahol (5.43) mintájára az A mátrixot is négy almátrixra bontottuk. Bevezetve az izotermikus Hall-együttható tenzort

$$\hat{R}_{izoterm} = -\bar{L}_{1}^{-1}\hat{A}_{1}\bar{L}_{1}^{-1}, \qquad (5.55)$$

a Hall-feszültségnek megfelelő elektromos teret a szokásos alakban írhatjuk

$$e\overline{E}_1 = \hat{R}_{\text{izoterm}}\overline{J}_0\overline{H}. \tag{5.56}$$

Az \hat{R} izoterm és \hat{R}_i mátrixok közötti kapcsolat is könnyen megadható, ha az (5.47) összefüggésben az izotermikus hőáramot helyettesítjük (4.36) alapján

$$e\overline{E}_{1} = (\hat{R}_{1} + T\hat{R}_{2}\overline{S}^{+})\overline{j}_{0}\overline{H}; \quad \hat{R}_{izoterm} = \hat{R}_{1} + T\hat{R}_{2}\overline{S}^{+}.$$
 (5.57)

Az adiabatikus és izotermikus Hall-együtthatók között az ellenállásokhoz hasonló kapcsolat áll fenn.

Amint az (5.39) egyenlet alapján láttuk, valamelyik főtengely irányába mutató erő esetén a mágneses térben is elsőrendű tag az áram kifejezésében merőleges a primér áramra. Ez annyit jelent, hogy az ún. mágneses ellenállás változás nem elsőrendű effektus, azaz a mágneses tértől nem lineárisan függ. Ha erről az effektusról is számot akarunk adni, akkor a mágneses térben kvadratikus tagot is figyelembe kell venni. Ekkor általában a hatos áram

$$\tilde{J} = \tilde{L}\tilde{F} + \hat{A}\tilde{F}\bar{H} + \hat{B}\tilde{F}\bar{H}^2.$$
(5.58)

Ha most izotermikus esetben csupán az elektromos áram másodrendű járuléka érdekel minket, akkor a \hat{B} mátrixot a már többször alkalmazott módon négy almátrixra bontva

$$\bar{I}_{e2} = e^2 \hat{B}_1 \bar{E} \bar{H}^2 = \bar{B} \bar{E}, \qquad (5.59)$$

ahol a most bevezetett \overline{B} hármas tenzor mátrixának egy eleme

$$\overline{B}_{il} = e^2 \sum_{j,k=1}^{3} \hat{B}_{ijkl} \overline{H}_k \overline{H}_j = \overline{B}_{li}, \qquad (5.60)$$

azaz a tenzor természetesen szimmetrikus, és az (5.33) integrál alapján meghatározható.

A gyakorlati számítások általában a most követett módszerre, azaz a $G(\bar{k}, \bar{k}')$ sorfejtésére korlátozódnak. Elvi meggondolások esetén, vagy abban a szerencsés helyzetben, ha sikerül a $G(\bar{k}, \bar{k}')$ függvényt előállítani, akkor az $\tilde{L}(\bar{H})$ vezetési együtthatókat az (5.21) integrál szolgáltatja. Ebben az esetben a lincáris közelítés során az előző fejezetben talált összefüggéseket használhatjuk formálisan az áramok meghatározására, de most természetesen $\bar{\sigma}, \bar{z}$ és \bar{S} a mágneses térnek is függvényei.

Eltekintve attól, hogy az elektromos térben és hőmérsékletgradiensben elsőrendű közelítést alkalmaztunk az utolsó két fejezetben, tárgyalásunk teljesen általános volt. Ismeretes, hogy relaxációs idő bevezetésével az eredmények egyszerűbb alakúak. A következő fejezetben ezt a problémát vizsgáljuk meg.

6. Relaxációs idő közelítés

A szilárdtestek vezetési jelenségeinek tárgyalása során az irodalomban gyakran alkalmazott eljárás az ún. relaxációs idő közelítés. Ez alatt a legegyszerűbb esetekben azt értik, hogy az (1.4) ütközési integrált a

$$\left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{\rm itk} = -\frac{f - f_0}{\tau(\bar{k})} \tag{6.1}$$

formulával helyettesítik, ahol a $\tau(\bar{k})$ skalár relaxációs időre általában a mérési eredmények alapján következtetnek. Nyilvánvaló, hogy az (1.4) alatti bonyolult szerkezetű integrál ilyen egyszerű alakkal történő helyettesítése tetszőleges $\tau(\bar{k})$ függvényt feltételezve is, csak nagyon speciális feltételek esetén lehetséges. Általános megoldásunk birtokában éppen ezeket a feltételeket akarjuk megvizsgálni.

Gondolatmenetünk a következő lesz; a tapasztalat azt mutatja, hogy ha a (6.1) egyenletben szereplő skalár relaxációs időt például elektromos-, vagy hővezetési mérések alapján határozzák meg, akkor az így kapott eredmények általában nem egyeznek egymással. Ezért célszerűnek látszik valamilyen általánosabb relaxációs idő fogalmat bevezetni. Ha megvizsgáljuk a vezetési együtthatók lineáris közelítésben érvényes (4.16) összefüggését, vagy a mágneses teret is lineárisan figyelembe vevő (5.32) kifejezést, akkor arra a következtetésre juthatunk, hogy ezeket egyszerűbb alakban lehet írni, ha bevezetjük a következő matematikai helyettesítést:

$$\overline{\tau}^{(1)}\overline{v} = -\frac{8\pi^3 T_0}{V} \int \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \overline{v}' \gamma(\overline{k}, \overline{k}') d^3 \overline{k}',$$

$$\overline{\tau}^{(2)}\overline{v} = -\frac{8\pi^3 T_0}{V(E-\zeta)} \int \frac{\partial f'_0}{\partial E'} (E'-\zeta) \overline{v}' \gamma(\overline{k}, \overline{k}') d^3 \overline{k}'.$$
(6.2)

Összefoglalva a $\overline{\tau}^{(1)}$ és $\overline{\tau}^{(2)}$ hárnas tenzorokat egy hatos tenzorba:

$$\tilde{\tilde{\tau}} = \begin{pmatrix} = \left(\overline{\tilde{\tau}}^{(1)} \quad \overline{0} \\ \overline{0} \quad \overline{\tilde{\tau}}^{(2)} \end{pmatrix},$$

$$\tilde{\tilde{\tau}} \tilde{V} = -\frac{8\pi^3 T_0}{V} \int \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \quad \tilde{V}' \gamma(\bar{k}, \bar{k}') \, d^3 \bar{k}'.$$
(6.2a)

Ezzel definiáltuk a $\tilde{\tau}(k)$ relaxációs idő hatos-tenzort, ami pillanatnyilag még csak azt a célt szolgálja, hogy segítségével néhány vezetési együttható integrálban a $\gamma(k, k')$ Green-függvény helyett, annak bizonyos (6.2) típusú "átlagértékét" tudtuk bevezetni. A definíció még nem teljes, hiszen a (6.2) vektor-egyenlet hat egyenletnek felel meg, amely csak akkor határozza meg a $\tilde{\tau}$ tenzor 18 elemét, ha megköveteljük, hogy az szimmetrikus legyen és a (6.2) definiáló egyenlet a főtengelyrendszerben érvényes. Ez a főtengelyrendszer legyen azonos azzal, amelyben a (4.27) alatt meghatározott $\bar{\sigma}$ elektromos vezetőképpesség tenzora diagonális. Köbös kristály esetén például ez természetesen a kristály tengelyrendszerével esik egybe. Az így most már egyértelműen meghatározható relaxációs idő tenzorral a vezetési együtthatók valóban egyszerűbben írhatók, hiszen (4.16) helyett

$$\tilde{\tilde{L}} = -\frac{1}{4\pi^3} \int \frac{\partial f_0}{\partial E} \left(\tilde{V} \circ \tilde{V} \right) \tilde{\tilde{\tau}} d^3 \bar{k}, \qquad (6.3)$$

illetve (5.32) helyett

$$\hat{A} = -\frac{e}{4\pi^3 \hbar^2 c} \int \frac{\partial f_0}{\partial E} \left(\tilde{\tau} \, \tilde{V} \circ \overline{\omega} \circ \tilde{\tau} \, \tilde{V}\right) d^3 \overline{k}.$$
(6.4)

6 Fizikai Folyóirat XIII/1

Ezután két kérdés merül fel; egyrészt milyen feltételek mellett lehet a relaxációs idő tenzor helyett skalár relaxációs időről beszélni, másrészt ezeket a relaxációs idő mennyiségeket — vagy a tenzort, vagy a skalárt — mikor lehet közvetlenül a Boltzmann-egyenletbe helyettesíteni a (6.1) összefüggéshez hasonló módon. Ha ilyen helyettesítés lehetséges, akkor természetesen a vezetési együtthatók is tartalmazni fogják a megfelelő relaxiácós idő mennyiségeket. Fordítva persze nem érvényes az állítás; ha a vezetési együtthatókban valamilyen helyettesítés elvégezhető, az nem bizíos, hogy ugyanúgy alkalmazható a kiindulásként szereplő Boltzmannegyenletben is. Érdeklődve várjuk, hogy a felvetett kérdésekre a feleletet a kristály mikroszkopikus tulajdonságai határozzák-e meg, vagy az, hogy az alkalmazott (3.19) sorfejtésben milyen rendű közelítésig megyünk el, esetleg mindkettő szerepet játszik a relaxációs idő bevezethetőségében.

Mindenekelőtt az első kérdésre adunk választ. A G. függelékben bebizonyítjuk a következő lemmát:

5. Lemma: A (6.2) integrállal definiált relaxációs idő tenzor akkor írható a

$$\tilde{\tilde{\tau}} = \tau \tilde{\tilde{1}}$$
 (6.5)

alakban, azaz akkor helyettesíthető skalár relaxációs idővel, ha a normált $V(\bar{k}, \bar{k}')$ szimmetrizált átmeneti valószínűség ortogonális a $\tilde{V}' \cdot \partial f'_0 / \partial E'$ függvényre, azaz

$$\int \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \tilde{V}' \frac{V(\bar{k}, \bar{k}')}{V(\bar{k}')} d^3 \bar{k}' = 0$$
(6.6)

és ekkor

$$\tau = -\frac{8\pi^3 T_0}{V} \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{1}{V(\bar{k})}.$$
(6.7)

Ezek szerint kizárólag a kristály mikroszkopikus tulajdonságaira jellemző $V(\overline{k}, \overline{k'})$ függvénytől függ, hogy a relaxációs idő tenzor helyett mikor beszélhetünk skalár relaxációs időről. Rögtön szeretnénk egy példát mutatni arra, hogy milyen típusú szórási mechanizmusok esetén teljesül a (6.6) ortogonalitási feltétel. Tegyük fel, hogy az elektron a \overline{k} állapotból azonos valószínűséggel szóródik a +k' és $-\overline{k'}$ állapotokba, azaz az átmeneti valószínűségre fennáll az

$$W(\overline{k}, \overline{k}') = W(\overline{k}, -\overline{k}') \tag{6.8}$$

összefüggés, de akkor (3.6) alapján

$$V(\vec{k}, \vec{k}') = V(\vec{k}, -\vec{k}'), \tag{6.9}$$

amely utóbbi szerint a (6.6) integrandusza páratlan függvény lesz, hiszen a hatossebesség \bar{k} -nak páratlan függvénye, és így az integrál zérust eredményez. Megjegyezzük itt, hogy ez a szórási kép sok félvezető esetén nagyon jó közelítésnek tekinthető.

Abban az esetben, ha a kristályban uralkodó szórási mechanizmus összhangban van a (6.6) ortogonalitási relációval, akkor egyidejűleg a következő ortogo-
nalitási összefüggések is teljesülnek:

$$\int \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \tilde{V}' \Gamma(\vec{k}, \vec{k}') d^3 \vec{k}' = 0, \qquad (6.10)$$

$$\int \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \tilde{V}' \frac{\Gamma(\bar{k}', \bar{k})}{V(\bar{k}')} d^3 \bar{k}' = 0, \qquad (6.11)$$

amint azt a G. függelékben szintén beláttuk.

Most rátérünk a második kérdés vizsgálatára és először a lineáris közelítés keretein belül nézzük meg, hogy relaxációs idő közvetlenül a Boltzmann-egyenletbe helyettesíthető-e. Általános esetben a Boltzmann-egyenletet (3.27) és (3.13) alapján a következő alakban írhatjuk fel

$$\sum_{N=1}^{\infty} \hat{A}_N \hat{F}^N = \frac{8\pi^3 T_0}{V} I.$$
 (6.12)

Mint a fejezet elején már (6.1)-ben felírtuk, a legegyszerűbb relaxációs idő közelítések feltételezik, hogy az ütközési integrál a következő

$$I = -\frac{f - f_0}{\tau} \tag{6.13}$$

alakban írható. Az f eloszlásfüggvény konkrét ismeretében ellenőrizhetjük, hogy ez a helyettesítés jogos-e és látni fogjuk, hogy az általunk definiált relaxációs idővel ezt tényleg meg lehet csinálni, ha bizonyos feltételek teljesülnek.

Lineáris közelítésben a (6.12) egyenletet így írhatjuk

16.0

$$\hat{A}_{1}\hat{F} = \frac{8\pi^{3}T_{0}}{V}I,$$
(6.14)

ahol természetesen az ütközési integrálból is csak az clsőrendű tagokat kell figyelembe venni. Az egyenlet bal oldalát a (3.24), illetve (4.9) és (4.12) összefüggések figyelembevételével átalakíthatjuk

$$\hat{A}_1 \hat{F} = \frac{8\pi^3 T_0}{V} \frac{\partial f_0}{\partial E} \tilde{V} \tilde{F}.$$
(6.15)

Most megpróbáljuk a (6.13) ütközési inetgrál helyettesítést érvényesíteni, de nem skalár, hanem általánosabb relaxációs idő kifejezéssel, azaz megpróbáljuk a (6.14) Boltzmann-egyenletet a következő alakban felirni:

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} \left(\tilde{\tilde{\tau}} \,\tilde{V}\right) \tilde{F} = -\left(f - f_0\right). \tag{6.16}$$

A jobb oldalt (4.10), illetve az elsőrendű közelítésben érvényes (4.13) megoldás alapján helyettesítve azt találjuk, hogy az egyenlet kielégül, ha bal oldalra a (6.2) alatt definiált relaxációs idő tenzort írjuk. Következésképpen a Boltzmann-egyenletet elsőrendű közelítésben mindig fel lehet írni a (6.16) alakban, tehát egy relaxációs idő tenzor segítségével, amelynek a bevezetése tehát újabb közelítést nem

jelent. Ha ezen túlmenően a kristályban a szórási mechanizmus a (6.6) ortogonalitási relációval összeegyeztethető, vagy közelítőleg feltételezhető ilyen szórási mechanizmus – és ez már lehet újabb közelítés – akkor a tenzor helyett skalár relaxációs idő vezethető be és az ütközési integrál valóban a (6.13) alakú lesz. A vezetési együtthatókat elsőrendű közelítésben általában a (6.3) összefüggés szolgáltatja, illetve a (6.6) ortogonalitási relációval összeegyeztethető szórási mechanizmus esetén

$$\tilde{\tilde{L}} = -\frac{1}{4\pi^3} \int \frac{\partial f_0}{\partial E} \tau(\bar{k}) \left(\tilde{V} \circ \tilde{V}\right) d^3 \bar{k}, \qquad (6.17)$$

amely már teljes mértékben egyezik az irodalomban – pl. [13] – használatos kifejezésekkel. Vegyük észre, hogy a relaxációs idő tenzor bevezetése csak formai egyszerűsítést jelent, hiszen a (6.2) definiáló összefüggésben szerepel a $\gamma(\bar{k}, \bar{k}')$ függvény, amelynek meghatározása eddig is a problémát jelentette. Ha skalár relaxációs időről beszélhetünk, akkor a $\gamma(\bar{k}, \bar{k}')$ Green-függvény konkrét ismeretére nincs szükségünk a vezetési együtthatók meghatározása céljából.

Ha most tovább megyünk és az elektromos térben és hőmérséklet gradiensben lineáris tagok mellett a mágneses tér hatását is figyelembe vesszük, akkor a Boltzmann-egyenletet így írhatjuk:

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} \tilde{V}\tilde{F} + \frac{1}{\hbar c} \left[\bar{v} \times \bar{H}_0 \right] \frac{\partial \varphi}{\partial \bar{k}} = I, \tag{6.18}$$

amit legkönnyebben a (3.12) egyenlet alapján láthatunk be. Bevezetve a (3.26) jelölést és felhasználva az (5.8) egyenlőséget, az előbbi (6.18) egyenletet átalakíthatjuk és a következő formában írhatjuk:

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} \left\{ \tilde{V} \tilde{F} - \frac{1}{\hbar^2 c} \left(\tilde{H}_0 \bar{\varpi} \right) \Phi \right\} = I,$$
(6.19)

vagy továbbmenően felhasználva az (5.18) egyenlőséget és bevezetve a

$$\tilde{G} = \frac{8\pi^3 T_0}{V} \int \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \tilde{V}' G(\vec{k}, \vec{k}') d^3 \vec{k}'$$
(6.20)

jelölést, egyenletünk így alakul

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} \left\{ \tilde{V} - \frac{1}{\hbar^2 c} \left(\tilde{H}_0 \tilde{\omega} \right) \tilde{G} \right\} \tilde{F} = I.$$
(6.21)

Hasonlóan mint a lineáris közelítés esetén tettük, az ütközési integrál helyett vezessünk be relaxációs idő tenzort és próbálkozzunk a (6.21) Boltzmann-egyenlet helyett a következő formával

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} \left\{ \tilde{\tau} \left(\tilde{V} - \frac{1}{\hbar^2 c} \left(\tilde{H}_0 \overline{\omega} \right) \tilde{G} \right) \right\} \tilde{F} = -(f - f_0).$$
(6.22)

Az eredeti Boltzmann-egyenlet megoldásának birtokában ellenőrizni fogjuk, hogy ez a felírás mikor, milyen feltételek mellett helyes. Valójában ezt a megoldást már felhasználtuk az (5.18) egyenlőség alkalmazásával, így azt kell vizsgálnunk, hogy

84

milyen körülmények között nem vezet (6.22) ellentmondásra. Alkalmazzuk ismét az (5.18) egyenlőséget és a (6.20) jelölést

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} \,\tilde{\tau} \left\{ \tilde{V} - \frac{1}{\hbar^2 c} \left(\bar{H}_0 \,\bar{\omega} \right) \tilde{G} \right\} = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \,\tilde{G} \,. \tag{6.23}$$

Tekintettel a $G(\bar{k}, \bar{k}')$ függvényt definiáló (5.17) és (5.15) összefüggésekre

$$\tilde{G} = \frac{8\pi^3 T_0}{V} \int \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \tilde{V}' \sum_{N=1}^{\infty} (\bar{H}_0 \bar{\Omega})^{N-1} \gamma(\bar{k}, \bar{k}') d^3 \bar{k}' =$$

$$= \frac{8\pi^3 T_0}{V} \left\{ \int \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \tilde{V}' \gamma(\bar{k}, \bar{k}') d^3 \bar{k}' + \int \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \tilde{V}' \sum_{N=2}^{\infty} (\bar{H}_0 \bar{\Omega})^{N-1} \gamma(\bar{k}, \bar{k}') d^3 \bar{k}' \right\}.$$
(6.24)

Ha ezt a (6.23) egyenlet jobb oldalába helyettesítjük, akkor figyelembe véve a $\tilde{\tilde{\tau}}$ tenzor (6.2) definícióját, az első tagok megegyeznek, így marad

$$\tilde{\tilde{\tau}}(\overline{H}_{0}\overline{\omega})\tilde{G} = -\left(\frac{8\pi^{3}T_{0}}{V}\right)^{2} \int \int \frac{\partial f_{0}'}{\partial E'} \frac{\partial f_{0}''}{\partial E''} \cdot \gamma(\overline{k}, \overline{k}'')\tilde{V}'(\overline{H}_{0}\overline{\omega}'')G(\overline{k}'', \overline{k}') d^{3}\overline{k}' d^{3}\overline{k}'', \qquad (6.25)$$

ahol a jobb oldal második tagjában új összegező indexet vezettünk be és ismét figyelembe vettük az (5.17), illetve (5.10) összefüggéseket. Vezessünk be most új jelölést

$$(\overline{H}_0 \overline{\omega}) \tilde{G} = \tilde{K} \tag{6.26}$$

és ekkor, ha (6.20) összefüggést is felhasználjuk, az előbbi (6.25) így írható:

$$\tilde{\tilde{\tau}}\tilde{K} = -\frac{8\pi^3 T_0}{V} \int \frac{\partial f_0''}{\partial E''} \tilde{K}'' \gamma(\bar{k}, \bar{k}'') d^3 \bar{k}''.$$
(6.27)

Ez az egyenlet teljesen analóg a \tilde{t} tenzort definiáló (6.2) összefüggéssel, csak az ottani \tilde{V} hatos sebesség helyett itt egy \tilde{K} hatos vektor van, amelyben a kristálytól független mennyiségek, például a H_0 külső mágneses tér, is szerepelnek. Ugyanakkor a relaxációs idő tenzortól mi megkívánjuk, hogy kizárólag a kristályra jellemző, egyértelműen meghatározható mennyiség legyen, így tehát ellentmondásra jutottunk. Következésképpen az elektromos térben és hőmérséklet gradiensben lineáris, de a mágneses teret is figyelembe vevő Boltzmann-egyenlet általában nem írható fel relaxációs idő tenzor bevezetésével. Érdekes itt megjegyezni, hogy bár a Boltzmann-egyenlet nem írható fel relaxációs idő tenzorral, a vezetési együtthatók közül az, amelyik a mágneses teret is csak lineárisan tartalmazó taggal·kapcsolatos, felírható relaxációs idő tenzorral, mint azt (6.4)-ben már láttuk.

Kérdéses még, hogyan módosulnak eredményeink, ha skalár relaxációs idő vezethető be, azaz a szórási mechanizmus a kristályban összeegyeztethető a (6.6) ortogonalitási relációval. Ennek a feltételnek a következményeit részletesebben kicsit később, a teljesen általános, tetszés szerinti rendű közelítés tárgyalásával kapcsolatban vizsgáljuk meg. Ott látni fogjuk, hogyha skalár relaxációs idővel írjuk fel a Boltzmann-egyenletet, akkor egy ún. ekvivalens egyenletet kapunk,

amelynek megoldása egy, a hatos \tilde{V} sebességre ortogonális tagtól eltekintve megegyezik az eredeti Boltzmann-egyenlet megoldásával. Ez a bizonyos ortogonális tag a hatos áramhoz nem ad járulékot, hiszen a

$$\tilde{J} = \frac{1}{4\pi^3} \int \tilde{V}(f_{ekv} + f_{ort}) d^3 \bar{k}$$
(6.28)

integrál második tagja éppen az ortogonalitás miatt eltűnik.

Ebben a mágneses tértől eltekintve lineáris esetben skalár relaxációs idővel az eloszlásfüggvény is egyszerűen meghatározható, ugyanis a Boltzmann-egyenlet (6.19) alakja helyett a következő

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} \left\{ \tilde{V} \tilde{F} - \frac{1}{\hbar^2 c} \left(\bar{H}_0 \bar{\omega} \right) \Phi \right\} = -\frac{f - f_0}{\tau} = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\Phi}{\tau}$$
(6.29)

ekvivalens egyenlet játszik szerepet, amelyben és a fejezet további részében mindenütt az "ekv" indexet elhagytuk és amelynek megoldása

$$\Phi = -\sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{e\tau}{\hbar^2 c} \vec{H} \vec{\omega} \right)^N \tau \, \tilde{V} \cdot \tilde{F}, \tag{6.30}$$

amiről behelyettesítéssel könnyen meggyőződhetünk. A hatos áram (4.8) szerint

$$\tilde{J} = -\frac{1}{4\pi^3} \int \frac{\partial f_0}{\partial E} \left\{ \tilde{V} \circ \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{e\tau}{\hbar^2 c} \, \vec{H} \, \vec{\omega} \right)^N \tau \, \tilde{V} \right\} d^3 \vec{k} \cdot \tilde{F}.$$
(6.31)

Ezek szerint a vezetési együtthatók most (5.23) helyett

$$\tilde{\tilde{L}}(\bar{H}) = -\frac{1}{4\pi^3} \int \frac{\partial f_0}{\partial E} \left\{ \tilde{V} \circ \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{e\tau}{\hbar^2 c} \bar{H} \bar{\varpi} \right)^N \tau \, \tilde{V} \right\} d^3 \bar{k}, \qquad (6.32)$$

illetve, ha a mágneses tér szerint sorbafejtett alakot használjuk, akkor (5.30) helyett

$$\hat{C}_{N+2} = -\frac{e^N}{4\pi^3 \hbar^{2N} c^N} \int \frac{\partial f_0}{\partial E} \left(\tilde{V} \circ \{\tau \overline{\omega}\}_0^N \circ \tau \tilde{V} \right) d^3 \overline{k}, \qquad (6.33)$$

ahol a kapcsos zárójel alsó indexe arra utal, hogy a hatványraemelés valójában N-szeres diadikus szorzást jelent. Az N=1, 2, 3 esetekben megfelelő együttható mátrixokat részletesen is felírjuk

$$\hat{C}_2 = \tilde{\tilde{L}} = -\frac{1}{4\pi^3} \int \frac{\partial f_0}{\partial E} \,\tau(\tilde{V} \circ \tilde{V}) \,d^3\bar{k}, \qquad (6.34)$$

$$\hat{C}_3 = \hat{A} = -\frac{1}{4\pi^3} \frac{e}{\hbar^2 c} \int \frac{\partial f_0}{\partial E} \left(\tau \, \tilde{V} \circ \, \overline{\omega} \circ \tau \, \tilde{V}\right) d^3 \bar{k}, \qquad (6.35)$$

$$\hat{C}_4 = \hat{B} = -\frac{1}{4\pi^3} \left(\frac{e}{\hbar^2 c}\right)^2 \int \frac{\partial f_0}{\partial E} \left(\tau \,\tilde{V} \circ \overline{\omega} \circ \tau \overline{\omega} \circ \tau \tilde{V}\right) d^3 \overline{k}.$$
(6.36)

Az első a mágneses tértől mentes esetnek felel meg és természetesen megegyezik (6.17)-el. A második kifejezés a mágneses térben is lineáris esetnek felel meg és az (5.32), illetve a (6.4) összefüggés megfelelője, ha skalár relaxációs időről lehet beszélni.

A harmadik kifejezés már a mágneses tér négyzetével arányos effektusokat írja le és az előbbihez hasonlóan az (5.33) összefüggés megfelelője. Mint már megjegyeztük, ebben az esetben általános relaxációs idő tenzor nem vezethető be, így ha skalár relaxációs időről nem lehet beszélni, akkor mindig a $\gamma(\vec{k}, \vec{k}')$ Green-függvényt tartalmazó (5.33) egyenlettel kell számolni a vezetési együtthatókat. Megjegyezzük itt, hogy a (6.34)—(6.36) összefüggések teljesen megegyeznek Jones [13] megfelelő kifejezéseivel, amint az várható is volt, hiszen Jones kezdettől fogva skalár relaxációs időt feltételezve számolt.

Hátra van még a legáltalánosabb eset tárgyalása, amikor tetszés szerinti rendű közelítésben érvényes eredményeket akarunk kapni az elektromos tér és hőmérséklet gradiensre vonatkozólag is. Ebben az esetben a relaxációs idő tenzor bevezetésével nem is próbálkozunk, hanem annak feltételét vizsgáljuk, hogy skalár relaxációs idővel mikor lehet a Boltzmann-egyenletet felírni. Mindenesetre feltételezzük a (6.6) ortogonalitási relációt. Ezen kívül két feltétel közül az egyiknek kell teljesülnie; vagy olyan a szórási mechanizmus, hogy az elektronok energiája nem változik, azaz

$$V(\overline{k}, \overline{k'}) \sim \delta(E - E'), \tag{6.37}$$

vagy az elektronok kezdeti eloszlása a Fermi-Dirac-függvény helyett a klasszikus Boltzmann-eloszlással írható le. Akármelyik feltétel teljesül a kettő közül, a (3.13) alakú ütközési integrálban a $\Phi\Phi'$ szorzattal arányos tagok nem fognak fellépni és végeredményben a Boltzmann-egyenletnek megfelelő (3.27) egyenlet megoldása (3.32) helyett a következő egyszerűbb alakban írható

$$\hat{\Phi}_N = \int \hat{A}_N(\vec{k}') \gamma(\vec{k}, \vec{k}') d^3 \vec{k}'.$$
(6.38)

Meg kell itt említenünk, hogy az idézett két feltétel közül bármelyik csak közelítőleg lehet érvényes egy reális szilárdtestben, hiszen egyrészt, ha az elektronok ütközésük során nem adnának át energiát a kristályrácsnak, akkor energiájuk a külső tér hatására egyre növekedne, ami katasztrófára vezetne, másrészt az elektronok a kvantummechanika törvényeinek alávetett részecskék, így kezdeti eloszlásukat klasszikusan nem lehet leírni. Ezek ellenére bizonyos esetekben a tett feltevések közül egyik vagy másik jó közelítésnek tekinthető. Így például nem túl erős perturbációk esetén az említett katasztrófa csak nagyon sokára következne be, vagy félvezetők esetén a klasszikus közelítés sokszor kielégítő.

A kísérleti fizikus számára elsősorban az áramok és nem az eloszlásfüggvény bír fizikai realitással, így megelégedhetünk a Boltzmann-egyenlet egy olyan ekvivalens alakjával, amely az áramokra vonatkozóan az eredeti egyenlettel azonos eredményre vezet. Írjuk fel a hatos áram kifejezését a (4.8) és (6.38) összefüggések figyelembevételével

$$\tilde{J} = \frac{1}{4\pi^3} \sum_{N=1}^{\infty} \iint \frac{\partial f_0}{\partial E} \, \tilde{V} \hat{A}'_N \, \gamma(\bar{k}, \bar{k}') \, d^3 \bar{k} \, d^3 \bar{k}' \cdot \hat{F}^N, \tag{6.39}$$

de ez, mivel feltételeztük, hogy skalár relaxációs időről beszélhetünk, a (6.11) ortogonalitási relációt kihasználva egyszerűbben írható

$$\tilde{J} = \frac{1}{4\pi^3} \sum_{N=1}^{\infty} \int \frac{\partial f_0}{\partial E} \, \tilde{V} \hat{A}_N \frac{1}{V(\bar{k})} \, d^3 \bar{k} \cdot \hat{F}^N. \tag{6.40}$$

Ugyanerre az áram kifejezésre jutunk, ha feltételezzük, hogy a megoldás (6.38) helvett a következő alakú

$$\hat{\Phi}_N = \frac{\hat{A}_N}{V(\bar{k})},\tag{6.41}$$

azaz olyan, mintha a $\Gamma(\vec{k}, \vec{k'})$ az $\hat{A'_N}$ -re is ortogonális volna. A Boltzmann-egyenlet helyett tehát olyan ekvivalens egyenletet adhatunk meg, amelynek megoldása (6.41) alakú. Meginutatjuk, hogy ha a (6.12) Boltzmann-egyenletben az ütközési integrált relaxációs idővel írjuk fel a (6.13) formában, azaz

$$\sum_{N=1}^{\infty} \hat{A}_N \hat{F}^N = -\frac{8\pi^3 T_0 f - f_0}{V \tau}, \qquad (6.42)$$

akkor éppen egy ekvivalens egyenlethez jutunk. Ugyanis helyettesítsük a jobb oldalra a relaxációs időnek megfelelő kifejezést (6.7) alapján, továbbá a (3.19) sorfejtést, akkor

$$\sum_{N=1}^{\infty} \hat{A}_N \hat{F}^N = V(\vec{k}) \sum_{N=1}^{\infty} \hat{\Phi}_N \hat{F}^N$$
(6.43)

és ez azonosságba megy át a (6.41) megoldás figyelembevételével. Ilyen feltételek mellett az eloszlásfüggvényt is könnyen felírhatjuk, hiszen a (3.20) sorfejtés egy tagja a (3.21), (6.41), (3.24) és (6.7) összefüggéseket figyelembe véve

$$\hat{\varphi}_{N}\hat{F}^{N} = \frac{\partial f_{0}}{\partial E}\hat{\Phi}_{N}\hat{F}^{N} = \frac{\partial f_{0}}{\partial E}\frac{1}{V(\bar{k})}\hat{A}_{N}\hat{F}^{N} =$$

$$= \frac{\partial f_{0}}{\partial E}\frac{8\pi^{3}T_{0}}{V}\frac{1}{V(\bar{k})}(\hat{\Psi}\hat{\varphi}_{N-1})\hat{F}^{N} = -\tau(\hat{\Psi}\hat{F})\hat{\varphi}_{N-1}\hat{F}^{N-1} =$$

$$= (-\tau\hat{\Psi}\hat{F})^{2}\hat{\varphi}_{N-2}\hat{F}^{N-2} = \dots = (-\tau\hat{\Psi}\hat{F})^{N}f_{0}.$$
(6.44)

Ezzel (3.20) alapján az eloszlásfüggvény

$$f = \sum_{N=0}^{\infty} \left(-\tau \,\hat{\Psi} \,\hat{F} \right)^N f_0, \tag{6.45}$$

amelynek ismeretében most már az áramok, vagy a vezetési együtthatók tetszés szerinti rendben felírhatók.

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy függetlenül attól, hogy a külső perturbációk szerint történő sorfejtésben milyen rendű közelítésig megyünk el, a Boltzmann-egyenlet skalár relaxációs idővel felírható, azaz az ütközési integrál (6.13) alakkal helyettesíthető, ha 1. a kristály belső szórási mechanizmusa a (6.6) ortogonalitási relációval összhangban volt, 2. az ütközési integrál az eloszlásfüggvényben lineáris, ami természetesen csak közelítőleg lehet igaz, és 3. megelégszünk egy ekvivalens Boltzmann-egyenlettel, ami az áramok szempontjából az eredeti egyenlettel azonos eredményre vezet. Míg az 1. és 3. feltétel megengedné, hogy a vezetési folyamatok leírása bizonyos körülmények között skalár relaxációs idővel egzakt módon lehetséges legyen, addig a 2. feltétel miatt most határozottan relaxációs idő közelítésről kell beszélni. Megemlítjük, hogy ha az elektromos tér és hőmérséklet gradiens szerint elsőrendű közelítésre korlátozzuk magunkat, akkor a 2. feltétel automati-

kusan teljesül és így a skalár relaxációs idővel történő leírás nem feltétlenül jelent újabb közelítést, mint azt az előzőekben láttuk is.

Végül felmerül a kérdés, hogy más módon definiált relaxációs idő fogalmak vajon nem építhetők-e be szerencsésebben a szilárdtestek vezetési jelenségeinek elméletébe. Néhány próbálkozással találkozhatunk az irodalomban. Így például *Schottky* [24], akinek módszere a mienkhez sok tekintetben hasonló, a vezetési jelenségek tárgyalására a következő elgondolást javasolta. Gondolatait az általunk már eddig használt jelölések segítségével tolmácsoljuk. – Tekintsük a (3.27) alatt felírt Boltzmann-féle transzport egyenlctet, hagyjuk el az egyszerűség okából az ütközési integrál non-linearitását okozó tagokat és keressük a megoldást

$$\hat{\Phi}_N = \hat{A}_N \hat{\tau}_N \tag{6.46}$$

alakban, ahol bevezettünk egy általánosított relaxációs idő tenzort és a szorzási szabály a következőképpen van definiálva:

$$\hat{\Phi}_{N}^{l_{1}, l_{2}, \dots, l_{N}} = \hat{A}_{N}^{l_{1}, \dots, l_{N}} \hat{\tau}_{N}^{l_{1}, \dots, l_{N}}, \tag{6.47}$$

Ha a (6.46) kifejezést a (3.27) transzport egyenletbe helyettesítjük, akkor a relaxációs idő meghatározására a következő integrálegyenletet kapjuk

$$\frac{1}{\hat{\tau}_N} = \int \left(1 - \frac{\hat{A}'_N \hat{\tau}'_N}{\hat{A}_N \hat{\tau}_N} \right) V(\bar{k}, \bar{k}') d^3 \bar{k}'$$
(6.48)

amely szimbolikusan van felírva, mert a mátrixok helyett azok elemeit, pontosabban ugyanazon indexű elemeit kell érteni. Ez az egyenlet a *Schottky* idézett [24] közleményében található egyenlet némileg általánosított formája. Látható, hogy ebben a tárgyalásban a sorfejtési együttható mátrixok helyett szerepelnek "relaxációs idő tenzor"-ok a (6.46) kapcsolat alapján és — véleményünk szerint — ilyen értelemben használni a relaxációs idő fogalmat túl általános, továbbá nem rendelkezik azzal a tulajdonsággal, hogy bizonyos egyszerűbb esetekben az átmeneti valószínűség reciprokával arányos, mint azt esetünkben a skalár relaxációs idő (6.7) szerint teljesíti.

Hasonló meggondolások alapján definiál relaxációs idő tenzorokat Herring is [25], aki az $f-f_0$ eloszlásfüggvény megváltozást fejti gömbfüggvények szerint sorba és a sorbafejtési együtthatókkal kapcsolatban vezeti be a relaxációs időket. Ugyanezekben a közleményekben vizsgálja Herring annak feltételét, hogy skalár relaxációs időről lehessen beszélni és az általunk is említett (6.8) elégséges feltételt találja a nálunk általánosabban fogalmazott (6.6) ortogonalitási reláció helyett.

A következő fejezetben röviden összefoglaljuk a Boltzmann-egyenlet megoldásával kapcsolatos és a relaxációs idő közelítés érvényességi tartományára vonatkozó eredményeinket és vázoljuk azokat a feladatokat, amelyek megoldása után konkrét, tapasztalattal összehasonlítható eredményeket nyerhetünk.

7. Összefoglalás

Szilárdtestek vezetési tulajdonságaival foglalkoztunk elméletileg és kiindulási alapként az (1.5) alakú Boltzmann-féle transzport egyenletet tekintettük. Ennek az egyenletnek a levezetésével részleteiben nem foglalkoztunk, csupán feljegyeztük azokat a feltételeket, amelyek az egyenlet érvényességi tartományát korlátozzák.

A Boltzmann-egyenletben szerepelnek a kvantummechanikai elektront jellemző \bar{r} helyvektor és \bar{k} hullámszámvektor idő szerinti deriváltjai, amelyek értéke ugyan az irodalomból ismeretes volt, de a levezetések általában nem következetes kvantummechanikai módszerrel történtek és a mágneses tér magasabb rendű hatványait tartalmazó tagokat elhanyagolták, amit ugyanakkor meglehetősen szigorú — lásd a (2.34) egyenlőtlenséget — feltételhez kötöttek. Sikerült olyan levezetést adni, amely az említett nehézségeket elkerüli és rámutat arra, hogy a nyert eredmények érvényességi tartományát elsősorban az elektront reprezentáló hullámcsomag sajátságai korlátozzák, amely a kristályrács szerkezetével van közvetlen kapcsolatban.

A kérdéses időderiváltak ismeretében most már a Boltzmann-egyenletet teljesen általánosan fel tudtuk írni és a megoldást a külső perturbációk szerint haladó hatványsor alakjában kerestük. A megoldást tetszés szerinti rendben elő tudtuk állítani anélkül, hogy az energia-hullámszám összefüggésre, vagy az átmeneti valószínűségre valamilyen megszorítást tettünk volna. Sem az ütközési integrál linearizálásához, sem valamilyen relaxációs idő közelítéshez nem kell folvamodnunk. A Greenfüggvény módszerrel nyert megoldás bizonyos értelemben formális, mert az egymásután lépésenként előállítható sorfeitési mátrixokat szolgáltató integrálokban a Green-függvény ismeretlen. A Green-függvény meghatározására egy integrálegyenlet szolgál, amelyet a kristályra jellemző átmeneti valószínűség ismeretében valamilven módszerrel meg kell oldani. Erre vonatkozóan általános megoldást nem sikerült adnunk, de a transzport elméletben szokásos variációs elvekhez [26] hasonló elvet a H. függelékben bebizonyítunk. A variációs elvek nagy előnye, hogy alkalmazhatók a közelítő megoldások közül a legjobb megoldás kiválasztására, amint azt jelen esetre vonatkozóan is megmutatjuk az említett függelékben. Az általunk követett megoldási módszer nem egyedülálló az irodalomban, hiszen a Boltzmannegyenlet alapján álló modernebb közlemények nagy része sorfeitéses módszerrel próbálkozik és a sorfejtési együtthatók meghatározását Fredholm-típusú integrálegyenletre vezetik vissza, ha nem alkalmaznak relaxációs idő közelítést. Így például Taylor [27], illetve Sondheimer [28] mind az ütközési integrált, mind az ún. ..drift"tagot lineáris közelítésben íria be a Boltzmann-egyenletbe és így a sorfeitésből maradó egyetlen tag együtthatóját, az általuk közepes vektor-szabadúthossznak nevezett mennyiséget határozzák meg egy integrálegyenlet alapján. Másrészről Zukotvnszki és Kolodziejczak [29], illetve Zawadzki [30] elektromos térben, hőmérséklet gradiensben és koncentráció gradiensben lineárisan, de mágneses térben tetszés szerinti rendben tárgyalták a Boltzmann-egyenletet skalár relaxációs időt feltételezve. Eredményeik természetesen megegyeznek az általunk hasonló közelítésben kapott (6.32) összefüggésekkel. A fenti példák alapján is látható, hogy az általunk alkalmazott módszer elsősorban általánosságban tér el az irodalomban eddig használtaktól.

Bár a megoldáshoz szükséges Green-függvény konkrét előállítására dolgozatunkban nem került sor, a megoldás sok jellegzetes tulajdonságára tudtunk következtetni pusztán szimmetria meggondolások alapján, amelyek a kristályszerkezet közvetlen következményei voltak. Így például tárgyaltuk az általános megoldás alapján az elektromos térben és hőmérséklet gradiensben lineáris közelítést mind a mágneses tér figyelembevételével, mind anélkül és eredményeinkből azonnal adódtak az irreverzibilis termodinamikában alapvető szerepet játszó Onsagerrelációk. Ezeknek a közelítéseknek az eredményei adtak lehetőséget az egyszerű

elektromos- és hővezetésen kívül a különböző kereszt-effektusok, termoelektromos-, galvanomágneses- és galvano-termomágneses-effektusok tárgyalására, amelyek ugyan az irodalomból jól ismertek, de a jellemző vezetési együtthatók és a kristályra jellemző mikroszkopikus mennyiségek között most egy mélyebb kapcsolatot sikerült feltárni. A különböző kereszt-effektusok tárgyalását igyekeztünk a szokásosnál egységesebb formában adni.

Az általános megoldás birtokában hozzáfoghattunk a relaxációs idő közelítés vizsgálatához. A (6.2) összefüggéssel definiáltunk egy relaxációs idő tenzort, amely mint matematikai helyettesítés bizonyos esetekben egyszerűbb alakra hozta az egyenleteket. Megállapítottuk, hogy ha a kristályban az elektronok belső szórási mechanizmusa bizonyos feltételeknek eleget tesz, pontossabban a (6.6) ortogonalitási relációval összeegyeztethető, akkor a relaxációs idő tenzor skalárrá degenerálódik. Kérdés volt, hogy ezen relaxációs idő mennyiségek közül egyik vagy másik milyen feltételek mellett vezethető be a számítások elején közvetlenül a Boltzmann-egyenletbe. Láttuk, hogy tenzor jellegű relaxációs idő csak akkor vezethető be, ha elsőrendű közelítésben írjuk fel a Boltzmann-egyenletet, de ebben az esetben a relaxációs idő tenzor bevezetése újabb közelítést nem jelent. Ha speciális szórási mechanizmus követketében skalár relaxációs időről beszélhetünk, akkor ez a τ az általános esetben is bevezethető a Boltzmann-egycnletbe, ha egyrészt az ütközési integrált linearizáliuk, ami sok esetben jó közelítés, másrészt csak ekvivalens Boltzmann-egyenletet kívánunk felírni, azaz olvat, ami nem az eloszlásfüggvény, hanem az áramok szempontjából vezet az eredeti egyenlettel azonos eredményre. Ebben a közelítésben eredményeink a jól ismert irodalmi eredményekbe mennek át, míg különben általánosabb érvényűek.

Befejezésül néhány szót arról, milyen feladatokat kell még megoldani, hogy numerikus eredményeket kapjunk a vezetési együtthatókra. Elméletileg meg kell határozni a V(k, k') átmeneti valószínűséget különböző szóró centrumok – mint például rácsrezgések, rácshibák, szennyezések, rendezetlen, illetve rendezett anyag, vagy más fázishatárok stb. - jelenlétében, majd ennek ismeretében valamilven módszerrel, esetleg a variációs elv felhasználásával közelítőleg, meg kell oldani a Green-függvényre vonatkozó integrálegyenletet. Ezután az E(k) energiahullámszám összefüggést kell még elméletileg meghatározni és ezek ismeretében a vezetési együtthatók integrálással kiszámíthatók. Meg kell jegyeznünk, hogy a kristályra jellemző V(k, k') és E(k) függvényekre vonatkozóan sok adat áll rendelkezésre az irodalomban, amelyek feldolgozása és továbbfejlesztése esetleg meg is oldaná a problémát, így semmi esetre sem járatlan területen kell a vizsgálatokat folytatni. Könnyebbséget okozhat az is, hogy ha a vezetési együtthatókat előállító integrálokra alkalmazzuk a Bethe-Sommerfeld sorfeitést, amikor is az E(k) függvényeket elegendő a Fermi-energiaérték közelében ismerni és ennek az ismeretnek a megszerzésére sok közvetlen kisérleti módszer is rendelkezésre áll, amelyeket összefoglalóan Fermi-felület feltérképezésnek nevezünk.

A feladatokkal kapcsolatban meg kell még említenünk a perturbációk szerint történt sorfejtés konvergenciájának problémáját, amely ugyan tisztán matematikai feladat, de esetleg bizonyos megszorításokat adna az alkalmazott megoldási módszer érvényességi határával kapcsolatban. Másrészről nem szabad elhanyagolnunk a vezetési jelenségek elméletére *Kubó* által kidolgozott [6] kvantummechanikai formalizmus vizsgálatát sem, amely – bár lényegesen nehezebben kezelhető apparátus – sokkal általánosabb érvényű, mint a Boltzmann-egyenletre alapozott elmélet.

Köszönetnvilvánítás

Hálás köszönetemet szeretném kifejezni Nagy Elemér professzornak és Zawadowski Alfréd tudományos munkatársnak, akikkel sok értékes megbeszélést folytattam munkámmal kapcsolatban és akik a kézirat gondos átolvasása után értékes megjegyzéseikkel segítettek a végleges szöveg kialakításában.

IRODALOM

- P. Drude, Ann. Phys. 1, 566, 1900.
 P. Wiedemann, H. Franz, Ann. Phys. 89, 497, 1853.
 H. A. Lorentz, The Theory of Electrons, Teubner, 1909. Leipzig.
 A. Sommerfeld, Z. Phys. 47, 1, 1928.
- A. Sommerfeld, N. H. Frank, Rev. Mod. Phys. 3, 1, 1931.
- [5] A. H. Wilson, The Theory of Metals, University Press, 1958. Cambridge.
- [6] R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan 12, 570, 1957.
- R. Kubo, M. Yokota, J. Phys. Soc. Japan 12, 1203, 1957.
- R. Kubo, Lectures in Theoretical Physics Vol. 1. 120, Interscience Publisher, 1959. London. [7] L. Boltzmann, Vorlesung über Gastheorie, J. A. Barth, 1923. Leipzig.
 [8] H. Grad, Handbuch der Physik Vol. XII. 205. Springer-Verlag, 1958. Berlin.
- - N. N. Bogoliubov, Studies in Statistical Mechanics Vol. 1. 5, North-Holland Publishing Co. 1962. Amsterdam.
 - M. Dresden, Studies in Statistical Mechanics Vol. 1. 303. North-Holland Publishing Co. 1962. Amsterdam.
 - E. G. D. Cohen, Ergodic Theories 207, Academic Press, 1961. London.
 - I. Prigogine, Non-Equilibrium Statistical Mcchanics Interscience Publisher, 1962. London.
 - E. G. D. Cohen, Fundamental Problems in Statistical Mechanics 110, North-Holland Publishing Co. 1962. Amsterdam.
- [9] L. Van Hove, Physica 21, 517, 1955.
 L. Van Hove, Physica 23, 441, 1957.
 L. Van Hove, Physica 25, 268, 1959.

 - L. Van Hove, Ergodic Theories 155, Academic Press, 1961. London.
- L. Van Hove, Fundamental Problems in Statistical Mechanics 157, Nort-Holland Publishing Co. 1962. Amsterdam.
 [10] I. M. Luttinger, W. Kohn, Phys. Rev. 97, 863, 1955.
- - W. Kohn, Phys. Rev. 115, 1460, 1959.
 - G. H. Wannier, Phys. Rev. 117, 432, 1960.
 - D. R. Fredkin, G. H. Wannier, Phys. Rev. 125, 1910, 1962.
 - E. I. Blount, Phys. Rev. 126, 1636, 1962.
- [11] W. Shockley, Félvezetők elektronfizikája, Műszaki Könyvkiadó, 1958. Budapest.
 [12] H. Jones, C. Zener, Proc. Roy. Soc. A144, 101, 1934.
 J. C. Slater, Rev. Mod. Phys. 6, 209, 1934.
 W. V. Houston, Phys. Rev. 57, 184, 1940.
 - - S. Raimes, The Wave Mechanics of Electrons in Metals, North-Holland Publishing Co. 1961. Amsterdam.
- [13] H. Jones, Handbuch der Physik Vol. XIX. 227, Springer-Verlag, 1956. Berlin,
- [14] M. Dresden, Rev. Mod. Phys. 33, 265, 1961.
- [15] L. I. Schiff, Quantum Mechanics, McGraw Hill Book Co. 1955. New York.
- [16] L. C. Slater, Phys. Rev. 76, 1592, 1949.
- [17] W. Brauer, H. Schulz, Phys. Stat. Sol. 4, K17, 1964.
- [18] G. H. Wannier, Elements of Solid State Theory, University Press, 1959. Cambridge.
- [19] Sz. G. Mihlin, Integrálegyenletek, Akadémiai Kiadó, 1953. Budapest.
- . [20] L. Onsager, Phys. Rev. 37, 405, 1931.
 - H. B. G. Casimir, Rev. Mod. Phys. 17, 343, 1945.
 - S. R. De Groot, P. Mazur, Non-Equilibrium Thermodynamics, North-Holland Publishing Co. 1962. Amsterdam.
- [21] H. B. Callen, Phys. Rev. 73, 1349, 1948.

- [22] W. Enhrenberg, Electric Conduction in Semiconductors and Metals, Clarendon Press, 1958. Oxford
 - J. M. Ziman, Electrons and Phonons, Clarendon Press, 1960, Oxford,
- 1231 F. J. Blatt, Solid State Physics Vol. 4. 200. Academic Press Inc. 1957. New York,
- J. P. Jan, Solid State Physics Vol. 5. 3. Acedemic Press Inc. 1957. New York.
- [24] W. Schottky, Festkörper Probleme Vol. 1. 316. Akademie-Verlag, 1962. Berlin.
- [25] C. Herring, Bell System Techn, J. 34, 237, 1955. [25] C. Herring, Ben System Techn. J. 34, 231, 1935.
 C. Herring, E. Vogt, Phys. Rev. 101, 944, 1956.
 [26] M. Kohler, Z. Phys. 124, 772, 1948.
 E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. A203, 75, 1950.
- - - J. M. Ziman, Can. J. Phys. 34, 1256, 1956.
 - A. Seeger, Can. J. Phys. 34, 1278, 1956.
 - H. Nakano, Proc. Phys. Soc. 82, 757, 1963.
- [27] P. L. Taylor, Proc. Roy. Soc. A275, 200, 1963.
- [28] E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. A268, 100, 1962.
- [29] S. Zukotvnski, J. Kolodziejczak, Phys. Stat. Sol. 3, 990, 1963.
- [30] W. Zawadzki, Phys. Stat. Sol. 3, 1006, 1963.

A. FÜGGELÉK: NÉHÁNY KOMMUTÁTOR KISZÁMÍTÁSA

Ezen A. függelékben a sebesség és gyorsulás operátorainak meghatározásához szükséges kommutátorokat fogjuk kiszámítani. Mielőtt a konkrét számításokra rátérnénk, két összefüggésre hivjuk fel a figyelmet.

Legyen $g(\overline{k})$ egy tetszés szerinti, de Taylor-sorával előállítható függyény, akkor

$$[g(-i\overline{\nabla}),\overline{r}] = -i\left(\frac{\partial g(\overline{k})}{\partial \overline{k}}\right)_{\overline{k}=-\overline{i}\overline{\nabla}},\tag{A.1}$$

amit könnyen beláthatunk, ha az egyik komponensre elvégezzük a számítást:

$$\left[g\left(-i\frac{\partial}{\partial x}\right), x\right] = \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} g^{(n)}(0) \cdot \left(-i\frac{\partial}{\partial x}\right)^n, x\right] =$$
$$= -i\sum_{n=1}^{\infty} \frac{n}{n!} g^{(n)}(0) \cdot \left(-i\frac{\partial}{\partial x}\right)^{n-1} = -ig^{(1)}\left(-i\frac{\partial}{\partial x}\right).$$
(A.2)

Legyenek A, B és C operátorok, akkor

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B,$$
(A.3)

amit könnyen verifikálhatunk, ha a jobb és bal oldalt részletesen kiírjuk. Egyszerűsödik az összefüggés, ha az operátorokról feltételezzük, hogy

$$A = B, A^+ = A, C^+ = \pm C,$$
 (A.4)

ekkor ugyanis

$$[A, C]^{+} = (AC - CA)^{+} = C^{+}A^{+} - A^{+}C^{+} = \mp [A, C]$$
(A.5)

és az (A.3) összefüggés a következő módon írható

 $[A^2, C] = [A, C]A \mp$ adjungált. (A.6)

Írjuk még fel, hogy szem előtt legyen, a Hamilton-, sebesség- és gyorsulás-operátor alakját:

$$H = E\left(-i\overline{\nabla}\right) + \frac{i\hbar e}{mc}\,\overline{A}\overline{\nabla} + \frac{e^2}{2mc^2}\,\overline{A}^2 + eU,\tag{A.7}$$

$$\overline{v} = \frac{i}{\hbar} [H, \overline{r}],$$
 (A.8) $\overline{a} = \frac{\partial \overline{v}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [H, \overline{v}].$ (A.9)

A sebesség-operátor meghatározásához szükséges kommutátorok közül

$$[\bar{A}^2, \bar{r}] = [U, \bar{r}] = 0,$$
 (A.10)

mert kanonikusan konjugált változópárok nem szerepelnek. Az (A.1) összefüggés felhasználásával közvetlenül adódik, hogy

$$\frac{i}{\hbar} \left[E(-i\overline{\nabla}), \overline{r} \right] = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E}{\partial \overline{k}} \right)_{\overline{k} = -i\overline{\nabla}}.$$
(A.11)

Végül az (A.3) és (A.1) összefüggések felhasználásával belátható, hogy

$$-\frac{e}{mc}\left[\overline{A}\overline{\nabla},\overline{r}\right] = -\frac{e}{mc}\frac{\overline{A}\overline{\nabla}}{\overline{A}}\left[\overline{\nabla},\overline{r}\right] = -\frac{e}{mc}\overline{A},$$
(A.12)

ahol a felső nyíl a skalárszorzás útján való összetartozásra utal.

A gyorsulás-operátor meghatározásához szükséges kommutárotok közül

$$\left[E(-i\overline{\nabla}), \left(\frac{\partial E}{\partial \overline{k}}\right)_{\overline{k}=-i\overline{\nabla}}\right] = [\overline{A}^2, \overline{A}] = [U, \overline{A}] = 0,$$
(A.13)

mert nem tartalmaznak kanonikusan konjugált változópárokat. Felhasználva a vektorpotenciál (2.25) alakját és az (A.1) összefüggést

이 아니라 이는 것이 같아요? 이 집에 집에 집에 가지 않는 것 같이 나니?

$$\frac{ie}{\hbar mc} \left[E(-i\overline{\nabla}), \overline{A} \right] = -\frac{ie}{2\hbar mc} \overline{H} \times \left[E(-i\overline{\nabla}), \overline{r} \right] = -\frac{ie}{2\hbar mc} \overline{H} \times \left(\frac{\partial E}{\partial \overline{k}} \right)_{\overline{k} = -i\overline{\nabla}}.$$
 (A.14)

A továbbiakban a (2.25), (A.1), (A.3) és (A.4) képletekre történő hivatkozást nem írjuk ki. A következő kommutátor így számítható:

$$-\frac{e}{\hbar mc} \left[\overline{A} \overline{\nabla}, \left(\frac{\partial E}{\partial \overline{k}} \right)_{\overline{k} = -i\overline{\nabla}} \right] =$$

$$= -\frac{e}{\hbar mc} \left[\overline{A}, \left(\frac{\partial E}{\partial \overline{k}} \right)_{\overline{k} = -i\overline{\nabla}} \right]^{\mathcal{A}} \overline{\nabla} = \frac{e}{2\hbar mc} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \overline{k}} \right)_{\overline{k} = -i\overline{\nabla}}, \overline{\overline{H} \times \overline{r}} \right] \overline{\nabla} =$$

$$= \frac{e}{2\hbar mc} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \overline{k}} \right)_{\overline{k} = -i\overline{\nabla}}, \overline{\overline{r}} \right] (\overline{\nabla \times \overline{H}}) = \frac{e}{2\hbar^2 c} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \overline{k^2}} \right)_{\overline{k} = -i\overline{\nabla}} \left(-\frac{i\hbar}{m} \overline{\nabla} \times \overline{H} \right). \quad (A.15)$$

Ezt a kifejezést még tovább alakíthatjuk, ha felírjuk a sebességoperátort az előzötől eltérő formában. Ezt a formát úgy kaphatjuk meg, hogy a perturbálatlan Hamilton-operátor helyébe nem vezetünk be egy effektív Hamilton-operátort, hanem eredeti alakjában hagyjuk, azaz

$$H_0 = E(-i\overline{\nabla}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\overline{\nabla}^2 + V(\overline{r}). \tag{A.16}$$

Ekkor a sebesség-operátor

$$\bar{v} = \frac{i}{\hbar} [H, \bar{r}] = -\frac{i\hbar}{m} \bar{\nabla} - \frac{e}{mc} \bar{A}$$
(A.17)

és ebből a nabla-operátort az (A.15) kifejezésbe helyettesítve és figyelembe véve, hogy a gyorsulásoperátor minden tagja önadjungált, így az (A.15) alatt felírt kommutátor is ilyen, tehát a következő alakban írható:

$$-\frac{e}{\hbar mc}\left[\overline{A}\overline{\nabla}, \left(\frac{\partial E}{\partial \overline{k}}\right)_{\overline{k}=-i\overline{\nabla}}\right] = \frac{e}{4\hbar^2 c} \left\{ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \overline{k}^2}\right)_{\overline{k}=-i\overline{\nabla}} \left[\left(\overline{\upsilon} + \frac{e}{mc}\overline{A}\right) \times \overline{H} \right] + \operatorname{adj.} \right\}.$$
 (A.18)

Az (A.15)-höz hasonlóan számíthatjuk a következő kommutátort:

$$\left(\frac{e}{mc}\right)^{2} \left[\vec{A} \nabla, \vec{A}\right] = \left(\frac{e}{mc}\right)^{2} \vec{A} \left[\nabla, \vec{A}\right] =$$
$$= -\frac{1}{2} \left(\frac{e}{mc}\right)^{2} \vec{A} \left[\nabla, \vec{r}\right] \times \vec{H} = -\frac{1}{2} \left(\frac{e}{mc}\right)^{2} \vec{A} \times \vec{H}.$$
(A.19)-

A következő kommutátor számítása:

$$\frac{ie^{2}}{2\hbar^{2}mc^{2}}\left[\bar{A}^{2},\left(\frac{\partial E}{\partial\bar{k}}\right)_{\bar{k}=-i\bar{\nabla}}\right] = \frac{ie^{2}}{2\hbar^{2}mc^{2}}\left\{\left[\bar{A},\left(\frac{\partial E}{\partial\bar{k}}\right)_{\bar{k}=-i\bar{\nabla}}\right]\bar{A} - \mathrm{adj.}\right\} = \\ = -\frac{ie^{2}}{4\hbar^{2}mc^{2}}\left\{\left[\left(\frac{\partial E}{\partial\bar{k}}\right)_{\bar{k}=-i\bar{\nabla}},\bar{r}\right](\bar{A}\times\bar{H}) - \mathrm{adj.}\right\} = \\ = -\frac{ie^{2}}{4\hbar^{2}mc^{2}}\left\{\left[\left(\frac{\partial^{2} E}{\partial\bar{k}^{2}}\right)_{\bar{k}=-i\bar{\nabla}},(\bar{A}\times\bar{H}) + \mathrm{adjungált}\right\}.$$
(A.20)

És végül, ha figyelembe vesszük a skalárpotenciált a használt mértékben felírva, akkor (2.11) alapján

$$\frac{ie}{\hbar^2} \left[U, \left(\frac{\partial E}{\partial \bar{k}} \right)_{\bar{k} = -i\bar{\nabla}} \right] = \frac{ie}{\hbar^2} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \bar{k}} \right)_{\bar{k} = -i\bar{\nabla}}, \bar{r} \right] \left(\overline{E_h} - \frac{1}{2c} \frac{\partial}{\partial t} (\bar{H} \times \bar{r}_0) \right) = \\ = \frac{e}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \bar{k}^2} \right)_{\bar{k} = -i\bar{\nabla}} \left(\overline{E_h} - \frac{1}{2c} \frac{\partial}{\partial t} (\bar{H} \times \bar{r}_0) \right).$$
(A.21)

Az (A.13), (A.14), (A.18), (A.19), (A.20) és (A.21) összefüggések segítségével a gyorsulás-operátor már könnyen felírható.

B. FÜGGELÉK: A GYORSULÁS-OPERÁTOR VÁRHATÓÉRTÉKE

A (2.28) alatt felírt gyorsulás-operátor várhatóértékét fogjuk meghatározni feltételezve, hogy az elektron állapotát leíró hullámfüggvény (2.2) alakú. Felhasználva a (2.24), (2.21) és (2.14) összefüggéseket, a kérdéses várhatóérték a következő alakban írható:

$$\langle \vec{a} \rangle = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\vec{k}} |c_{\vec{k}}|^2 \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{k}^2} \langle \vec{F}_L \rangle + \left\{ \sum_{\vec{k}} |c_{\vec{k}}|^2 \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{k}^2} \left[\left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} - \langle \vec{v} \rangle \right) \times \vec{H} \right] - \frac{e}{mc} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} c_{\vec{k}}^* c_{\vec{k}'} \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{k}^2} \left[(\psi_{\vec{k}}, \vec{A} \psi_{\vec{k}'}) \times \vec{H} \right] + \text{adj.} \right\}.$$
(B.1)

Fejtsük most sorba a $\overline{k} = \overline{k}_0$ helyen a $|c_{\overline{k}}|^2$ mellett lassan változó függvényeket és vezessük be a következő jelölést

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \Delta \vec{k},\tag{B.2}$$

ahol $\overline{k_0}$ most szigorúan a (2.26) egyenlettel van definiálva, így $\langle \Delta \overline{k} \rangle$ különbözhet zérustól, de fel-

tételezhetően nem nagyon, ezért a sorfejtést csak $\Delta \bar{k}$ -ban clső rendig végezzük. Legyen továbbá az effektív-tömeg-tenzor reciproka

$$\overline{\overline{M}}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial \overline{k}_0^2} \tag{B.3}$$

és vegyük figyelembe, hogy az állapotfüggvény és a Bloch-függvények normáltsága miatt

$$\sum_{\overline{k}} |c_{\overline{k}}|^2 = 1, \tag{B.4}$$

valamint a (2.26) összefüggést és akkor (B.1) a következő alakban írható:

$$\langle \vec{a} \rangle = \vec{M}^{-1} \langle \vec{F}_L \rangle + \left(\frac{\partial \vec{M}^{-1}}{\partial \vec{k}_0} \langle \Delta \vec{k} \rangle \right) \langle \vec{F}_L \rangle + \frac{e\hbar}{4c} \vec{M}^{-1} [(\vec{M}^{-1} \langle \Delta \vec{k} \rangle) \times \vec{H}] - \frac{e^2}{4mc^2} \left\{ \left\langle \left(\frac{\partial \vec{M}^{-1}}{\partial \vec{k}_0} \Delta \vec{k} \right) [\vec{A} \times \vec{H}] \right\rangle + \operatorname{adj} \right\}.$$
(B.5)

A $\vec{\Delta k}$ -val arányos tagok általában nem tűnnek el, hiszen – mint már említettük – a (2.26) összefüggés által definiált \vec{k}_0 általában nem egyezik meg $\langle \vec{k} \rangle$ -val, ezért ezeket a tagokat meg fogjuk becsülni. A $\vec{\Delta k}$ -t tartalmazó tagokat összefoglalva a gyorsulásoperátor várhatóértéke

$$\langle \bar{a} \rangle = \bar{M}^{-1} \langle \bar{F}_L \rangle + 0 (\Delta \bar{k}), \tag{B.6}$$

ahol az elhanyagolásra kerülő tagot becslés céljából azon további egyszerűsítés mellett írjuk fel, hogy az effektív-tömeg-tenzor izotróp, azaz skalárszor az egységtenzor. Így

$$0(\Delta \bar{k}) = \left(\frac{\partial M^{-1}}{\partial \bar{k}_0} \langle \Delta \bar{k} \rangle\right) \langle \bar{F}_L \rangle + \frac{e\hbar}{4c} (M^{-1})^2 [\langle \Delta \bar{k} \rangle \times \bar{H}] - \frac{e^2}{2mc^2} \operatorname{Re}\left\{ \langle [\bar{A} \times \bar{H}] \circ \Delta \bar{k} \rangle \frac{\partial M^{-1}}{\partial \bar{k}_0} \right\}.$$
(B.7)

Itt a harmadik tag meghatározása céljából $\langle \vec{k}_i(\vec{r}-\vec{r}_0)_j \rangle$ típusú szorzatok várhatóértékét kell kiszámítani. Ehhez segítségül használjuk fel a következő összefüggést

$$\iint e^{i(\overline{k}'-\overline{k})\overline{r}} \phi(\overline{k}',\overline{r}) d^3 \overline{k}' d^3 \overline{r} = \frac{8\pi^3}{V} \int \phi(\overline{k},\overline{r}) d^3 \overline{r}, \qquad (B.8)$$

amelyet a Fourier-integrálok elmélete alapján könnyen be lehet bizonyítani, amint az Jones és Zener közleményében [12] megtalálható. Felhasználva ezt az összefüggést, állítsuk elő a következő összeget:

$$\sum_{\vec{k}'} c_{\vec{k}'}(\psi_{\vec{k}}, \vec{r}_j \psi_{\vec{k}'}) = -\frac{iV}{8\pi^3} \iint c_{\vec{k}'} \psi_{\vec{k}}^* \frac{\partial e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\partial \vec{k}'_j} u_{\vec{k}'}(\vec{r}) d^3 \vec{k}' d^3 \vec{r} =$$

$$= -\frac{iV}{8\pi^3} \left\{ -\iint \frac{\partial c_{\vec{k}'}}{\partial \vec{k}'_j} \psi_{\vec{k}}^* \psi_{\vec{k}'} d^3 \vec{k}' d^3 \vec{r} - \iint c_{\vec{k}'} \psi_{\vec{k}}^* e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{\partial u_{\vec{k}'}}{\partial \vec{k}'_j} d^3 \vec{k}' d^3 \vec{r} =$$

$$= i \left\{ \frac{\partial c_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}_j} + c_{\vec{k}} \int u_{\vec{k}}^* \frac{\partial u_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}_j} d^3 \vec{r} \right\}.$$
(B.9)

Ennek felhasználásával felírhatjuk a $\langle \overline{k}_i \overline{r}_j \rangle$ és $\langle \overline{k}_i \overline{r}_{oj} \rangle$ várható értékeket és rögtön figyelembe fogjuk venni, hogy a $|c_k|^2$ függvény a \overline{k}_0 helyen éles maximummal rendelkezik; így

$$\langle \bar{k}_i \bar{r}_j \rangle = \sum_{\bar{k}, \bar{k}'} c_{\bar{k}}^* c_{\bar{k}'} \bar{k}_i (\psi_{\bar{k}}, \bar{r}_j \psi_{\bar{k}'}) =$$

$$i \sum_{\bar{k}} c_{\bar{k}}^* \bar{k}_i \left\{ \frac{\partial c_{\bar{k}}}{\partial \bar{k}_j} + c_{\bar{k}} \int u_{\bar{k}}^* \frac{\partial u_{\bar{k}}}{\partial \bar{k}_j} d^3 \bar{r} \right\} = i \sum_{\bar{k}} \bar{k}_i c_{\bar{k}}^* \frac{\partial c_{\bar{k}}}{\partial \bar{k}_j} + i \langle \bar{k}_i \rangle \int u_{\bar{k}_0}^* \frac{\partial u_{\bar{k}_0}}{\partial \bar{k}_{0j}} d^3 \bar{r}, \quad (B.10)$$

$$\langle \bar{k}_i \bar{r}_{0j} \rangle = \langle \bar{k}_i \rangle \bar{r}_{0j} = \langle \bar{k}_i \rangle \sum_{\bar{k}, \bar{k}'} c_{\bar{k}}^* c_{\bar{k}'} (\psi_{\bar{k}}, \bar{r}_j \psi_{\bar{k}'}) =$$

illetve

$$\langle \kappa_{i}r_{0j} \rangle = \langle \kappa_{i} / r_{0j} = \langle \kappa_{i} / \sum_{\vec{k},\vec{k}'} c_{\vec{k}} c_{\vec{k}} r_{j} \langle \psi_{\vec{k}}, r_{j} \psi_{\vec{k}'} \rangle =$$

$$= i \langle \bar{k}_{i} \rangle \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^{*} \left\{ \frac{\partial c_{\vec{k}}}{\partial \bar{k}_{j}} + c_{\vec{k}} \int u_{\vec{k}}^{*} \frac{\partial u_{\vec{k}}}{\partial \bar{k}_{j}} d^{3} \bar{i} \right\} =$$

$$= i \langle \bar{k}_{i} \rangle \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^{*} \frac{\partial c_{\vec{k}}}{\partial \bar{k}_{j}} + i \langle \bar{k}_{i} \rangle \int u_{\vec{k}_{0}}^{*} \frac{\partial u_{\vec{k}_{0}}}{\partial \bar{k}_{0j}} d^{3} \bar{r}. \qquad (B.11)$$

Bevezetve a

$$\mathbf{d}' \, \overline{k} = \overline{k} - \left\langle \overline{k} \right\rangle \tag{B.12}$$

jelölést és kivonva a (B.10)-ből a (B.11) egyenletet

$$\left\langle \bar{k}_{i}(\bar{r}-\bar{r}_{0})_{j}\right\rangle = i\sum_{\bar{k}} \Delta' \bar{k}_{i} c_{\bar{k}}^{*} \frac{\partial c_{\bar{k}}}{\partial \bar{k}_{i}}.$$
(B.13)

Abból a célból, hogy a jobb oldalon szereplő deriváltat megbecsüljük, helyettesítsük be a (2.1) időtől függő Schrődinger-egyenletbe a (2.2) alakú megoldást:

$$i\hbar \sum_{\overline{k}'} \dot{c}_{\overline{k}'}^{*} \psi_{\overline{k}'} = \sum_{\overline{k}'} c_{\overline{k}'} H \psi_{\overline{k}'}. \tag{B.14}$$

Ebből a szokásos módon, a Bloch-függvények ortonormált tulajdonságát kihasználva adódik, hogy

$$\dot{c}_{\vec{k}} = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\vec{k}'} c_{\vec{k}'} (\psi_{\vec{k}}, (H_0 + H_1)\psi_{\vec{k}'}).$$
(B.15)

Nagyságrendi becslésről lévén szó, H_1 -t a H_0 operátor mellett elhagyhatjuk és akkor

$$\dot{c}_{\vec{k}} = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\vec{k}'} c_{\vec{k}'}(\psi_{\vec{k}}, E(-i\vec{\nabla})\psi_{\vec{k}'}) = \frac{1}{i\hbar} c_k E(\vec{k}), \qquad (B.16)$$

ahol felhasználtuk a (2.14) összefüggést és a Bloch-függvények ortonormáltságát. A megoldás most már egyszerű integrálással

$$c_{\overline{k}}^{-} = e^{\alpha(\overline{k}) - \frac{i}{\hbar} \cdot E(\overline{k})t}, \qquad (B.17)$$

ahol $\alpha(k)$ tetszés szerinti, de feltételezzük, hogy valós függvény, ami speciális esetekben biztosítható. A (B.7) kifejezés második tagjának meghatározása céljából a (B.13) várhatóérték reális részét kell kiszámítanunk. Ez pedig figyelembe véve a (B.16) összefüggést, továbbá azt, hogy a $|c_{\vec{k}}|^2$ függvény a $\vec{k} = \vec{k}_0$ helyen éles maximummal rendelkezik, valamint a (B.2) és (2.26) összefüggéseket

$$\operatorname{Re}\left\langle \overline{k}_{i}(\overline{r}-\overline{r}_{0})_{j}\right\rangle = -\left\langle \Delta \overline{k}_{i}\right\rangle \langle \overline{v}_{j}\rangle t. \tag{B.18}$$

7 Fizikai Folyóirat XIII/I

Ezt a kifejezést a (B.7) összefüggésbe helyettesítve és rendezve

$$0(\Delta \bar{k}) = \left(\frac{\partial M^{-1}}{\partial \bar{k}_{0}} \langle \Delta \bar{k} \rangle\right) \langle \bar{F}_{L} \rangle + \frac{e\hbar}{4c} (M^{-1})^{2} [\langle \Delta \bar{k} \rangle \times \bar{H}] + \frac{e^{2}t}{4mc^{2}} \{ [(\bar{H} \times \langle \bar{v} \rangle) \times \bar{H}] \circ \langle \Delta \bar{k} \rangle \} \frac{\partial M^{-1}}{\partial \bar{k}_{0}} .$$
(B.19)

Vagy bevezetve az

$$\omega = \frac{e|\vec{H}|}{mc} \tag{B.20}$$

Larmor-frekvenciát, a következő becslést irhatjuk fel

$$0(\Delta \bar{k}) \leq \left(\frac{\partial M^{-1}}{\partial \bar{k}_0} \left\langle \Delta \bar{k} \right\rangle\right) \left\langle \bar{F}_L \right\rangle \left(1 + \frac{\omega t}{4}\right) + \frac{e\hbar}{4c} (M^{-1})^2 \left[\left\langle \Delta \bar{k} \right\rangle \times \bar{H}\right]. \tag{B.21}$$

Ebből már könnyen meghatározható, hogy a Δk -val arányos tag a (B.6) kifejezésben a főtag mellett milyen nagyságú járulékot eredményezhet.

C. FÜGGELÉK: AZ INTEGRÁLEGYENLET ITERÁCIÓS MEGOLDÁSÁRÓL

A (3.29) alatti integrálegyenlet megoldását kézenfekvő lenne szukcesszív approximáció módszerével előállítani. Ez azonban sajnos nem lehetséges, mert – mint mindjárt megmutatjuk – a módszer alkalmazhatóságának feltételei esetünkben nincsenek kielégítve.

A Fredholm-típusú integrálegyenletek megoldásáról például *Mihlin* tankönyvében [19] van szó. Ennek alapján a (3.29) integrálegyenlet akkor oldható meg a szukcesszív approximáció mód-szerével, ha

$$\iint \left| \left[\frac{V(\bar{k}, \bar{k}')}{V(\bar{k})} \right]^2 \right| d^3 k d^3 \bar{k}' \leq 1.$$
(C.1)

Látni fogjuk, hogy ez a feltétel nem teljesül.

Legyen $g_1(\overline{k})$ és $g_2(\overline{k})$ folytonos függvény, akkor a Bunyakovszkij-Schwarz-féle egyenlőtlenség a következő alakban írható [19]:

$$\left[\int |g_1(\bar{k})| \cdot |g_2(\bar{k})| d^3\bar{k}\right]^2 \leq \int |[g_1(\bar{k})]^2| d^3\bar{k} \cdot \int |[g_2(\bar{k})]^2| d^3\bar{k}.$$
(C.2)

Ezt a felhasználva a következő átalakítást végezhetjük:

$$1 = \left[\int \frac{\mathcal{V}(\overline{k}, \overline{k'})}{\mathcal{V}(\overline{k})} d^3 \overline{k'} \right]^2 \leq \int |\mathcal{V}^2(\overline{k}, \overline{k})| d^3 \overline{k'} \cdot \int \frac{d^3 \overline{k'}}{|\mathcal{V}^2(\overline{k})|} = \\ = \int \left| \left[\frac{\mathcal{V}(\overline{k}, \overline{k'})}{\mathcal{V}(\overline{k})} \right]^2 \right| d^3 \overline{k} \cdot \int d^3 \overline{k''}.$$
(C.3)

És ezt a (C.1) egyenlőtlenség bal oldali kifejezésébe helyettesítve azt kapjuk, hogy

$$\iint \left| \left[\frac{\mathcal{V}(\bar{k},\bar{k}')}{\mathcal{V}(\bar{k})} \right]^2 \right| d^3 \bar{k} d^3 \bar{k}' \ge 1, \tag{C.4}$$

ami éppen ellentétben van a (C.1) feltétellel, tehát a szukcesszív approximáció módszere jáltalában nem alkalmazható a (3.29) integrálegyenlet megoldására.

D. FÜGGELÉK: 1-3. LEMMÁK BIZONYÍTÁSA

1. Lemma, A (3.35) összefüggések közül a második bizonvítása céljából vezessük be a

$$g(\bar{k},\bar{k}') = \gamma(-\bar{k},-\bar{k}') \tag{D.1}$$

függvényt. Most írjuk fel a (3.31) integrálegyenletet, de k helyébe -k-t és k helyébe -k = t írva, valamint felhasználva a (3.42) és (3.8) tulajdonságokat, ekkor

$$V(\overline{k})g(\overline{k},\overline{k}') - \int V(-\overline{k},\overline{l})\gamma(\overline{l},-\overline{k}')d^{3}\overline{l} = \delta(\overline{k}-\overline{k}') - \frac{1}{\theta_{B}}.$$
 (D.2)

Az \overline{l} helyébe $-\overline{l}$ új integrálási változót bevezetve megállapíthatjuk, hogy $g(\overline{k}, \overline{k'})$ is kielégíti a (3.31) definiáló integrálegyenletet, tehát ha a határfeltételeket egyformán megkívánjuk, akkor ebből következik, hogy

$$\gamma(\overline{k},\overline{k}') = g(\overline{k},\overline{k}') = \gamma(-\overline{k},-\overline{k}'). \tag{D.3}$$

Ez a szimmetria tulajdonság a (3.37) összefüggés szerint lehetőséget ad $\gamma(\vec{k}, \vec{k'})$ függvény (3.40) alakú, azaz mindkét változóban páros és páratlan részre történő felbontásra.

Bizonyítsuk most a (3.35) összefüggések közül az elsőt. Írjuk fel a (3.31) alatti integrálegyenletet különböző változókkal:

$$V(\overline{k})\gamma(\overline{k},\overline{k}') - \int V(\overline{k},\overline{l})\gamma(\overline{l},\overline{k}')d^{3}\overline{l} = \delta(\overline{k}-\overline{k}') - \frac{1}{\theta_{B}}, \qquad (D.4)$$

$$V(\bar{k})\gamma(\bar{k},\bar{k}'') - \int V(\bar{k},\bar{l})\gamma(\bar{l},\bar{k}'')d^{3}\bar{l} = \delta(\bar{k}-\bar{k}'') - \frac{1}{\theta_{B}}.$$
 (D.5)

Szorozzuk meg (D.4)-t $_{0\gamma}(\vec{k}, \vec{k'})$ -vel, (D.5)-t $_{0\gamma}(\vec{k}, \vec{k'})$ -vel, integráljunk \vec{k} szerint és vonjuk ki az elsőből a másodikat. Ha figyelembe vesszük, hogy a \vec{k} -ban páratlan függvény integrálja a Brillouinzónára zérus, akkor

$$\int_{0} \gamma(\vec{k}', \vec{k}'') - {}_{0} \gamma(\vec{k}'', \vec{k}') = \int \int_{0} \gamma(\vec{k}, \vec{l}) {}_{0} \gamma(\vec{l}, \vec{k}'') {}_{0} \gamma(\vec{k}, \vec{k}') d^{3}\vec{k} d^{3}\vec{l} - \int \int_{0} \gamma(\vec{k}, \vec{l}) {}_{0} \gamma(\vec{k}, \vec{k}'') d^{3}\vec{k} d^{3}\vec{l}.$$
 (D.6)

A második integrálban a k és \overline{l} integrálási változókat felcserélve, felhasználva a (3.7) szimmetria tulajdonságot, a jobboldal eltűnik és az állítást kaptuk.

2. Lemma. Kényelmi szempontból jelöljük most r gót betűvel azokat az indexeket, amelyek 1-9 között minden értéket felvehetnek. A (3.44) összefüggést teljes indukcióval bizonyítjuk. N=1 esetére (3.24) szerint

$$\hat{A}_1^{\alpha} = 0 \qquad (D.7)$$

és ennek következtében (3.32) alapján

$$\hat{p}_1^{\alpha} = 0. \tag{D.8}$$

Tegyük most fel, hogy az állítás N-1 esetére igaz, tehát

$$\hat{\phi}_{n}^{\alpha_{1}, \nu_{2}, \dots, \nu_{P}} = 0$$
 $P = 1, 2, \dots, N-1,$ (D.9)

de akkor természetesen (3.21) szerint

$$\hat{\sigma}_{p}^{\alpha_{1},\,\nu_{2},\,...,\,\nu_{P}} = 0 \tag{D.10}$$

is igaz. Ezt felhasználva és ismét (3.24) alapján

$$\hat{A}_{P+1}^{\alpha_1, \, v_2, \, \dots, \, v_P, \, v_{P+1}} = 0 \tag{D.11}$$

119

és ennek következtében (3.32) szerint

$$\hat{\Phi}_{N}^{\alpha_{1}, \tau_{2}, \dots, \tau_{N}} = \frac{1}{T_{0}} \iint V(\bar{k}', \bar{k}'') (f_{0}' - f_{0}'').$$

$$\sum_{p=1}^{N-1} \hat{\Phi}_{P}^{\alpha_{1}, \tau_{2}, \dots, \tau_{P}}(\bar{k}') \hat{\Phi}_{N-P}^{\tau_{P+1}, \dots, \tau_{N}}(\bar{k}'') \gamma(\bar{k}, \bar{k}') d^{3}\bar{k}' d^{3}\bar{k}''.$$
(D.12)

Itt viszont az összegezésben szereplő tagok első tényezője (D.9) miatt tűnik el és így végeredményben igazoltuk az állítást.

3. Lemma, Mielőtt a bizonyításhoz hozzákezdenénk, vezessük be az x szám vagy x(k) függvény paritásának fogalmát és jelöljük ezt P(x)-nek, amely két értéket vehet fel:

 $P(x) = \begin{cases} e, ha x páros szám, vagy x(k) k páros függvénye, \\ o, ha x páratlan szám, vagy x(k) k páratlan függvénye. \end{cases}$

(Az e és o jelek az even és odd angol szavakra utalnak.) Nyilván érvényesek a következő szorzási szabályok:

$$e \cdot e = e,$$

$$e \cdot 0 = 0,$$

$$0 \cdot 0 = e,$$

 $P(x_1+x_2)$ ha x_1 és x_2 szám.

 $P(x_1) \cdot P(x_2) =$

 $P(x_1 \cdot x_2)$ ha x_1 és x_2 k-nak függvénve.

A (3.45) alatt felírt lemmát ezekkel a jelölésekkel így fogalmazhatjuk meg:

$$P(\hat{\varphi}_{N}^{l_{1},\,\alpha_{1},\,\ldots,\,\alpha_{n},\,\ldots,\,l_{m},\,\ldots}) = P(m). \tag{D.13}$$

Bizonyítását teljes indukcióval végezzük. N=1 esetére

$$P(\hat{\Phi}_{1}^{l}) = P\left(\int_{0}\hat{A}_{1}^{l}(\bar{k}')\gamma(\bar{k},\bar{k}')d^{3}\bar{k}'\right) = P\left(\int_{0}\hat{A}_{1}^{l}(\bar{k}')\gamma(\bar{k},\bar{k}')d^{3}\bar{k}'\right) = 0 = P(1), \quad (D.14)$$

ahol a bal alsó indexek a függvények paritására utalnak és megjegyezzük azt, hogy két-változás függvény esetén mindkét változóra érvényesek. Felhasználtuk továbbá a (3.40) felbontást és azt a tényt, hogy páratlan függvény integrálja a Brillouin-zónára eltűnik a szóban forgó függvények **periodicitása** miatt. Tegyük most fel, hogy állításunk (N-1)-re igaz és N-re is igazoliuk.

$$P(\hat{\phi}_{N}^{l_{1},...,\alpha_{j},...,l_{j},...,i}) = P\left(\int \left\{\hat{A}_{N}^{l_{1},...,i}(\bar{k}') + \frac{1}{T_{0}}\int V(\bar{k}',\bar{k}'')(ef_{0}'-ef_{0}'')\sum_{P=1}^{N-1}\hat{\phi}_{P}^{l_{1},...}(\bar{k}')\hat{\phi}_{N-P}^{...,i}(\bar{k}'')d^{3}\bar{k}''\right\}\gamma(\bar{k},\bar{k}')d^{3}\bar{k}', \quad (D.15)$$

ahol lényegében a (3.32) alatti mátrix egy elemének paritását írtuk fel. Most felhasználva a (3.40) és (3.41) félbontásokat és a már többször alkalmazott integrálási szabályt a páratlan függvényekre vonatkozóan, könnyen meg lehet mutatni, hogy (D.15) igy írható

$$P(\hat{\phi}_{N}^{l_{1},\dots,\alpha_{j},\dots,l_{j},\dots,\tau}) = P(\hat{A}_{N}^{l_{1},\dots,\tau}) + P(\hat{\phi}_{P}^{l_{1},\dots})P(\hat{\phi}_{N-P}^{\dots,\tau}).$$
(D.16)

Vizsgáljuk külön-külön a tagokat és ne tévesszük szem elől, hogy a felső indexcsoport m darab 1-típusú indexet tartalmaz. Tekintettel (3.24)-re

$$P(\hat{A}_{N}^{l_{1},...,\alpha_{j},...,l_{j},...,r}) = \begin{cases} o \cdot P(\hat{\Phi}_{N-1}^{l_{1},...,\alpha_{j},...,l_{j},...}) = o \cdot P(m-1) \text{ ha } r = l_{m} \\ P(\hat{\Phi}_{N-1}^{l_{1},...,\alpha_{j},...,l_{j},...}) = P(m) \text{ ha } r = \alpha_{N-m} \end{cases} = P(m). (D.17)$$

A második tag paritásának meghatározása céljából tegyük fel, hogy az N darab felső index közül az első P számú m_1 darab *l*-típusú indexet tartalmaz, míg a további N-P számú m_2 darabot. Természetesen $m_1+m_2 = m$. Ekkor

$$P(\hat{\phi}_{P}^{l_{1},\dots}) \cdot P(\hat{\phi}_{N-P}^{\dots,r}) = P(m_{1})P(m_{2}) = P(m).$$
(D.18)

A (D.17) és (D.18) összefüggéseket (D.16)-ba helyettesítve a lemmát bebizonyítottuk.

E. FÜGGELÉK: A 4. LEMMÅ BIZONYÍTÁSA

Elegendő belátni az (5.17) alatti sorral meghatározott $G(\vec{k}, \vec{k})$ helyett csupán a sor tagjairól hogy

$$G_N(\bar{k},\bar{k}') = G_N(-\bar{k},-\bar{k}') \quad \text{és} \quad {}_0G_N(\bar{H};\bar{k},\bar{k}') = {}_0G_N(-\bar{H};\bar{k}',\bar{k}). \tag{E.1}$$

Az (5.15), (5.10) és (5.8) összefüggéseket felhasználva

$$G_{N}(-\bar{k},-\bar{k}') = \left(-\frac{8\pi^{3}eT_{0}}{\nu\hbar^{2}c}\right)^{N-1} \iint \dots \int \frac{\partial f_{0}^{(1)}}{\partial E^{(1)}} \dots \frac{\partial f_{0}^{(N-1)}}{\partial E^{(N-1)}}.$$
$$\cdot \gamma(-\bar{k},\bar{k}^{(N-1)}) \bar{H}\bar{\omega}^{(N-1)} \gamma(\bar{k}^{(N-1)},\bar{k}^{(N-2)})...$$
$$\dots \bar{H}\bar{\omega}^{(2)} \gamma(\bar{k}^{(2)},\bar{k}^{(1)}) \bar{H}\bar{\omega}^{(1)} \gamma(\bar{k}^{(1)},-\bar{k}') d^{3}\bar{k}^{(1)} \dots d^{3}\bar{k}^{(N-1)}.$$
(E.2)

Vezessünk be új integrálási változókat a $\overline{k}^{(m)} \rightarrow -\overline{k}^{(m)}$ előírás alapján, majd alkalmazzuk a (3.35) szimmetria tulajdonságok közül a másodikat és vegyük figyelembe, hogy az $\overline{\omega}$ operátor a (3.26) definíció szerint, az f_0 függvényhez hasonlóan, a \overline{k} változónak páros függvénye. Ekkor az (E.2) aegyenlet így alakul:

$$G_{N}(-\bar{k},\bar{k}') = \left(-\frac{8\pi^{3} eT_{0}}{V\hbar^{2} c}\right)^{N-1} \iint \dots \int \frac{\partial f_{0}^{(1)}}{\partial E^{(1)}} \dots \frac{\partial f_{0}^{(N-1)}}{\partial E^{(N-1)}} \gamma(\bar{k},\bar{k}^{(N-1)}).$$

$$\bar{H}\bar{\omega}^{(N-1)}\gamma(\bar{k}^{(N-1)},\bar{k}^{(N-2)}) \dots \bar{H}\bar{\omega}^{(1)}\gamma(\bar{k}^{(1)},\bar{k}')d^{3}\bar{k}^{(1)} \dots d^{3}\bar{k}^{(N-1)} = G_{N}(\bar{k},\bar{k}'), \quad (E.3)$$

mint azt a 4. lemma első felében állítottuk.

A $G(\vec{k}, \vec{k'})$ függvény (E.3) alatti szimmetria tulajdonsága (3.37) szerint biztosítja, hogy felbontható mindkét változójában egyszerre páros és páratlan függvények összegére, azaz

$$G(\overline{H};\overline{k},\overline{k}') = {}_{o}G(\overline{H};\overline{k},\overline{k}') + {}_{0}G(\overline{H};\overline{k},\overline{k}').$$
(E.4)

A felbontás tagjait konkrét integrálokkal felírhatjuk, ha figyelembe vesszük, hogy az $\overline{\Omega}$ operátor a paritás viszonyakat nem változtatja meg, hiszen például egy $_{0}g(\overline{k}, \overline{k'})$ függvény esetén az (5.10) definiáló összefüggés szerint:

$$\overline{\Omega}_{0g}(\overline{k},\overline{k}') = -\frac{8\pi^{3}T_{0}}{V\hbar^{2}c} \int \frac{\partial f_{0}''}{\partial E''} \gamma(\overline{k},\overline{k}'') \overline{\omega}''_{0g}(\overline{k}'',\overline{k}') d^{3}\overline{k}'' =$$
$$= -\frac{8\pi^{3}T_{0}}{V\hbar^{2}c} \int \frac{\partial f_{0}''}{\partial E''} {}_{0}\gamma(\overline{k},\overline{k}'') \overline{\omega}''_{0}g(\overline{k}'',\overline{k}') d^{3}\overline{k}'' \qquad (E.5)$$

hiszen ω és f_0 páros függvény, így az integrálhoz $\gamma(\vec{k}, \vec{k'})$ -nek csak a páratlan része ad járuléko t tehát végeredményben ismét mindkét változóban páratlan függvényt kaptunk. Ezek szerint

$${}_{0}G_{N}(\bar{H};\bar{k},\bar{k}') = \left(-\frac{8\pi^{3}eT_{0}}{V\hbar^{2}c}\right)^{N-1} \iint \dots \int \frac{\partial f_{0}^{(1)}}{\partial E^{(1)}} \dots \frac{\partial f_{0}^{(N-1)}}{\partial E^{(N-1)}} {}_{0}\gamma(\bar{k},\bar{k}^{(N-1)}).$$

$$\cdot \bar{H}\bar{\omega}^{(N-1)}{}_{0}\gamma(\bar{k}^{(N-1)},\bar{k}^{(N-2)}) \dots \bar{H}\bar{\omega}^{(1)}{}_{0}\gamma(\bar{k}^{(1)},\bar{k}') d^{3}\bar{k}^{(1)} \dots d^{3}\bar{k}^{(N-1)}.$$
(E.6)

121

Alkalmazzuk az (5.12) integrál átalakítást (N-1)-szer egymás után és vegyük figyelembe a (3.35) szimmetria tulajdonságot

Ha most felcséréljük az integrálási változókat a $\overline{k}^{(m)} \rightarrow \overline{k}^{(N-m)}$ előírás szerint, akkor

$${}_{0}G_{N}(\bar{H}_{2};\bar{k},\bar{k}') = \left(-\frac{8\pi^{3}eT_{0}}{V\hbar^{2}c}\right)^{N-1} \iint \dots \int \frac{\partial f_{0}^{(1)}}{\partial E^{(1)}} \dots \frac{\partial f_{0}^{(N-1)}}{\partial E^{(N-1)}} {}_{0}\gamma(\bar{k}',\bar{k}^{(N-1)}).$$

$$\cdot [-\bar{H}\overline{\omega}^{(N-1)}{}_{0}\gamma(\bar{k}^{(N-1)},\bar{k}^{(N-2)})] \dots [-\bar{H}\overline{\omega}^{(1)}{}_{0}\gamma(\bar{k}^{(1)},\bar{k})] d^{3}\bar{k}^{(1)} \dots d^{3}\bar{k}^{(N-1)} =$$

$$= {}_{0}G_{N}(-\bar{H};\bar{k}',\bar{k}), \qquad (E.8)$$

amit bizonyítani akartunk.

F. FÜGGELÉK: A CN+2 MÁTRIXOK SZIMMETRIÁJA

Kiindulásként írjuk fel újból az (5.24) alatt adott mátrixelemet

$$\hat{C}_{i,j_{1},...,j_{N},l} = \frac{2kT}{V} \left(-\frac{8\pi^{3} ekT}{V\hbar^{2} c} \right)^{N} \iint \dots \int \frac{\partial f_{0}}{\partial E} \frac{\partial f_{0}'}{\partial E'} \frac{\partial f_{0}^{(1)}}{\partial E^{(1)}} \dots \\
\dots \frac{\partial f_{0}^{(N)}}{\partial E^{(N)}} \tilde{V}_{i} \tilde{V}_{i}' \gamma(\vec{k}, \vec{k}^{(1)}) \overline{\omega}_{j_{N}}^{(1)} \gamma(\vec{k}^{(1)}, \vec{k}^{(2)}) \overline{\omega}_{j_{N-1}}^{(2)} \gamma(\vec{k}^{(2)}, \vec{k}^{(3)}) \dots \\
\dots \overline{\omega}_{i_{1}}^{(N)} \gamma(\vec{k}^{(N)}, \vec{k}') d^{3} \vec{k} d^{3} \vec{k}' d^{3} \vec{k}^{(1)} \dots d^{3} \vec{k}^{(N)} \bullet$$
(F.1)

Mivel \tilde{V} a \tilde{k} változónak páratlan függvénye a $\gamma(\tilde{k}, \tilde{k}^{(1)})$ -ből csak az $_{0}\gamma(\tilde{k}, \tilde{k}^{(1)})$ ad járulékot a \tilde{k} szerinti integrálás során és hasonló kijelentést tehetünk a $\tilde{k}^{(1)}, \ldots, \tilde{k}^{(N)}, \tilde{k}'$ szerinti integrálások során is lépésről lépésre. Végeredményben az integrálhoz a Green-függvény (3.40) szerinti felbontásából csak a páratlan rész ad járulékot, ami alkalmat ad a (3.35) szimmetria tulajdonság alkalmazására. Most — az előző függelékhez hasonlóan — az (5.12) integrál átalakítást N-szer egymásután alkalmazzuk, majd felcseréljük az integrálási változókat a $\tilde{k}^{(m)} \rightarrow \tilde{k}^{(N+1-m)}$, illetve $\tilde{k} \rightarrow \tilde{k}'$ utasítás szerint

$$\hat{C}_{l_{i} f_{1},...,f_{N},l} = (-1)^{N} \frac{2kT}{V} \left(-\frac{8\pi^{3} ekT}{V\hbar^{2} c} \right)^{N} \int \int ... \int \frac{\partial f_{0}}{\partial E} \frac{\partial f_{0}'}{\partial E'} \frac{\partial f_{0}^{(1)}}{\partial E^{(1)}} ... \\ ... \frac{\partial f_{0}^{(N)}}{\partial E^{(N)}} \tilde{V}_{l} \tilde{V}_{i} \tilde{V}_{i 0}' (\bar{k}, \bar{k}^{(1)}) \bar{\omega}_{j_{1} 0}^{(1)} \gamma(\bar{k}^{(1)}, \bar{k}^{(2)}) \bar{\omega}_{j_{2} 0}^{(2)} \gamma(\bar{k}^{(2)}, \bar{k}^{(3)}) ... \\ ... \bar{\omega}_{j_{N} 0}^{(N)} \gamma(\bar{k}^{(N)}, \bar{k}') d^{3} \bar{k} d^{3} \bar{k}' d^{3} \bar{k}^{(1)} ... d^{3} \bar{k}^{(N)} = \hat{C}_{l_{i} f_{N},...,f_{1},i},$$
(F.2)

amint azt az (5.24) egyenlőség állította.

G. FÜGGELÉK: AZ 5. LEMMA BIZONYÍTÁSA

Mindenekelőtt megmutatjuk, hogy a (6.6) és (6.10) ortogonalitási relációk egyenértékűek. a) Tegyük fel, hogy a (6.10) reláció teljesül. Szorozzuk meg a (3.34) integrálegyenletet \tilde{V}' AfolaE'-vel és integráliuk \bar{k}' szerint, akkor

$$\int \frac{\partial f'_{0}}{\partial E'} \tilde{V}' \frac{V(\bar{k}, \bar{k}')}{V(\bar{k})} d^{3}\bar{k}' = \frac{1}{\theta_{B}} \int \frac{\partial f'_{0}}{\partial E'} \tilde{V}' d^{3}\bar{k}' + \int \frac{\partial f'_{0}}{\partial E'} \tilde{V}' \Gamma(\bar{k}, \bar{k}') d^{3}\bar{k}' - \int \frac{V(\bar{k}, \bar{k}'')}{V(\bar{k}'')} \int \frac{\partial f'_{0}}{\partial E'} \tilde{V}' \Gamma(\bar{k}'', \bar{k}') d^{3}\bar{k}' d^{3}\bar{k}''$$
(G.1)

és itt a jobb oldal a \tilde{V} sebesség páratlan voltának, illetve a feltevés következtében eltűnik, tehát a (6.10) relációból a (6.6) ortogonalitási reláció is következik. Bizonvítsuk most a tételt fordítval

b) Tegyük fel, hogy a (6.6) reláció teljesül. Elegendő a (6.10) ortogonalitási relációt ${}_{0}\Gamma(\vec{k},\vec{k'})$ -re belátni, hiszen ${}_{\circ}\Gamma(k, k')$ -re automatikusan teljesül, mert \tilde{V} a k-nak páratlan, f_{\circ} pedig páros függvénye. Szorozzuk meg a (3.34) integrálegyenletet $V(\vec{k'})/V(\vec{k})$ -val

$$\frac{\nu(\bar{k}')}{\nu(\bar{k})} {}_{0}\Gamma(\bar{k},\bar{k}') - \frac{\nu(\bar{k}')}{\nu(\bar{k})} \int \frac{{}_{0}\nu(\bar{k},\bar{k}'')}{\nu(\bar{k}'')} {}_{0}\Gamma(\bar{k}'',\bar{k}') d^{3}\bar{k}'' = \frac{{}_{0}\nu(\bar{k},\bar{k}')}{\nu(\bar{k})} - \frac{1}{\theta_{B}} \frac{\nu(\bar{k}')}{\nu(\bar{k})}$$
(G.2)

és alkalmazzuk a (3.43) szimmetria tulaidonságot

$${}_{0}\Gamma(\bar{k}',\bar{k}) - \frac{1}{V(\bar{k})} {}_{0}V(\bar{k},\bar{k}'') {}_{0}\Gamma(\bar{k}',\bar{k}'') d^{3}\bar{k}'' = \frac{{}_{0}V(\bar{k},\bar{k}')}{V(\bar{k})} - \frac{1}{\theta_{B}} \frac{V(\bar{k}')}{V(\bar{k})}, \qquad (G.3)$$

maid cseréliük meg a \vec{k} és \vec{k}' változókat, használjuk fel a (3.7) szimmetria relációt, és rendezzük az egyenletet:

$${}_{0}\Gamma(\vec{k},\vec{k}') = \frac{{}_{0}V(\vec{k},\vec{k}\,)}{V(\vec{k}')} + \int \frac{{}_{0}V(\vec{k}'',\vec{k}')}{V(\vec{k}')} {}_{0}\Gamma(\vec{k},\vec{k}'') d^{3}\vec{k}'' - \frac{1}{\theta_{B}}\frac{V(\vec{k})}{V(\vec{k}')}.$$
(G.4)

Ha most megszorozzuk az egyenletet $\tilde{V}'\partial f_0/\partial E'$ -vel és integrálunk \bar{k}' szerint, akkor a jobb oldaj a feltevés, illetve $V(\vec{k}')$ páros és V' páratlan voltának következtében eltűnik, tehát a (6.6) és (6.10) ortogonalitási relációk egyenértékűségét teljes egészében bebizonyítottuk.

A (6.11) és (6.10) ortogonalitási relációk egyenértékűsége a (3.43) szimmetria tulajdonságot figyelembe véve közvetlenül látható.

Végül rátérünk az 5. lemma állításának bizonyítására. Írjuk fel a (6.2) definíciós egyenletet a Green-függvény (3.33) felbontását alkalmazva

$$\tilde{\tilde{\tau}}\,\tilde{V} = -\frac{8\pi^3 T_0}{V} \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{1}{V(\bar{k})} - \frac{8\pi^3 T_0}{V} \frac{1}{V(\bar{k})} \int \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \,\tilde{V}' \,\Gamma(\bar{k},\bar{k}') \,d^3\bar{k}'. \tag{G.5}$$

A jobb oldal második tagja a (6.10) ortogonalitási reláció következtében eltűnik, ez azonban a (6.6) relációval egyenértékű, így valóban a lemma állítását kaptuk. Megjegyezzük még, hogy ez a skalár relaxációs időt biztosító elégséges feltétel egyben szük-

séges feltétel is, ha megköveteljük, hogy a kérdéses skalár τ a (6.7) kifejezéssel legyen egyenlő.

H. FÜGGELÉK: VARIÁCIÓS ELV

Meg fogjuk mutatni, hogy a Boltzmann-egyenlet megoldásához szükséges Green-függvénynyel közvetlen kapcsolatban álló $\Gamma(\bar{k}, \bar{k}')$ meghatározása variációs elv alapján történhet. Vezessünk be új változót

$$\Lambda(\vec{k},\vec{k}') = \frac{\Gamma(\vec{k},\vec{k}')}{V(\vec{k})}$$
(H.1)

és akkor a (3.34) integrálegyenlet helyett a következőt írhatjuk:

$$V(\overline{k})\Lambda(\overline{k},\overline{k}') - \int V(\overline{k},\overline{k}'')\Lambda(\overline{k}'',\overline{k}')d^{3}\overline{k}'' = \frac{V(\overline{k},\overline{k}')}{V(\overline{k}')} - \frac{1}{\theta_{B}}.$$
 (H.2)

Vezessük be a P operátort az alábbi definícióval:

$$PX(\bar{k},\bar{k}') = V(\bar{k})X(\bar{k},\bar{k}') - \int V(\bar{k},\bar{k}'')X(\bar{k}'',\bar{k}')d^{3}\bar{k}'',$$
(H.3)

ahol $X(\vec{k}, \vec{k'})$ tetszés szerinti függvény. Most természetesen az előbbi (H.2) egyenlet egyszerűbben írható

$$P\Lambda(\vec{k},\vec{k}') = \frac{V(\vec{k},\vec{k}')}{V(\vec{k}')} - \frac{1}{\theta_B}$$
(H.4)

alakban és ezt az egyenletet kell végeredményben megoldani.

Mielőtt a variációs elvet kimondanánk, a P operátor egy nevezetes tulajdonságát bizonyítjuk be. Vezessük be a belső szorzat fogalmát a

$$\int X_1(\overline{k}) X_2(\overline{k}) d^3 \overline{k} = \langle X_1, X_2 \rangle$$
(H.5)

definícióval és akkor azt állítjuk, hogy

$$\langle X_1, PX_2 \rangle = \langle X_2, PX_1 \rangle. \tag{H.6}$$

A bizonyítás rendkívül egyszerű, hiszen a (H.3) definíciót alkalmazva

$$\langle X_1, PX_2 \rangle = \int X_1 V(\bar{k}) X_2 d^3 \bar{k} - \iint X_1 V(\bar{k}, \bar{k}'') X_2'' d^3 \bar{k} d^3 \bar{k}'' =$$

=
$$\int X_2 V(\bar{k}) X_1 d^3 \bar{k} - \iint X_2 V(\bar{k}, \bar{k}'') X_1'' d^3 \bar{k} d^3 \bar{k}'' = \langle X_2, PX_1 \rangle,$$
(H.7)

ahol X" az $X(\vec{k''}, \vec{k''})$, vagy $X(\vec{k''})$ függvényt jelenti attól függően, hogy egy-, vagy kétváltozós függvény az X, továbbá felcseréltük az integrálási változókat és alkalmaztuk $V(\vec{k}, \vec{k'})$ -re a (3.7) szimmetria tulajdonságot. Most a (H.7) egyenlet jobb oldalait összeadva és felhasználva V(k) (3.30) definícióját

$$\langle X_1, PX_2 \rangle = \frac{1}{2} \int \int (X_1 - X_1'') V(\vec{k}, \vec{k}'') (X_2 - X_2'') d^3 \vec{k} d^3 \vec{k}''$$
 (H.8)

összefügést vezethetjük le. Ebből a felírásból közvetlenül következik, hogy

$$\langle X, PX \rangle \ge 0 \tag{H.9}$$

hiszen a $V(\vec{k}, \vec{k'})$ átmeneti valószínűség pozitív definit.

Ezek után a variációs elvet a következő formában fogalmazhatjuk meg: Legyen $\Lambda(k, k')$ a (H.4) integrálegyenlet megoldása és Y(k, k') egy tetszőleges, de olyan függvény, amely kielégíti a

$$\langle Y, PY \rangle = \left\langle Y, \frac{\mathcal{V}(\bar{k}, \bar{k}')}{\mathcal{V}(\bar{k}')} - \frac{1}{\theta_R} \right\rangle$$
 (H.10)

összefüggést. Ekkor $\Lambda(\vec{k}, \vec{k'})$ az $Y(\vec{k}, \vec{k'})$ függvények közül az, amellyel a $\langle Y, PY \rangle$ belső szorzat. maximális értékű. Bizonyítás a (H.9), (H.7), (4.4) és (H.10) összefüggéseket felhasználva:

$$0 \leq \langle (A - Y), P(A - Y) \rangle =$$

$$= \langle A, PA \rangle + \langle Y, PY \rangle - 2 \langle Y, PA \rangle =$$

$$= \langle A, PA \rangle + \langle Y, PY \rangle - 2 \left\langle Y, \frac{V(\bar{k}, \bar{k}')}{V(\bar{k}')} - \frac{1}{\theta_B} \right\rangle =$$

$$= \langle A, PA \rangle - \langle Y, PY \rangle, \qquad (H.11).$$

amiből most már következik a variációs elv állítása, azaz

$$\langle \Lambda, P\Lambda \rangle \geq \langle Y, PY \rangle. \tag{H.12}$$

A variációs elv kézenfekvően felhasználható közelítő megoldások előállítására, pontosabban bizonyos meghatározott tipusú közelítő megoldások közül a legjobb megoldás kiválasztására. Legyenek például a közelítő megoldásaink olyan függvények, amelyek csak néhány paraméter különböző értékeiben térnek el egymástól. Ekkor a variációs elv alapján a paraméterek legmegfelelőbbértékeit szélsőértékszámítással meg lehet határozni. Az így kapott "legjobb" közelítés természetesen még nagyon különbözhet a valódi megoldástól, ha a közelítő megoldásokat képező függvényeket. nagyon rosszul választottuk. Így például egy lehetséges eljárás a következő; megpróbáljuk a $A(\vec{k}, \vec{k'})$ függvényt a következő sor alakiában előállítani

$$Y(\vec{k},\vec{k}') = \sum_{i} \lambda_{i}(\vec{k}') \Lambda_{i}(\vec{k}), \qquad (H.13)$$

ahol a tagok száma lehet véges, vagy esetleg végtelen. A $\Lambda_i(\vec{k})$ függvények ismertek és valamilyen fizikai meggondolás alapján határoztuk meg azokat, a $\lambda_i(\vec{k'})$ függvények az ismeretlenek és a variációs elv alapján szeretnénk ezeket úgy meghatározni, hogy (H.13) a legjobban közelítse a valódi megoldást, A (H.10) mellékfeltétel figyelembevételével az

$$R = \sum_{i,j} P_{ij} \lambda_i \lambda_j + \beta \left\{ \sum_{i,j} P_{ij} \lambda_i \lambda_j - \sum_i \lambda_i V_i \right\}$$
(H.14)

függvénynek kell a maximumát keresni $\lambda_i(\vec{k'})$ variálása mellett. Itt β egy Lagrange-multiplikátor és szerepelnek még a következő jelölések

$$P_{ij} = \int \Lambda_i(\vec{k}) P \Lambda_j(\vec{k}) d^3 \vec{k}, \qquad (H.15)$$

$$V_i = \int \Lambda_i(\vec{k}) \left\{ \frac{V(\vec{k}, \vec{k}')}{V(\vec{k}')} - \frac{1}{\theta_B} \right\} d^3 \vec{k}.$$
(H.16)

A (H.14) függvény szélsőértékét tetszőleges $\delta \lambda_i$ variáció esetén a következő

$$2(\beta+1)\sum_{j}P_{ij}\lambda_{j}-\beta V_{i}=0$$
(H.17)

egyenletből lehet meghatározni. Ez azonban a (H.10) mellékfeltételnek nem mondhat ellent, így ha λ_i -vel szorzunk és *i*-szerint összegezünk, a Lagrange-multiplikátorra következik, hogy $\beta = -2$, tehát a λ_i -ket meghatározó egyenlet

$$\sum_{j} P_{ij}\lambda_j(\bar{k}') = V_i(\bar{k}'), \tag{H.18}$$

ahol, a λ_i -k és V_i -k $\overline{k'}$ -nek függvényei és $P_{i,j}$ -k számok. Ha a $\Lambda_i(\overline{k})$ próba-függvényeket elég ügyesen választottuk, akkor (H.18) alapján a Boltzmann-egyenlet megoldásához szükséges Green-függvényt jó közelítésben elő tudjuk állítani, ha ismerjük a $V(\overline{k}, \overline{k'})$ átmeneti valószínűséget.

FOGARASSY B.: A SZILÁRDTESTEK VEZETÉSI TULAJDONSÁGAIRÓL

Az általunk közölt variációs elv formailag talán csak annyiban különbözik a transzport elméletben ismeretes variációs elvektől, hogy két-vektor-változós függvény meghatározására használjuk, aminek következtében például a (H.13) sorfejtés együtthatói nem számok, hanem függvények. A tartalmi különbség azonban lényeges; míg az eddigi variációs elvek a Boltzmann-egyenlet elsőrendű közelítésben érvényes megoldására vonatkoznak, illetve újabb elvek bevezetésével a mágneses tér hatását is figyelembe lehetett venni, addig a most bemutatott variációs elv a Green-függvény meghatározására vonatkozik és független attól, hogy a Boltzmann-egyenletet milyen közelítésben akarjuk megoldani, hiszen a Green-függvény ismeretében elvben tetszés szerinti rendig elmehetünk. Ez a tartalom kifejeződik abban a formában is, hogy mind a megoldandó integrálegyenlet magja, mind a (H.10) mellékfeltétel csak a V(k, k') átmeneti valószínűséget tartalmazza.

FERROMÁGNESES ANYAGOK ELEKTROMOS ELLENÁLLÁSA

Irta: Praveczki Endre

Összefoglalás

Előző dolgozatainkban [3, 4] az ideális spinhullámelmélet egy lehetséges renormálását hajtottuk végre. Ebben a dolgozatunkban a renormált ideális spinhullámelmélet alapján a ferromágneses anyagok járulékos ellenállását számitjuk ki, felhasználva Mannari [1] általánosabb érvényü képletét. Megkapjuk a kritikus ellenállás leirását.

A fémek kollektivizált elektronjai elektromos tér hatására mozgásba hozhatók /elektromos áram/. Mozgásukat azonban akadályozza akülönböző kvázi részecskékkel való kölcsönhatás /elektromos ellenállás/. Legismertebb a fononokkal történő kölcsönhatás. A ferromágneses anyagokban fontos szerepet játszik azonban a ferromagnonokkal történő kölcsönhatás is. Emiatt az ellenálláshoz olyan rész járul, amely kezdetben erősen nő, később állandóvá válik.

Ferromágneses fémek elektromos ellenállásának kiszámitására Mannari [1] vezetett le általános érvényű összefüggést. Van Hove [2] neutronszórási hatáskeresztmetszetre vonatkozó eredményének analógiájára kifejezte az elektromos ellenállás mágneses járulékát a

$$\sigma_{\rm rk}^{\alpha\beta}(t) = \langle S_0^{\alpha}(0) S_k^{\beta}(t) \rangle \quad (\alpha, \beta = x, y, z)$$

spinkorrelációs függvényekkel. Abban az esetben, amikor a ferromágnességet okozó 3d vagy 4f elektronoknak a vezetést végző 4s vagy 6s elektronokra kifejtett polarizáló hatása elhanyagolható, a következő formulát kapta:

$$p = p_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{0}^{2} \frac{\hbar \omega/v}{1 - e^{-\hbar \omega/v}} \frac{u}{2} \sum_{\alpha} g_{\alpha}^{\alpha \alpha}(\omega)$$
 /1/

amelyben

 $g_{e} = 3\pi JN m/2\hbar e^{2} \varepsilon_{F}$ $\pi^{2} = 2 \kappa_{F}^{2} u$,

) az s és d ill. j elektronok kicserélődési integráljainak átlagértéke, \mathcal{E}_{F} az s elektronok Fermi-felületen vett energiája, \mathcal{K}_{F} a Fermi-felületen vett impulzusa, s végül a $\int_{\mathcal{K}}^{\alpha\alpha}(\omega)$ függvények a spinkorrelációs függvények Fourier-transzformáltjai:

$$y_k^{\alpha\beta}(t) = N^{-1} \sum_{k} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i(k \cdot k - t \omega)}$$

A spinkorrelációs függvények meghatározására több módszert ismerünk. Ezek nagy része azonban csak meghatározott hőmérsékleti intervallumban vezet jó közelitéshez. Előző dolgozatainkban [3],[4] egy hőmérsékletileg renormált spinhullámelmélet alapösszefüggéscit irtuk fel, amely a mágnesezettségre, szuszceptibilitásra, belső energiára és a fajhőre vonatkozólag értelmezhető eredményhez vezet az egész hőmérsékleti tartományban.

Az alábbiakban /l/ alapján az elektromos ellenállást fogjuk meghatározni és röviden diszkutálni a [3], [4] -ben felirt renormált spinkorrelációs függvények segitségével.

[3] ill. [4] -ben az alábbi spinkorrelációs függvényeket kaptuk:

$$\begin{split} y_{k}^{xx}(t) &= \frac{S\sigma}{2N} \cdot \sum_{\mathcal{K}} \left\{ \overline{n}_{\mathcal{K}} e^{i(k\,\boldsymbol{\kappa} - t\,\overline{\omega}_{\mathcal{K}})_{+}} (\overline{n}_{\mathcal{K}}^{+}1) e^{-i(k\,\boldsymbol{\kappa} - t\,\overline{\omega}_{\mathcal{K}})} \right\} , \\ y_{k}^{xy}(t) &= \frac{S\sigma}{2iN} \sum_{\mathcal{K}} \left\{ \overline{n}_{\mathcal{K}} e^{i(k\,\boldsymbol{\kappa} - t\,\overline{\omega}_{\mathcal{K}})_{-}} (\overline{n}_{\mathcal{K}}^{+}1) e^{-i(k\,\boldsymbol{\kappa} - t\,\overline{\omega}_{\mathcal{K}})} \right\} , \\ y_{k}^{yx}(t) &= -\gamma_{k}^{xy}(t), \quad \gamma_{k}^{yy}(t) = \gamma_{k}^{xx}(t), \quad \gamma_{k}^{xz}(t) = \gamma_{k}^{zx}(t) = \gamma_{k}^{yz}(t) = \gamma_{k}^{zy}(t) = 0 , \\ \gamma_{k}^{zz}(t) &= \left(\frac{\delta}{N}\right)^{2} \sum_{\mathcal{K}\lambda} \overline{n}_{\mathcal{K}}(\overline{n}_{\lambda}^{+}1) e^{i[k(\boldsymbol{\kappa}-\lambda) - t(\overline{\omega}_{\mathcal{K}}^{-}\overline{\omega}_{\lambda})]} + S^{2}\sigma^{2} \qquad |2| \end{split}$$

amelyekben

$$\begin{split} \vec{\sigma} &= 1 - S^{-1} \rho \, \vec{n} \\ \sigma^2 &= \left[S(S+1) - S \sigma (S \sigma + 1) - 2 S \sigma \right] / \vec{n} (\vec{n} + 1) \\ \rho &= 1 - \frac{2S+1}{\vec{n} \left[(1 + \frac{1}{\vec{n}})^{2S+1} - 1 \right]} \\ \vec{n} &= N^{-1} \sum_{\kappa} \vec{n}_{\kappa} , \quad \vec{n}_{\kappa} = \frac{1}{e^{\beta E_{\kappa}} - 1} , \end{split}$$

s végül \overline{E}_{χ} a ferromagnonok renormált energiája, amelyet legegyszerübben a következő módon választhatunk meg:

$$\overline{E}_{\kappa} = \mu_{B}g \mathcal{R} + 2S\sigma \varepsilon_{\kappa}$$
, $\varepsilon_{\kappa} = \sum_{k} J_{k} [1 - \cos(k\kappa)] / 4 /$

/2/-vel és /3/-al az alábbi képlethez jutunk /1/-ből:

amelyben

$$\Gamma_{1}(u) = S\sigma \frac{\hbar \overline{\omega}_{\kappa}}{\sqrt[3]{\pi}} \overline{n}_{\kappa}(\overline{n}_{\kappa}^{+1})$$

$$\Gamma_{2}(u) = S^{2}N^{-1}\sum_{\lambda} \frac{\hbar(\overline{\omega}_{\lambda}^{-}\overline{\omega}_{\kappa-\lambda})}{\sqrt[3]{\pi}} \frac{\overline{n}_{\lambda}^{2}(\overline{n}_{\lambda-\kappa}^{-}+1)^{2}}{\overline{n}_{\lambda-\kappa}^{-}\overline{u}_{\lambda}} / 6/$$

Diszkutáljuk röviden /5/-öt H=0 mellett a hőmérséklet függvényében.

a/ Alacsonyhőmérsékletek esetén első közelitésben /3/ és /6/ alapján irhatjuk, hogy

$$\Gamma_{1}(u) = S \frac{\hbar \omega_{\mathcal{K}}}{\Im} n_{\mathcal{K}}(n_{\mathcal{K}}+1)$$

$$\Gamma_{2}(u) = 0$$

amelyekben

 $n_{\kappa} = \frac{n_{\kappa'}}{e^{h\omega_{\kappa}/\delta}}$ Ezek az alábbi eredményt adják:

$$p = p_0 \left(\frac{\pi}{2}\right)^4 \left(\frac{\mu}{m}\right)^2 \frac{S(S+1)}{m e^2} \frac{v^2}{\epsilon_F^4 \kappa_F}$$
 /7/

ahol µ a ferromagnonok effektiv tömege.

b/ A Curie-hőmérsékleten /3/ alapján a következőket kapjuk /6/-ból;

$$\Gamma_{1}(u) = \frac{1}{3} S(S+1) \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{x}}$$
$$\Gamma(u) = \frac{1}{3} S(S+1) N^{-1} \sum_{\lambda} \frac{\varepsilon^{2}}{\varepsilon_{\lambda} \varepsilon_{\lambda-x}}$$

amelyekben

$$\varepsilon = N \left\{ \sum_{\chi c} \frac{1}{\varepsilon_{\chi c}} \right\}^{-1}$$

Ezek segitségével /5/-ből a

$$g = g_0 S(S+1) \frac{C}{(d \kappa_F)^2}$$
 /8/

eredményt nyerjük, és itt d a rácsállandó, c pedig csak a strukturától függő dimenziótlan szám.

c/ Tekintsük végül a J→ ~ határesetet. Ekkor

$$\Gamma_{1}(u) = \frac{2}{3} S(S+1)$$

$$\Gamma_{2}(u) = \frac{1}{3} S(S+1)$$

$$\rho = \rho_{0} S(S+1)$$

tehát

Megállapithatjuk, hogy a hőmérsékletileg renormált spinhullámelmélet az elektromos ellenállásra vonatkozólag is elfogadható eredményhez vezet az egész hőmérsékleti tartományban:

1/ alacsony hőmérsékleten /7/-tel visszakaptuk a spinhullémelmélet eredményét [1];

2/ a Curie-hőmérséklet feletti tartományban a paramágneses anyagokra vonatkozó helyes aszimptotikus értéket nyertük;

3/ a Curie-hőmérsékleten /8/ alakjában véges értéket kaptunk. /8/-at és /9/-et összehasonlitva láthatjuk, hogy $C > (d \propto_F)^2$ ésetén maximumot kapunk az ellenállás változására. Ez a jelenség a vezetési elektronok kritikus szóródása.

Irodalom

Mannari, I.; Progr. Theor. Phys. <u>26</u>, <u>1</u>, 51,/1961/.
 Van Hove, L.: Phys. Rev. <u>95</u>, 249,/1954/.
 Praveczki E.: Phys. Letters, <u>6</u>, <u>2</u>, 147,/1963/
 Praveczki E.: KFKI Közl. <u>11</u>, 5,/1963/.

Érkezett: 1964. nov. 3. KFKI Közl. 13.évf. 1. szám, 1965.

Gázáramos hőmérsékletszabálvozó –195 +250°C tartományra

BALLA JÁNOS, TOMPAKÁLMÁN, TÓTH FFRENC MTA Központi Fizikai Kutató Intézete

DE . 697 97-546 17-173 6 814

Bevezetés

Mag mágneses rezonancia (a továbbiakban: MMR), és hasonlóan nagyon sok fizikai, kémiai stb. mérésnél gyakran szükséges szobahőmérséklettől eltérő hőmérsékleteken, vagy valamilyen fizikai, kémiai folyamat vizsgálatánál alacsony és magas hőmérsékletekre is kiterjedő tartományban végezni méréseket. Az ismertetett hőmérsékletszabályozó rendszer MMR mérésekhez készült a fenti igény kielégítésére [1].

Tekintettel arra, hogy a MMR spektroszkópiában nagyon sokszor az atommag helvén levő mágneses térerősséget határozzuk meg, és ez a térerősség sok esetben nagyon kicsi; ezért gondosan el kell kerülni, hogy az anyagmintában perturbáló mágneses teret keltsünk, például egy elektromos árammal fűtött kályhával. Szobahőmérséklettől eltérő hőmérsékleteket az anyagmintában általában úgy hoznak létre, hogy távolabb helvezik el a kálvhát az anyagmintától, és közöttük jó hővezető biztosítja a hőkontaktust. Egy ilven elrendezésnél mindig külön gondot jelent a szükséges hőmérséklethomogenitás biztosítása.

A gázáramos rendszernél az anyagmintát az áramló semleges gáz atmoszférába helvezzük el, és a gáz hőmérsékletet a kívánt értékre állítiuk be. Ennél a rendszernél nagy hőmérséklethomogenitás biztosítható és zavaró mágneses tér sem lép fel. A rendszer legérzékenyebb pontja a hőmérsékletstabilitás, mert itt az több paramétertől függ mint a hővezetéses rendszernél.



1. ábra. A gázáramos hűtőrendszer vázlata

ábra, A gázáramos hűtőrendszer vázlata
 40 l. űrtartalmű gázpalaek; Z. margymembranos palackreduktor;
 töszlep, Ø B mu; A szilkakot kötető közszárdó; S. preciziós palackreduktor; 6. alsócsatlakozású manométer, p=0-40 att;
 Liztonsági szelep, p=3,5 att; K. hőszerőlő; 9. üveg Dwarcedény;
 töszlegtelt csövereték; 11. kályha, Mmax=500 W; 12. mérődej;
 dektonikus hőmérskélteszabízózát, 14. kályha, Mmax=500 W; 12. mérődej;
 döttő száltásárány mitrozén szintindiktár; 18. párolagató tekeres, N=30 W; 19. utantóltó automata; 20. elektromágneses szelep, U=24 V, N=25 W; 21. rudós biztonsált szelep, p=0,4 att. k közgek jelőlém; — hűlendő nitrogén gáz; , száráz melge levegő, Csatlakozások; I. 220 V-os hálózat, II. kályha, III. termopár, IV. forraló tekeres a szállídodáta, V. szintérzékelő tekeres a hő-szerőlőhen

Gázáramos hőmérsékletszabályzó rendszert és MMR mérőfejet építettünk és ismertetünk az alábbiakban. A rendszer más típusú mérésekhez is felhasználható.

Az első fejezetben a gázstabilizátort, a hőcserélőt és a kályhát; a másodikban az elektronikus hőmérséklet-stabilizátort; a harmadikban az automatikus utántöltőt; a negvedikben a mérőfejet; az ötödikben az ellenőrző mérések eredményeit ismertetiük.

I. Gázrendszer, hőcserélő, kálvha

A hűtőrendszer (1. ábra) a mérőfeiben elhelvezett minta hőmérsékletének beállításához szükséges mennyiségű és hőmérsékletű nitrogén gázt szolgáltatja.

A mérőfejbe az árnyékolás miatt nagyobb fém tömeget kell beépíteni, a kivezetések és az egész felület szobahőmérsékleten tartása céljából pedig a mérőfei köpenyében száraz meleg levegőt kell áramoltatni. Az elektromágnes 40 mm-es légrésében a fenti körülmények miatt nincs hely a mérőfej hőszigetelésére, ezért nagyobb nitrogén gáz fogyasztással kell számolnunk.

A tárolt technikai tisztaságú nitrogén gáz nyomását a mindenkori palacknyomásról nagymembrános reduktorokkal 10 att nyomásra csökkentjük. Így a változó palacknyomástól függetlenül állandó nyomású gázt nyerünk, amelyet szilikagél töltetű gázszárítón kiszárítunk, nyomását PR. 3-16 típusú precíziós reduktorral 1,5-6 att-ra, mennyiségét pedig tűszeleppel állítjuk be. Két gázpalackot, két nagymembrános reduktort és elzáró szelepeket alkalmazva lehetőség nyílik a gázáram folyamatos fenntartására, a működés alatti palackcserére. A nitrogén gáz beállított nyomását finombeosztású manométeren lehet leolvasni. A gázrendszer túlnvomás elleni védelme rugós biztonsági szeleppel van megoldva.

A szobahőmérsékletű nitrogén gáz lehűtése hőeserélőben történik, amelyben folyékony nitrogén hűtőközeget alkalmazunk. A hőcserélő kialakításánál az egyik követelmény a folvékony nitrogén felhasználás minimális szinten tartása volt. Ennek érdekében a hőcserélő "meleg"-zónájában elhelyezett koncentrikus csőrendszerben a nitrogén gázt a kiáramló hideg nitrogén gőz jelentős mértékben előhűti. A höcserélő "hideg"-zónájában folvékony nitrogén fürdőbe merül a hűtendő gáz csőkígyója. (A hőcserélő főbb adatainak meghatározására viszszatérünk.) A hőszigetelést üveg Dewar-edény és a "meleg"-zóna magasságával azonos vastagságú műanyaghab réteg biztosítja. A hőcserélő szerkezetét a 2. *ábra* szemlélteti.

A hőcserélőből kiáramló lehűtött nitrogén gáz hőmérséklete eléri, ill. megközelíti a hűtőközegként alkalmazott folyékony nitrogén hőmérsékletét. A hideg gáz műanyaghabbal szigetelt csővezetéken

Balla J.-Tompa K.-Tóth F.: Gázáramos hőmérsékletszabályozó

jut el a kályhához, majd ezen keresztül áramolva a mérőfejhez. A kályha fűtőáramának változtatását elektronikus hőmérsékletszabályzó végzi, a mérőfejben uralkodó hőmérsékletet pedig réz-konstantán termopár méri. A rendszer hőtehetetlenségének kis értéken való tartása érdekében minimális tömegek vannak beépítve: így a csővezeték hőszigeteléssel együtt 110 g, a kályha 107 g.

A hőcserélő folyékony nitrogén szintjét automatikus utántöltő szabálvozza, a hűtőfolyadék átnyomása a szállítóedényből a szintérzékelő által megszabott időközökben történik. A berendezés részei: 0,1 mm átmérőjű nikkel huzalból tekereselt ellenállás változáson alapuló szintindikátor; 30 W teljesítményű nikkel fűtőtest az áttöltéshez szükséges kb. 0,2 att túlnyomás létrehozására; a szállítóedény gőzterét utántöltés alatt lezáró elektromágneses szelep és a túlnyomás ellen védő biztonsági szelep.

A berendezés megbízható működése és a kívánt hőmérsékletstabilitás érdekében az átáramló gáz mennyiségének és nyomásának beállított értéken való tartása mellett döntő szerepe van a hőcserélőnek. Ezért a hőcserélő főbb jellemzőinek meghatározásánál az alacsony folyékony nitrogén fogyasztás mellett arra kell törekednünk, hogy a keresztüláramló nitrogén gáz mennyiségét és nyomását széles határok között a kondenzálás veszélye nélkül tudjuk változtatni.

A hőcserélő (termodinamikai vázlata a 3. ábrán) különböző pontjait jellemző hőtani adatokat 1 att nyomáson az 1. táblázatban foglaltuk össze.

> 1. táblázat A hőcserélő hőtani jellemzői 1 ata nyomáson

Hely	Hőmérsék- let T [°K]	Entalpia I [keal/kg]	
1	295	102	
2	184	74,2	
3	80	48	
4'	77,4	0	
4" 77,4		47	
б	273	97	

(A gázáramok jelölése az 1. ill. a 3. dbrán látható.) Az 1, 3, 4', 4'' és 5 pontok hőmérsékletét az adott, ill. a kívánt üzemi paramétereknek megfelelően vettük fel, az czekhez tartozó entalpia értékeket pedig a nitrogén T—S diagramjából, ill. az entalpia diagramból [2] kerestük ki. Fenti adatok birtokában a hőcserélő hőegyensúlyából számítható

a) a 2-es pont entalpiája, melynek ismeretében megkereshető a hozzá tartozó hőmérséklet: $I_2 = 74,2$ kcal/kg, $T_2 = 184$ K°;

b) a folyćkony nitrogén fajlagos felhasználása : Groly N_2 fajl. = 0,557 kg foly. N_2/kg N_2 gáz.

Fentiek alapján $T_1 = 295$ K° állandó bemenő gázhőmérsékletet feltételezve 1—7 att nyomástar-



tományra ellenőriztük a 2 és 3 pontok hőtani jellemzőit és a fajlagos folyékony nitrogénfelhasználást. A számítás eredményét a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat .

Hely	Abszolút nyomás p[kp/cm²]	Hőmérsék- let T[°K]	A nyomás- hoz tartozó kondenzá- clós hő- mérséklet T _k [°K]	Entalpia I[kcal/kg]	Fajl. foly. N ₂ szüks. [kg foly. N ₂ /kg N ₂ gáz]
2 3	2	184,6 87	84	75,05 49,7	0,539
$\frac{2}{3}$	3 .	186 91	88	75,6 50,7	0,529
2 3	4,0	190 94,3	91,3	75,9 51,5	0,521
2 3	5	191,5 97	94	76,05 51,7	0,519
23	6	191,8 99	96	76,15 51,80	0,517
$\frac{2}{3}$	7	192,5 101	98	76,2 52	0,515

A hőcserélő hótani jellemzői és a fajlagos folyékony nitrogén szükséglet különböző nyomásoknál

Látható, hogy a 3-as pont hőmérsékletét úgy vettük fel, hogy az üzemi nyomás tartományában 3°-kal felette legyen a kondenzációs hőmérsékletnek. Az így nyert hőtani adatokkal egyrészt a fajlagos folyékony nitrogén szükségletre kedvező értékeket nyerünk, másrészt a hőeserélő méretezésénél ezen hőtani adatokat használva elkerülhető a hűtendő gáz kondenzálódása. A hőcserélőben óránként elvonandó hőmenynyiség értékét és az ehhez szükséges hőcserélő felület nagyságát a kedvezőtlenebb áramlástani viszonyokat jelentő kisebb gázmennyiségre, ill. ennek létrehozásához szükséges nyomásra vonatkozóan állapítjuk meg. Ennek megfelelően vettük fel a lehűtendő gáz mennyiségét és nyomását

$$G_{N_2}$$
gáz=1,25 kg/óra; (1000 l/óra)
és $p=1.5$ ata értékre.

A "meleg"-zónai hőcserélőben elvonandó hőmennyiség:

$$Q_1 = 33.8$$
 keal/óra.

A "hideg"-zónai hőcserélőben elvonandó hőmennviség:

$$Q_2 = 32.1 \text{ kcal/óra.}$$

A szükséges hőcserélő felület meghatározása a hőcserélők számításának ismert módszerével történt.

1. A "meleg"-zónai hőcserélő ellenáramú, két egymásba helyezett csőből áll. A belső cső mérete \emptyset 3×0,5 mm, a külsőé \emptyset 7×0,75 mm. A belső csőben áramlik a hűtendő nitrogén gáz, a két cső közötti hézagban ellenáramban a hideg nitrogén gáz. A belső cső külső felületére hézag tartása és a helyi turbulencia előidézése céljából 0,75 mm átmérőjű sárgaréz huzalt tekercseltünk. A csövek anyaga 70/30-as összetételű Cu-Ni ötvözet. A hűtendő nitrogén gáz-oldali hőátadási tényező:

 $\alpha_1 = 410 \text{ kcal/m}^2 \text{h K}^\circ$.

A hideg nitrogén gőz-oldali hőátadási ténvező:

$\alpha_{3} = 62.3 \text{ keal/m}^{2} \text{h K}^{\circ}$.

A két ág közötti hőátbocsátási tényező a csőfal hővezetésének elhanyagolása mellett: k=54,2kcal/m²h K°. A szükséges hőcserélő felület: f==0,0117 m², a hőcserélő szükséges hossza: l=1.86m. A hőcserélő hétmenetű spirál, beépített tényleges csőhossz $l_t=2,75$ m $\sim 1,5$ l_t közepes tekercsátmérő 125 mm, menetemelkedés 15 mm. 2. A "hideg"-zónai hőcserélő a folyékony nit-

2. A "hideg"-zónai hőcserélő a folyékony nitrogén fürdőbe merülő spirálcső, csőátmérő 3×0.5 milliméter, a cső anyaga azonos az előbbiekkel. A hűtendő nitrogén gáz-oldali hőátadási tényező: $\alpha_1 = 360$ kcal/m²h K°. Az atmoszférikus nyomású, folyékony nitrogén hőátadási tényezőjét $\alpha_2 = 500$ kcal/m²h K° értékre vettük fel. A hőátbocsátási tényező a csőtal hővezetésének elhanyagolása mellett: k=210 kcal/m²h K°. Szükséges hőcserélő felület: f=0,005 m². A hőcserélő szükséges hossza: l=0,8 m. A hőcserélőbe beépített tényléges csőhossz l_l = 1,18 m~1,5 *l*; a hárommenetű csőspirál közepes tekercsátmérője 125 mm, menetemelkedés 20 mm.

Szobahőmérsékletnél magasabb hőmérsékletek előállításakor a palackból nyert állandó nyomású nitrogén gáz hűtés nélkül áramlik át a hőcserélőn és a kályhán a kívánt hőmérsékletre felmelegedve jut el a mérőfejbe. Ebben az esetben 0,2—0,4 mm szemcseméretű perlit porral hőszigetelt csővezetéket és kályhát alkalmazunk (a műanyaghab u.i. csak kb. +60°C-ig használható), a mérőfej hűtését pedig a külső részen áramló szobahőmérsékletű levegő végzi.

II. Elektronikus hőmérsékletszabályozó

Az anvagminta hőmérsékletét termopár méri. amelynek referenciapontja víz-jég keverék. A termopár feszültsége közvetlenül az elektronikus hőmérsékletszabályzó berendezésre jut, amelynek hatás-vázlata a 4. ábrán látható. A stabilizálni kívánt hőmérséklet értékhez tartozó termofeszültséget helipottal változtatható ellenfeszültséggel kikompenzáliuk és a különbségi jelet nagverősítésű. egyenfeszültség erősítőre juttatjuk. Az erősítő kimenete a teljesítmény végfokozatot vezérli, amely a hálózat és a terhelés közé kötött előmágnesezett fojtó tekercsből áll. Helves fázisviszonvoknál a termopár feszültségének eltérése a beállított referenciaértéktől az adott hőmérséklethez tartozó fűtőáramot úgy változtatja meg, hogy a mérőfejben a kívánt hőmérséklet visszaállion.

A hőmérsékletszabályozó elektronikus részeinek fontosabb elemei a következők:

1. Termofeszültség kompenzáló kör. Táplálása kettős zener diódás feszültségstabilizátorról történik. A második zener diódát úgy választottuk ki, hogy hőmérsékleti együtthatója ne legyen nagyobb mint 0,01%/°C. A kompenzáló feszültséget manganinhuzalból tekercselt helipot szabályozza, amelyet még 1: 100 aránvban le kell osztani. Hőmérsékletmérésre ellenálláshőmérő is használható. ilyenkor a helipot a híd kiegyenlítését végzi. A tápfeszültség polaritásának cseréjével biztosítható, hogy a hibajelre a végfokozat mindig a helyes irányú áramváltozást hozza létre, a mérőpont akár alatta, akár felette van a hőmérsékleti referencia



pontnak. A különbségi jelhez adható egy külső programvezérlő jelfeszültsége is, melynek segítségével adott időfüggésű stabilizált hőmérséklet valósítható meg. A bemenőkörhöz tartozik még a kettős RC szűrőkör is; feladata a termopár által esetleg felszedett 50 c/s frekvenciájú zavarójel kiszűrése. A szűrőellenállások ugyanúgy mint a bemenőkör többi ellenállása is manganinból készültek, mivel egyrészt kicsi a hőmérsékleti együtthatójuk, másrészt a vezetéknek használt rézhez viszonyítva a legkisebb a termofeszültségük (1,34 μ V/°C). Forrasztásra különleges kadmium-ötvözetet használtunk, amelynek a rézhez, illetve manganinhoz viszonyított termofeszültsége szobahőmérséklet körül kicsi.

2. Egyenfeszültségerősítő. A hibajelet elektromechanikus szaggatóval modulálva tránzisztoros fokozatok erősítik a végfokozat kivezérléséhez szükséges szintre. A pontos szabályozás érdekében szükséges, hogy a mechanikus feszültségátalakító saját zaja, kontaktpotenciálja, a meghajtó térből felvett zavaró jel és a tranzisztoros erősítő zaja a lehető legkisebb legyen. A felerősített négyszög modulált feszültséget ugyanaz a szaggató másik kontaktus párja szinkronban egyenirányítja, így a kapoft kimenőjel polaritása függ a hibajel előjelétől. Az egyenirányított feszülséget Miller integrátoros fokozat szűri, negatív visszacsatolással lehet az erősítést változtatni, és javítani az erősítő stabiltását.

A tranzisztoros váltófeszültségerősítő erősítési tényezője $2 \cdot 10^5$, bemenetére számított saját zaja $0,4 \ \mu V$, az integrátor fokozat erősítése 15-szörös, a teljes maximális egyenfeszültségerősítés a $5 \cdot 10^5$ -. szörös.

3. Teljesítményerősítő. A teljesítményszabá-

Mérés és Automatika 1966. 10. sz. 305

lyozó fokozat két sorbakapcsolt áteresztő tekercsű és ellen kötött vezérlőtekercsű előmágnesezett fojtóból áll. A végfokozat kimenő teljesítménye 30----40 ohmos terhelés esetén 10 W----1 kW tartományban változtatható. Az előmágnesezéshez szükséges max. 10 W egyenteljesítményt tranzisztoros végerősítő fokozat állítja elő, amelynél egyúttal beállítható a kompenzáló kör pontos kiegyenlítéshez szükséges fűtőáram nagysága is; ezzel csökkenthető a stabilizált hőmérsékletnél a hibajel nagysága, azaz a kívánt értéktől való hőmérsékleti eltérés is. A megépített berendezés kapcsolási rajza az 5. ábrán látható.

III. Automatikus szintszabályozó elektromos áramkörökre

A folyékony nitrogén szint jelzésre a nikkelhuzal ellenállásváltozását használjuk fel. Az elkészített tekercs ellenállása szobahőmérsékleten 10 ohm, folyékony nitrogénbe merítye ~ 1 ohm.

Az azonos hőmérsékletű nitrogén folyadék és gőz hővezetőképessége közötti különbség elegendő ahhoz, hogy adott fűtőáramnál a tekercsen létrejövő feszültségváltozás erősítés után jelfogót kapcsoljon. Ez a jelfogó zárja az utántöltéshez szükséges forraló fűtőáramkörét, majd az utántöltés befejeződésével kikapcsolja a fűtőáramot, és az elektromágneses szelepen keresztül pedig kiengedi a túlnyomást. (l. 1-nél). A szintszabályozó kapcsolási rajza a 6. ábrán látható.

IV. Mérőfej

Korábbi munkánkban [1] meghatároztuk a mérőfejjel szemben támasztott legfontosabb követelményeket, melyeket itt csak vázlatosan ismertetünk.



5. ábra, Elektronikus hőmérsékletszabályozó kapcsolási rajza

: 35

306 Mérés és Automatika 1966. 10. sz.

Balla J.-Tompa K.-Tóth F.: Gázáramos hőmérsékletszabályozó



6. ábra. Szintszabályozó kapcsolási rajza

A mérőfej (l. 7. ábra) legfontosabb része a rádiófrekvenciás mágneses teret előállító induktivitás, amelynek nagy jósági tényezővel kell rendelkeznie. A 0,6—0,8 mm átmérőjű ezüsthuzalból készült tekercset az oszeillátorral összekötő vezeték rövid, ellenállása kicsi. A mérőtekercsok a kívánt frekvenciasávnak megfelelően könnyen cserélhetők, induktivitásuk μ H nagyságrendű. Különös gondot fordítottunk a mérőtekercs árnyékolására. A mérőfej konstrukciója lehetővé teszi az anyagminta gyors cseréjét, és az állandó mágneses térre merőleges, a rádiófrekvenciás térrel párhuzamos tengely körüli forgatását.

A 7. ábrán láthatjuk a mérőfej vázlatát. A mérőfej homogén hőterét ellenáramlásos elrendezés biztosítja. Az alkalmazható maximális hőmérsékletet (~250°C) a szerkezeti anyagként használt polytetrafluoretilén kémiai stabilitása, a minimális hőmérsékletet pedig az elérhető legalacsonyabb gázhőmérsékletet pedig az elérhető legalacsonyabb gázhőmérséklet (~-195°C) határozza meg. A mérőfej külső felülete — függetlenül a belső hőmérséklettől — mindig szobahőmérsékletű, amit egy külső, a belső gázkörtől teljesen független gázkör biztosít. A külső körben változtatható nyomású, száraz levegő áramlik (l. 1. ábra).

A mérőfej zéró mágneses térben történő mérésekhez is használható, ebben az esetben a mérőtekercs — oszcillátor összekötő kábelek hossza néhány centiméterre rövidíthető le.

V. A berendezés bemérése

A bemérés — és a további használat — folyamán előállított hőmérséklettartomány —195°Ctól +250°C-ig terjedt. —195°C-tól +60°C-ig műanyaghab hőszigetelésű, +20°C-tól +250°C-ig pedig a perlittel hőszigetelt kályhával minden kívánt közbenső hőmérsékletet be tudtunk állítani. A mintánál mért legalacsonyabb hőmérséklet kb. 0,5°—2°-kal volt magasabb a hőcserélőben alkalmazott folyékony nitrogén hűtőközeg hőmérsékleténél. Példaképpen a 3. táblázatban közöljük egyik erre vonatkozó mérésünk eredményét.

			3. táblázat
Mérési	eredmények	elektronikus	hőmérsékletszabályozó
	használata né	lkül 194°C-	os hűtőközeggel

Nyomás a hőcserélő előtt [att]	Átáramló N ₂ gáz mennvisége [N/h]	Folyékony nitrogén felhasználás [N/h]	A mintánál mért hőmérséklet [°C]
2	1280	1,0	
3	1580	1,2	155
4	2300	1,5	
5 .	2590	1,9	

A lehűtött nitrogén gáz és a felhasznált folyékony nitrogén mennyiségének összetartozó értékeiből fajlagos folyékony nitrogén szükségletre 0,5 kg foly. $N_2/kg N_2$ gáz adódik, tehát kevesebb a 2. táblázatban szereplő, számítással meghatározott értékeknél. A különbség oka az, hogy a folyékony nitrogén párolgásából keletkezett nitrogén gáz (góz) hőmérséklete — és így entalpiája — a hőcserélőből való kilépésnél a jó hőcsere miatt a felvett értéknél magasabb.

A hőcserélőn átáramlott lehűtött nitrogén gáz hőmérséklete a hőcserélőből való kilépésnél végzett mérések szerint a gyakorlatban használt — 2 att v. ennél, magasabb — nyomásoknál megegyezik a hűtőfolyadók hőmérsékletével, a 2 att alatti nyomástartományban pedig csak néhány tized fokkal magasabb a folyékony nitrogén főmérsékleténél. Ily módon a folyékony nitrogén fogyasztás fajlagos értéke egyértelműen meghatározza a leírt két-hőcserélős gázáramos hűtőrendszer gazdaságosságát a közvetlen folyadékelpárologtatós rendszerrel szemben [3].

A rendszer stabilitása az elektronikus hőmérsékletszabályzó kiiktatása esetén (nulla fűtőáramnál) a mintánál mért hőmérsékletre vonatkozóan





 ábra. Proton mag mágneses rezonancia abszorpciós. jel mágneses térerősség szerinti deriváltja gumiban különböző hőmírskileteken.

 $\pm0.5^{4}\!\!-\!1^{\circ}\text{C}/\text{óra.}$ Az elektronikus hőmérsékletszabályzó bekapcsolásával a megadott hőmérséklettartományokban bármely hőmérsékleten a stabilitás $\pm0,1^{\circ}\text{C}/\text{óra.}$

Működés közben változtatva a hőmérsékletet az új stabil hőmérséklet beállásához szükséges idő kevesebb mint 5 perc.

A berendezés használhatóságának demonstrálására a proton mágneses rezonancia jelet vettük fel gumiban különböző hőmérsékleteken és a 8. *ábrán* mutatjuk be.

Beérkezett: 1966. IV. 14.

IRODALOM

 Tompa K., Tóth F.: Magyar Fiz. Folyóirat 11, 177 1963.

- [2] Cryogenic Data Book. National Bureau of Standards Cryogenic Engineering Laboratory. Boulder, Colorado 1956. U. S. Atomic Energy Comission.
- [3] Balla J.: Fizikai Szemle 8, XIV. évf. 1964.

Balla J., Tompa K., Tóth F.: Gázáramos hőmérsékletszabályozó —195+250° tartományra

A mérőfejben a szobahómérséklettől eltérő hómérsékleteket gázárammal állítjuk elő: szobahómérséklet alatti értékek előállításakor a stabilizált nyomású száraz nitrogén gáz a 0,5 kg foly. N₂/kg gáz N, fajlagos fogyasztású hőcserélőben lehől, majd a 0,5 kW fűtőteljesítményű kályhán áramlik keresztül, és hőmérséklete a kívánt értőltre áll be; szobahómérséklet feletti hőmérsékletek előállításakor a gáz hűtés nélkül a kályhára kerül. A hőmérsékletet az anyagminta mellett réz-konstantán termopár méri, ami egyben a kályhát meghajtő elektronikus hőmérsékletszabályozó érzékelő eleme is. A mérőfej homogén hőterét ellenáramlásos rendszer biztosítja. A kívánt hőmérséklet beállításához szükséges idő kevcsebb mint 5 perc, hőmérséklet stabilitás +0,1°C/óra.

И. Балла, К. Томпа, Ф. Тот: РЕГУЛИРУЮЩЕЕ УС-ТРОИСТВО ТЕМПЕРАТУРЫ ГАЗОВОГО ПО-ТОКА В ДИАПАЗОНЕ ОТ —195°С ДО +250°С

Температуры, отклоняющиеся от комнатной температуры в измерительной головке устанавливаются газовым потоком. При установке значений температуры ниже комнатной, сухой газ азота, стабилизированным давлением охлаждается в теплообменнике, удельное потребление которого 0,5 кг жилкий N₂/0,5 кг газовой N₂, затем протекает через печь, мощностью подогрева 0,5 квт, и достиглет желаемой температуры. При установке зтимературы выше компатной, газ попадает в цечь без охлаждения. У образцового матернала температура выше компатной, газ попадает в цечь без охлаждения. У образцового матернала температура представляет собой и чувствительный элемент электронного регулирующего устройства, управляющего печь. Гомогенное тепловое пространство измерительной головки обеспечивается дотивоотоковым режимом. Время, которое муждается для установки температуры, $\pm 0,1^{-}$ /час.

Balla, J., Tompa, K., Tóth, F.: Gasströmungs-Temperaturregler für den Bereich —195... + 250°C

Im Messkopf werden die von der Raumtemperatur abweichenden Temperaturworte durch Gasströmung erzeugt. Bei der Erzeugung von Werten unter der Raumtemperatur wird das trockene Stickstoffgas von stabilisiertem Druck in einem Wärmeaustauscher mit dem spezifischen Verbrauch von 0,5 kg flüssiger Stickstoff für 1 kg Stickstoffgas abgekühlt, sodann durch einen Ofen von 0,5 kW Heizleistung geleitet, wo die Temperatur auf den gewünschten Wert eingestellt wird; bei der Erzeugung von Temperaturwerten 'über der Raumtemperatur wird das Gas ohne Kühlung in den Ofen geleitet. Die Temperatur wird durch das Kupfer-Konstantan-Thermoelement neben dem Stoffnuster gemessen, waszugleich auch als Fühler des elektronischen Temperaturreglers zum Ofen dient. Die homogene Wärmeverteilung im Messkopf wird durch das Gegenströmungssystem gesichert. Die zur Einstellung der 5 Minuten, die Temperatur notwendige Zeit ist unter 5 Minuten, die Temperaturstabilität beträgt ±0,1°C/

Balla, J., Tompa, K., Tóth, F.: Gas Flow Temperature Controller for the Range of -195 through + 250°C.

Temperatures different from room temperature are produced in the measuring head by the help of a gas flow. At producing values below room temperature, the dry nitrogene gas at stabilized pressure is cooled in a heat exchanger having a specific consumption of 0,5 kg liquid N₂ for 1 kg of gasous N₂, afterwards the gas is passing a calorifer having a heating power of 0,5 kW where the temperature reaches the required value; at producing temperatures above room temperature the gas is passing without cooling to the calorifer. Temperature is being measured beside the material sample by the help of a copper-constantan thermocouple which is serving simultaneously also as the sensing element of the electronic temperature controller operating the calorifer. The homogenous heat space in the measuring head is ensured by a counterflow system. The time necessary for reaching the required temperature is below 5 minutes, temperature stability is= $\pm 0.1^{\circ}C$ hour.

MONOKROMATIKUS HIDEG NEUTRONOK ELŐÁLLITÁSA EGYKRISTÁLYOKKAL.

Irta: Gordon János

Összefoglalás

Mértük magnetit, germánium egykristályokról és csillámlemez csomagról reflektált monokromatikus nyaláb intenzitását és hullámhossz -felbontását. A magnetit egykristály különösen alkalmas $\frac{dL}{\lambda} \sim 2\%$ felbontásu hideg neutronnyaláb előállítására.

Szilárdtestfizikai kutatásokban gyakran szükséges kis energiáju $(E \le 5.10^{-3} eV)$ monokromatikus neutronnyaláb előállitása. Ilyen feladat adódik kritikus állapotu anyag vizsgálata esetén is, ahol a kritikus állapot energetikailag instabil, ezért a bemenő nyaláb által közölt energia csak igen kicsi lehet.

Kis energiáju neutronok monokromatizálásánál nagy rácsállandóju, jó reflektivitásu kristály szükséges. Annak feltétele, hogy a szórt nyaláb 90[°]-nál kisebb szögben detektálható, de a direkt nyalábtól még könynyen elválasztható legyen az, hogy reflektáló hálózati sikok távolsága $3\AA \le d \le 20\AA$ tartományba essen, ha a neutron-energia = $5 \cdot 10^{-3}$ eV. Megfelelően nagyméretű egykristályok száma meglehetősen korlátozott. Három kristály fajtát próbáltunk ki:

- 1/ Természetes magnetit kristályt; (d₄₄₄ = 4,85Å)
- 2/ Hasadási sikjaival párhuzamosan pakolt természetes muszkovit-csillám köteget; (d₀₀₁ = 9,96Å)
- 3/ Mesterségesen növesztett 3 cm átmérőjü, 5 mm vastag germánium egykristályt $(d_{111} = 3,27\text{\AA})$

A vizsgálatokhoz berilliummal szürt neurton nyalábot használtunk fel. A beeső neutron nyaláb hullámhossz-eloszlását repülési idő módszerrel mértük.




A beeső neutron nyaláb hullámhossz-eloszlása repülési módszerrel mérve









ábra
 Egykristályok forgatási görbéje

Az alkalmazott Soller-kollimátorok szögdivergenciája : 20szögperc. A bemenő nyaláb csucs intenzitúsa 3x3 cz-es detektor felületen: 1,7.10⁶ neutron/perc.

Rögzitett detektorral, a kristályok elforgatásával nyert forgatási görbéket a 3. ábra mutatja.

Legyen a reflektált csucsintenzitások aránya a δ_{λ} sávba eső bemenő neutron-intenzitáshoz: J_r/J_o és $\delta^{\lambda}/\lambda^{\pm}$ ctg $\delta\delta J$ a hullámhosszfelbontóképesség, ahol δJ a forgatasi görbe félérték-szélessége, akkor az igy definiált felbontóképesség és luminozitás adatokat az alábbi táblázat tartalmazza:

	Magnetit	Csillám	Germánium
51/2	2 %	4 %	0,7 %
Jr/J	20 %	4 %	7 %

Következtetés

Lassu neutronok monokromatizálására mindhárom kristály alkalmas. Nagy reflektivitása és viszonylag jó felbontás miatt legkedvezőbb esetünkben a magnetit. Az általunk vizsgált darab felbontóképessége háromszorosan felülmulja az irodalomban publikáltét. A germánium alkalmazása ott előnyös, ahol rendkivül jó felbontóképességre van szükség. A csillámlemezek reflektivitása és felbontóképessége egyaránt gyengébb, mint az összehasonlitott kristályoké, igen egyszerü előállitása és jó intenzitás-hozama miatt mégis jól alkalmazható.

Köszönetnyilvánitás

Köszönetem fejezem ki Szebeni Péternek, a TÁKI munkatársának és Ravasz Csabának a Nemzeti Muzeum munkatársának a kölcsönadott kristályokért, továbbá Krén Emilnek és Szabó Pálnak a Szilárdtestfizikai Laboratórium munkatársainak az orientációs munkálatok elvégzéséért.

Irodalom

McReinolds, A.W.: Phys. Rev. <u>88</u>, 958 /1952/ Stiller, H.H., Danner, H.R.: Proc. on the Inelastic Scattering on Solids and Liquids, Vienna, 1960, 363.

Érkezett: 1965. szept. 6. KFKI Közl. 14.évf. 1.szám, 1966.

KRITIKUS SZŐRÁSVIZSGÁLÓ BERENDEZÉS SZÖGFELBONTÓKÉPESSÉGE

Irta: Gordon János és Sólyom Jenő

Összefoglalás

Mágneses anyagok Curie-pont környéki viselkedésének tanulmányozására jól felhasználható a termikus és hideg neutronok kisszögü szórása. Megmutatjuk, hogy az intenzitás szögfüggése közelitőleg megegyezik a hatáskeresztmetszetével, ha az alkalmazott kollimátorok vizszintes és függőleges szögdivergenciája kicsi a szórási szöghöz képest; a korrekció kisebb, mint $(\epsilon_i/\vartheta)^2$, ha $\epsilon_2 = 2\epsilon_i$, ahol ϵ_i a vizszintes, ϵ_2 a függőleges szögdivergencia és ϑ a szórási szög.

Kritikus állapotu ferromágneses mintán történő neutron szórás vizsgálatok felvilágositást nyujtanak ferromágneses anyagok szuszceptibilitásának Curie-pont feletti viselkedésére [1], [2], [3], [4], [5]. A jelen dolgozat célja a berendezés felbontóképességével kapcsolatos korrekciók számitása.

A kisérleti elrendezésben a monokromatikus lassu neutronnyaláb előbb egy primér kollimátoron halad át, ami a beeső hullámvektorok szögtartományát szabja meg, majd a megfelelő hőmérsékletre hevitett mintáról szórt nyalábban egy szekundér kollimátor határozza meg a vektorok szögtartományát; végül a szórt nyaláb a detektorban abszorbeálódik.

Mindkét kollimátor hossza (és egymástól Q távolságu vizszintes és b távolságban elhelyezett függőleges, párhuzamos lemezsorból áll.



A szórt intenzitás eloszlását az

 $J(\mathbf{x}, \mathbf{k}_{o}, \mathbf{y}) = \int_{0}^{Q_{0}^{o}} \int_{0}^{Q_{0}^{o}} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega_{i} d\Omega_{2} dF$

integrál adja, ahol F°= a.b . A továb-

biakban célunk a primér és szekundér kollimátorok által meghatározott Ω_4^o, Ω_2^o térszögek olyan megválasztása, amelyek mellett a κ_4 paraméter meghatározása egyszerű módszerekkel keresztülvihető.

Számitásainkban feltesszük, hogy

- a/ a primér neutron-intenzitás izotróp szögeloszlásu / legalább is a kollimátor által megengedett kis szögtartományban/:
- b/ a kollimátor-lemezek tökélestes neutron-abszorbensek;
- c/ a minta és a detektor felületének sikja olyan közel esik a megfelelő kollimátor kimenetekhez, hogy azok bérmelyik pontjára csak egyetlen kollimátor-résből érkeznek neutronok.*

Jelölje P a primér kollimátor bemenő siklapját, M a minta sikfelületét és D a detektorét. Az előzők szerint elég ezeknek egy kollimátor-réssel szemben fekvő tartományát vizsgálni.



A bejövő neutron hullámvektorának \underline{e}_0 egységvektora mutasson az (x_1, y_1) pontból az (x_2, y_2) pont felé, a szórt neutronok egységvektora pedig mutasson (x_2, y_2) -ből (x_3, y_3) -ba. Határozzuk meg a tényleges v' szórási szöget a berendezéssel beállított v effektiv szórási szög és az előbbi koordináták güggvényében.

Ebből a célból az x_1, y_1, z_1 koordináta-rendszer e_1, e_2, e_3 ogysógyektornival kifejezzük e_5 tós e_1 :

$$\underline{e}_{0} = \frac{(x_{2} - x_{1})\underline{e}_{1} + (y_{2} - y_{1})\underline{e}_{2} + l\underline{e}_{3}}{[(x_{2} - x_{1})^{2} + (y_{2} - y_{1})^{2} + l^{2}]^{1/2}}$$

$$\underline{e}_{0} = \frac{(l\sin\vartheta + x_{3}\cos\vartheta - x_{2})\underline{e}_{1} + (y_{2} - y_{1})\underline{e}_{2} + (l\cos\vartheta - x_{3}\sin\vartheta)\underline{e}_{3}}{[l(l\sin\vartheta + x_{3}\cos\vartheta - x_{2})^{2} + (y_{0} - y_{1})^{2} + (l\cos\vartheta - x_{3}\sin\vartheta)\underline{e}_{3}]^{1/2}}$$

Bevezetjiik $||a| = \frac{x_i}{a}$, $\gamma_i = \frac{y_i}{b}$ (i=1,2,3) uj változókat és két kis paramétert: $\varepsilon_1 = |\frac{\alpha}{l}$, $\varepsilon_2 = \frac{b}{l}$

majd $|\underline{\varrho}_0 \times \underline{\varrho}|^2 = \sin^2 \mathfrak{I}'_1 \approx \mathfrak{I}'^2$ et $\mathcal{E}_j \ll \mathfrak{l}(j=1,2)$ kis paraméterek szerint sorba fejtjük és a sorfejtésben másodrendig megyünk el.

$$\begin{split} \left| \underline{e}_{0} \times \underline{e} \right|^{2} \approx \overline{v}^{12} \approx \overline{v}^{2} + \varepsilon_{1} 2 \overline{v} \left(\underline{f}_{3} - 2\underline{f}_{2} + \underline{f}_{1} \right) + \\ &+ \varepsilon_{1}^{2} \left(\underline{f}_{3} - 2\underline{f}_{2} + \underline{f}_{1} \right)^{2} + \varepsilon_{2}^{2} \left(\gamma_{3} - 2\gamma_{2} + \gamma_{1} \right)^{2} + \sigma \left(\varepsilon^{2} \overline{v} \right) \end{split}$$

A számitást statikus közelitésben végezzük,

Statikus közelitésben a hatáskeresztmetszet [1],

 $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \text{konst} \frac{1}{\chi_1^2 + k_0^2 \tilde{v}^2} \quad \text{ahol} \quad \chi_1^2 = \frac{\text{const}}{\chi}; \chi_a \text{ ferromágneses szusz$ $ceptibilitás és } k_0 a becső neutronok hullámvektora. <math>\left(k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}\right)$

Beirva a hatáskeresztmetszet kifejezésébe és itt is másodrendig sorba fejtve

$$\frac{d\sigma(\vartheta)}{d\Omega} = \frac{konst/k_{0}^{2}}{(x_{1}/k_{0})^{2}+\vartheta^{2}} \left\{ 1 - \varepsilon_{1} \frac{2\vartheta(\xi_{3}-2\xi_{2}+\xi_{1})}{(x_{1}/k_{0})^{2}+\vartheta^{2}} + \varepsilon_{1}^{2} \left[\left(\frac{2\vartheta(\xi_{3}-2\xi_{2}+\xi_{1})}{(x_{1}/k_{0})^{2}+\vartheta^{2}} \right)^{2} - \frac{(\xi_{3}-2\xi_{2}+\xi_{1})^{2}}{(x_{1}/k_{0})^{2}+\vartheta^{2}} - \varepsilon_{2}^{2} \frac{(\gamma_{3}-2\gamma_{2}+\gamma_{1})^{2}}{(\gamma_{1}/k_{0})^{2}+\vartheta^{2}} \right] \right\}$$

A koordináta rendszer választása miatt $-\frac{1}{2} \leq \xi_1 \leq \frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2} \leq \eta_1 \leq \frac{1}{2}$ e határok közt integrálva:

$$J = \int_{k_1-k_2}^{k_2} \frac{d}{d\Omega} \sigma((\underline{l}_1 \cdots \underline{l}_3; \overline{\sigma}, \underline{\kappa}_1, \underline{k}_0) d\underline{l}_1 \cdots d\underline{l}_3 \approx \underline{l}_1 - \underline{l}_2 - \underline{l}_2 - \underline{l}_2$$

$$J \approx \frac{\text{const}}{\kappa_1^2 + k_0^2 \overline{v}^2} \left[1 - \frac{E_1^2}{\overline{v}^2} Q\left(\frac{b}{\alpha}\right) \right], \text{ ahol} \qquad Q\left(\frac{b}{\alpha}\right) - \frac{1}{2} \frac{1 + \left(\frac{b}{\alpha}\right)^2}{1 + \Delta} - 2 \frac{1}{\left(1 + \Delta\right)^2} \Delta \cdots \left(\frac{\kappa_1}{k_0 \overline{v}}\right)^2 \right]$$

és

A véges kollimációból eredő korrekció tényezője: Q második közelitésben. eltünik, ha

$$\frac{b}{a} = \left[\frac{4}{1+\Delta} - 1\right]^{1/2}$$

Például a Curie-hőmérsékleten $\kappa_1 = 0$, ezért $\Delta = 0$ és Q = 0, ha $b = \alpha \sqrt{3}$. b = 2 α választásnál $Q \leq 0.78$ minden Δ -ra, ezért a teljes korrekció $\delta > \varepsilon$ esetén kisebb, mint 0,78 $\left(\frac{\varepsilon_1}{\delta}\right)^2$.

Irodalom

- 1 Van Hove, L.: Phys. Rev. <u>95</u>, 1374 /1954/
- [2] Gersh, H.A., Shull, C.G., Wilkinson, M.K.: Phys.Rev, 103, 525 /1956/
- [3] Jacrot, B., Constantinovic, J., Parette, G., Gribier, D.: Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids /IAEA/ Vienna, 1963
- [4] Passel, L., Blinowski, K., Nielsen, P., Brun, T.: International Conference on Magnetism, Nottingham, 1964.
- [5] Möller, B., Blinowski, K., Mackintosh, T., Brun, T.: International Conference on Magnetism, Notthingham, 1964

Érkezett: 1965. okt. 22. KFKI Közl. 14.évf. 1.szám, 1966.

SZUSZCEPTIBILITÁS-MÉRÉS MMR MÓDSZERREL

Irta: Grüner György*/, Tompa Kálmán és Tóth Ferenc

Összefoglalás

Ismertetjük a mag mágneses rezonancia módszerrel történő szuszceptibilitás mérés alapelvét és a mérésekhez szükséges anyagminta tartót. Mérőmintának gumiból, illetve polistirolba ágyazott CuCl porból készült "mérőkeresztet" alkalmaztunk. MnO szuszceptibilitását mértük az antiferromágneses-paramágneses átalakulás környékén, -190 ... +120 C^O hőmérséklettartományban. Eredményeinket összehasonlitottuk a mágneses mérleggel mért, irodalmi eredményekkel.

Bevezetés

Gyengén mágneses anyagok szuszceptibilitásának mérésére általában mágneses mérleget használnak, a szuszceptibilitás meghatározása inhomogén mágneses térben, az anyagmintára ható erő mérése alapján történik. Az ugyanezen területen alkalmazható mag mágneses rezonancia /a továbbiakban MMR/ módszerrel történő mérés elvileg különbözik ettől, ugyanis a szuszceptibilitás mérést a mérőminta atommagjai helyén lévő, a mérendő minta lemágnesező hatása következtében, az általunk alkalmazott külső tértől eltérő, belső mágneses tér mérésére vezeti vissza. Ez a belső tér az alkalmazott külső téren kivül függ a vizsgálandó minta szuszceptibilitásától és a lemágnesező faktoroktól.

Az MMR módszerrel történő szuszceptibilitás mérésre Fehér és Knight [1] hivta fel a figyelmet, és munkájukban a lehetőség Mn₂0₃ mintán történő demonstrálásán kivül a szuszceptibilitás mérés pontosságát elemzik. Fehér és Knight munkája óta mindössze két rövid közlemény [2] jelent meg az irodalomban, annak ellenére, hogy a szerzők és a mi véleményünk szerint is az MMR berendezéssel rendelkező laboratóriumok eredményesen használhatják a szuszceptibilitás mérésnek ezt a módszerét Az elérhető mérési pontosság az MMR spektrométer felbontóképességétől függ, és az alkalmazott mágnes térerősségével lineárisan nő. Különösen

*/Diplomamunkás 1965-1966 tanévbeu.

kényelmesen használható a módszer abban az esetben, amikor elegendő a szuszceptibilitás relativ értékét meghatározni, pl. szuszceptibilitáshőmérséklet görbék felvételénél.

A cikkben a mérési elvet, a szisztematikus mérési hibákat, az anyagmintát és anyagminta tartót, valamint MnO poron kapott mérési eredményeket ismertetjük.

Mérési elv, szisztematikus hibák

Szuszceptibilitás MMR módszerrel történő mérésének az az alapja, hogy a külső mágneses térbe helyezett anyagmintában létrehozott üregben lévő mágneses tér függ a minta szuszceptibilitásától és ez a mágneses tér MMR módszerrel, az üregbe helyezett mérőminta segitségével, az ω_0 -m H rezonanciafeltétel alapján meghatározható / ω_0 az oszcillátor frekvenciája, m_0 a mérőminta giromágneses faktora, és H a mérendő mágneses térerősség/.

A H_o külső mágneses tér hatására az anyagminta belsejében létrejövő mágneses térerősség az anyagminta alakjától és szuszceptibilitásától függ

$$H_i = H_0 - N_s M = H_0 (1 - N_s x_s g_s),$$
 (11)

ahol N_s az anyagninta alakjától függő mágnesező faktor, X_s az anyagminta gram-szuszceptibilitása, P_s a sürüsége. (1) összefüggés alapján a szuszceptibilitás meghatározása legkényelmesebben ugy történhet meg, hogy a mérendő anyagmintában két különböző lemágnesező faktorral rendelkező üreget hozunk létre. A mérőmintával kitöltött üregekben lévő mágneses térerősség,

$$H_{4} = H_{i} [1 + N_{4} (x_{s} g_{s} - x_{p} g_{p})] = H_{0} (1 - N_{s} x_{s} g_{s}) [1 + N_{4} (x_{s} g_{s} - x_{p} g_{p})]$$

$$H_{2} = H_{i} [1 + N_{2} (x_{s} g_{s} - x_{p} g_{p})] = H_{0} (1 - N_{s} x_{s} g_{s}) [1 + N_{2} (x_{s} g_{s} - x_{p} g_{p})]$$

$$121$$

ahol N, és N, az egyik, ill. másik üreg lemágnesező faktora, Xp , ill.

 S_p a mérőminta gram-szuszceptibilitása, ill. sürüsége. /A Lorentz-féle belső tér járulékát elhagytuk, mert mint belátható, a szuszceptibilitás kifejezésében egy 10⁻⁶ nagyságrendű korrekcióhoz vezet./ Méréseinket állandó frekvencián, a mégneses teret változtatva végeztük, ellentétben [1] -gyel, ahol a külső mágneses tér volt állandó, és a frekvencia változott. Igy a szuszceptibilitásra adódó kifejezés kissé módosul az [1] -ben szereplő kifejezéshez képest. Állandó frekvencián, a külső mágneses teret változtatva, az $\omega_0 = \eta_D H$ rezonancia feltétel különböző nagyságu külső mágneses térnél teljesül a két üregben lévő atommagokra. A $H_1 = H_2 = \frac{\omega_0}{\gamma_D}$ feltételből, /2/ alapján a szuszceptibilitásra a

$$x_{s} S_{s} - x_{b} S_{b} = \frac{H_{01} - H_{02}}{(H_{02} N_{2} - H_{01} N_{1})} = \frac{\Delta H}{H_{02} \left[(N_{2} - N_{1}) - N_{1} \frac{\Delta H}{H_{02}} \right]}$$
 131

kifejezés adódik, ahol H_0 , és H_{02} a külső mágneses tér értéke akkor, amikor az N_1 , ill. N_2 lemágnesező faktorral rendelkező üregben lévő atommagokra teljesül a rezonancia feltétel, és $\Delta H = H_{01} - H_{02}$. Kis szuszceptibilitásu mérendő anyagminta esetén a nevezőben lévő második tag elhanyagolhatóan kicsi és $H_{02} \sim H_0 = \frac{\cos(\gamma_D)}{2}$ igy

$$x_{s} S_{s} - x_{D} S_{D} \cong \frac{\Delta H}{H_{0} (N_{2} - N_{f})} = \frac{\Delta H}{\omega_{0} / p_{D} (N_{2} - N_{f})}, \qquad 141$$

és $\Delta H, \omega_o, \gamma_b$, valamint $N_2 - N_1$, ismeretében a szuszceptibilitás meghatározható.

Relativ szuszceptibilitás mérés – pl. hőmérsékletfüggés vizsgálata – esetén a mérés folyamán ω_0, γ_0 és $N_2 - N_4$ változatlan, igy a szuszceptibilitás változása a két rezonancia görbe tetszőleges egységekben /pl. hosszegység/ mért távolságának megváltozásával a rányos.

A szuszceptibilitás abszolut értékének meghatározásához az oersted egységekben mért ΔH jeltávolság és ω_0/r_0 ismerete mellett szükségünk van a lemágnesező faktorok különbségének ismeretére is, amely általában csak közelitőleg ismert. Ismert szuszceptibilitásu anyagminta felhasználásával azonban $N_2 - N_1$ meghatározható, tehát a berendezés szuszceptibilitás méréshez kalibrálható.

Mivel méréseinket kis szuszceptibilitásu anyagon végeztük, a /3/ nevezőjében szereplő korrekció 10^{-3} nagyságrendű, és ugyanaz mondható el a /4/-ben feltételezett $H_{02} \sim \omega_0/\gamma_0$ közelitésre is. Mivel a mérés statisztikus hibája ezeket a hibákat felülmulja, igy ezek a szisztematikus hibák első közelitésben elhanyagolhatók. Pontos szuszceptibilitás mérés esetén ezek a korrekciók a lemágnesező faktorok ismeretében * rendre meghatározhatók. A mérendő anyagmintában létrehozott üregben lévő mágneses tér - ha az üreg alakja nem ellipszoid - általában inhomogén. A mágneses tér inhomogenitása következtében a rezonancia görbe eltorzul, igy az általunk mért deriváltjának középpontja is eltolódik. Ez az eltolódás relativ mérésnél egyáltalán nem okoz problémát, abszolut mérésnél viszont a hiba kalibrálásnál automatikusan kiesik. A 3. ábrán lévő rezonancia görbéken a torzulás jól látszik, mindkét rezonancia görbe aszimmetrikus. A mérőkeresztet a külső mágneses térre merőleges tengely körül forgatva, az aszimmetria csökken, és a $\propto = 45^{\circ}$ esetén, amikor a két lemágnesező faktor azonos, a két rezonancia görbe egy szimmetrikus rezonancia görbévé olvad össze.

A módszer érzékenységét a berendezés felbontóképessége határozza meg. Ha a felbontóképességet 🗹 -val jelöljük, ugy a szuszceptibilitás mérés pontossága egy görbe-pár felvételekor

$$\Delta(x_s S_s) = \frac{1}{N_2 - N_9} U$$

Több görbe- párt felvéve, és azokat statisztikusan kiértékelve, a mérés hibája csökkenthető.

Anyagmintatartó, mérőminta, anyagminta

Az [1] által alkalmazott elrendezésen két módositást hajtottunk végre: az üvegkapilláris miatt fellépő hibaforrás /az üveg kicsi, de véges szuszceptibilitása miatt még egy lémágnesező faktort, valamint az üveg szuszceptibilitását is figyelembe kellene venni/ elkerülésére a mérőminta szilárd, és a két egymásra merőleges henger helyett a mérendő anyagmintába két egymásra merőleges lapot, /"mérőkeresztet"/ helyeztünk. A lemágnesező faktorok különbsége kb. 477, igy ugyanolyan kisérleti feltételek mellett a két rezonancia görbe távolsága megkétszereződik a két egymásra merőleges hengert tartalmazó elrendezéssel szemben. A mérőkereszt felfüggesztése két végénél történik, és azt a mérendő anyagminta teljesen elfedi; a mérőtekercs csak a kereszt középső részét fogja át. Az anyagmintatartó elvi elrendezése az 1. ábrán látható.

A mérőminta kiválasztásának fő szempontja a mérőmintában lévő atommagok rezonanciajelének jó detektálhatósága, és a keskeny rezonanciajel ($H=5000\ Oe, x_s=50.10^{-6}emu/g, f \sim 3g/cm^3 e's\ N_2 - N_1 = 4\pi$ esetén a két rezonanciajel távolsága $AH\sim 10\ Oe$, ez nagyságrendben egyezik a szilárdtestek rezonanciajelének szélességével/. Paramágneses anyagok viszonylag nagy szuszceptibilitás miatt nem jöhetnek számitásba. Több anyagot vizsgáltunk meg szobahőmérsékleten, ill. a -190 ... +200 C⁰ hőmérséklettartományban. Ismert, hogy a polimérek nagy részénél magasabb





2. ábra

MMR abszorpciós jel mágneses tér szerinti deriváltja plexiben / H mag/, teflonban /19F mag/, gumiban / H mag/ és CuCl-ban /63Cu mag/ hőmérsékleteken a rezonanciagörbe "mozgási keskenyedése" figyelhető meg, igy rezonanciagörbéjük általában keskeny, ezért választottuk ki három polimért, a plexit, teflont és gumit. Negyedik anyagmintának a CuCl-t választottuk, amelynek szintén keskeny a rezonanciajele. A rezonáns magok a plexiben és gumiban az⁴H magok, teflonban az¹⁹F magok, CuCl-ban pedig a ⁶³Cu és ⁶⁵Cu magok. A rezonanciagörbék mágneses térerősség szerinti deriváltja - amelynek szélessége megfelelően kicsi moduláclós amplitudó esetén megegyezik az abszorpciós görbe teljes jelszélességével a 2. ábrán látható. /A ⁶³Cu és ⁶⁵Cu izotópon a rezonancia görbéknek szélessége nem lényegesen különbözik, igy a méréseket a könnyebben detektálható ⁶³Cu magokon végeztük./ A kapott eredmények közelitőleg egyeznek az irodalomban található értékekkel /eredményeinket a véges H_m miatti kiszélesedésre nem korrigáltuk/.

A keskenyebb rezonanciagörbével rendelkező anyagmintákon /teflon, gumi, CuCl/ a rezonanciagörbék jelszélességének hőmérsékletfüggését is vizsgáltuk a -190 ... +100 C^o hőmérséklettartományban. Mig a CuCl rezonanciagörbéje nem változott, addig a gumi és teflon jelszélességének változása a mozgási keskenyedésre jellemző hőmérsékletfüggést mutatott, mindkét esetben jó egyezésben az irodalomból ismert adatokkal. Eredményeink alapján a gumi mérőminta -30 ... +120 C^o, mig a teflon -40 ... +200 C^o tartományban használható. CuCl mérőminta alkalmazása esetén a mérési hőmérséklettartomány a mérőfej -190 ... +200 C^o-os hőmérséklettartományával azonos.

A kapott eredmények alapján méréseinkhez két mérőkeresztet készitettünk. Az egyik gumiból készült, mig a másik mérőkereszt alapanyaga oldott CuCl por volt. A mérőkeresztet az első esetben köszörüléssel, a második esetben kivágással és ragasztással készitettük.

Méréseinket három különböző MnO mintán végeztük. Az A-jelü minta szemcsemérete 0,5 /u-tól náhány száz /u-ig változott, a B-jelü minta szemcsemérete 45 /u alatt, a C-jelü mintáé pedig 45 /u fölött volt, az utóbbi mm-es átmérőjü rögöket is tartalmazott.

Az anyagmintákat pro-anal MnCO3ból állitottuk elő, 800 C⁰-on egy órán át H₂ áramban redukálva. A minta fő szennyezései, nehéz-fém /Pb/ max. 0,005 %, Fe max. 0,01 %, Ni max. 0,05 % és Zn max. 0,04 % . Az anyagminták sürüségét suly és térfogatmérés alapján határoztuk meg.

Eredmények

Méréseink célja a szuszceptibilitás hőmérsékletfüggésének reghatározása, valamint az abszolut mérés feltételeinek tisztázása.

a/ Jelszétválás, jeltávolság orientációfüggése

A 3. ábrán látható a szobahőmérsékleten, gumi mérőkereszten lévő H magokon detektált, a két különböző lemágnesező faktornak megfelelő két rezonanciagörbe mágneses tér szerinti deriváltja. A két rezonancia-



3. ábra

¹H rezonancia jel szétválása gumi mérőkeresztben a kétféle lemágnesező tér következtében

görbe teljesen szétválik, és a ΔH jeltávolság jól definiálható. /A rezonanciagörbék aszimmetriájának okát a 2. fejezetben tárgyaltuk./ Megvizsgáltuk a jeltávolságnak a mérőkereszt egyik lapja és a külső mágneses tér által bezárt szögtől való függését. Az eredmények összhangban vannak a várható costa-sinta orientációfüggéssel.

b/ MnO szuszceptibilitásának hőmérsékletfüggése

MnO szuszceptibilitásának hőmérsékletfüggését a -190 ... +120 C^O hőmérséklettartományban mértük. Az adott hőmérsékleti határok között egy paramágneses-antiferromágneses fázisátalakulás játszódik le, $a T_W$ Néel hőmérséklet felett az anyag paramágneses, alatta antiferromágneses. Az irodalomban több MnO-n végzett szuszceptibilitásmérés található [3][9], amelyek mind mágneses mérleggel történtek. Egyes szerzők a Néel hőmérsékletre és a paramágneses tartomány szuszceptibilitásának hőmérsékletfüggéséből meghatározott, a O antiferromágneses Curie hőmérsékletre kapott eredményeit az 1. táblázatban foglaltuk össze. A táblázatban szereplő szerzők szerint a paramágneses tartományban a reciprok szuszceptibilitás hőmérsékletfüggése lineáris, és az antiferromágneses Curie-hőmérsékletet extrapolációval határozták meg. A T_W hőmérséklet közelében fellépő anomáliát [7] mérte, és mérési eredményei egyezésben vannak a különböző el-

T	Szerző	H _o /oe/	0	TN	Hőmérséklettar- tomány
t	3	5000	610 ⁰	117 ⁰	т _N 300 к ^о
+	4	8500 - 13500	590°	118 ⁰	т _N 500 к ^о
+	5	4100 8200	675 <mark>0</mark> 655	116 ⁰	т _л 300 к ^о
1	6		461 ⁰		T _N & T
T	7		540 ⁰	117 ⁰	T _N < T < 2T _N
T	Eredmé- nyeink	4000 - 8800	560° <u></u> 20°	118° <u>+</u> 20°	T _N 3,5 T _N .

1. táblázat

méleti eredményekkel [10]-[12]. Nem tüntettük fel a táblázatban [8] és [9] mérési eredményeit, mert a reciprok szuszceptibilitás általuk mért hőmérsékletfüggése nem lineáris, igy θ meghatározására nincs lehetőség. [5] mérési eredményeivel kapcsolatban meg kell jegyeznünk, hogy a mérések egykristályon történtek, ellentétben az összes többi pormintén történt méréssel, és a feltüntetett θ -t a mért adatok alapján mi számoltuk.

Az általunk mért szuszceptibilitás-hőmérséklet görbe a 4. ábrán látható a statisztikus hibával együtt /egy-egy méréssorozat 4 rezonanciagörbe-pár felvételéből állt./ A méréseket a B-jelü anyagmintán végeztük. A szobahőmérséklet feletti adatok gumi mérőkereszteken végzett mérések eredményei 4000 oe külső mágneses térben, mig szobahőmérséklet alatt a mérések CuCl mérőkereszten történtek, az alkalmazott külső mágneses tér 8800 oe. A reciprok szuszceptibilitás-hőmérséklet görbe -70 ... +120 0° hőmérséklettartományban a hibahatáron belül egyenes / 5. ábra/, és az extrapolációval kapott antiferromágneses Curie-hőmérsékletet az 1. táblázatban tüntettük fel a T_W Néel hőmérséklettel együtt. -70 0° alatt a görbe menete nem lineáris, az eltérés ugyanolyan jellegü, mint [7] …é-



4. ábra MnO szuszceptibilitásának hőmérsékletfüggése

rési eredményei, és összhangban van az elméleti eredményekkel [10]-[12] .

Mivel a szuszceptibilitás nagyságára vonatkozó adataink nincsenek, mérési eredményeinket a szobahőmérsékleten mért szuszceptibilitás értékekre kalibrálva, a 6. ábrán hasonlitottuk össze az irodalmi értékekkel. Eredményeink a paramágneses tartományban legjobban [3] és [4] mérési eredményeivel egyeznek meg, de meg kell jegyeznünk, hogy az általunk mért eredmények általában az irodalmi értékek felett fekszenek. Az antiferromágneses tartományba eső mérési eredményeink /H = 8800 oe/ [3] /H = 7000 0e / és [4] /13500 oe/ mérési eredményei között fekszenek. Ez egyezésben van [13] számításaival, amelyek szerint az antiferromágneses tartományban a porminták szuszceptibilitása térfüggést mutat.



5. ábra

MnO reciprok-szuszceptibilitása a hőmérséklet függvényében





MnO szuszceptibilitásának MMR módszerrel és mágneses mérleggel /irodalmi adatok/ mért értékei különböző hőmérsékleteken

c/ Abszolut mérés. A lemágnesező faktorok különbségének meghatározása

A mérendő anyagminta szuszceptibilitásának abszolut mérésénél fellépő hibalehetőségek vizsgálatára három különböző szemcseméretü anyagmintán végeztünk méréseket. Igy egyrészt figyelembe vettük a mérés folyamán fellépő összes hibalehetőséget, /a mérőkereszt deformálódásából, a külső mágneses térhez képest történő elfordulásából eredő hibát/, másrészt a mérési eljárás különböző szemcseméretü anyagmintára való alkalmazhatóságát. A méréseket szobahőmérsékleten gumi mérőkereszttel végeztük.

A kapott eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat

Anyagminta	Ss/g/cm1	XsSs-XpSp	▲ H/H	N ₁ -N ₂
A	1,7983	1,244.10-4	1,3423.10-3	10,790
В	1,6498	1,1408.10 ⁻⁴	1,2269.10 ⁻³	10,755
C	1,2454	0,8597.10-4	0,8757.10 ⁻³	10,185
C	1,3740	0,9487.10-4	0,9549.10 ⁻³	10,065

Az A és B jelü anyagmintán egy-egy, a C jelü anyagmintán 2 mérés sorozatot végeztünk. Egy mérés sorozat 16 pár rezonancia görbe felvételéből állt, és a frekvencia mérést 6-szor végeztük el a maximális, és 6-szor a minimális frekvencián, hogy a statisztikus hibát minél jobban csökkentsük. A lemágnesező faktorok különbségének meghatározásához szükséges szuszceptibilitás értékeket [3] méréséhez kalibráltuk /x =69,5.10⁻⁶ emu/g/, mig a mérőminta szuszceptibilitásax₂ S_p = 0,58.10⁻⁶ emu/g, /mágneses mérlegen végzett mérés/. A lemágnesező faktorok különbségére kapott értékek természetesen ezen adatok hibáját is magukba foglalják.

A 2. táblázatból a következőket állapithatjuk meg: az A és B jelü anyagminták esetén a mérési eredmények 0,4 %-os pontossággal egyeznek egymással. A sok hibaforrás miatt hibát számolni lehetetlen, de feltehetjük, hogy a mérés hibája nagyságrendben a két mérési adat különbségével egyezik meg. A C jelü anyagminta esetén a lemágnesező faktorok különbsége kb. 7 %-kal kisebbnek adódott, sőt az egyes mérések, amelyek az anyagmintatartó különböző megtöltése után történtek, szintén nem vezetnek ugyanolyan $N_2 - N_7$ értékre. Az észlelt eltérést az okozza, hogy a nagy szemcseméret miatt a vizsgálandó anyagmintában létrejövő üreg nem felel meg pontosan a mérőkereszt alakjának. Ez a lemágnesező faktorok különbségének csökkenésével jár, mivel ideális esetben a lemágnesező faktorok különbsége a maximálisan elérhető $4\sqrt{n}$ érték.

Köszönetnyilvánitás

Köszönetünket fejezzük ki Konczos Géza tudományos munkatársnak és csoportjának az anyagminták elkészitéséért, Bánki Péter technikusnak a mérésekben nyujtott segitségéért és Antonighel Tibor müszerésznek a mérőkeresztek és mintatartók elkészitésért.

Irodalom

[1].	Fehér, G., Knight, W.D.: The Review of Scientific Instruments <u>26</u> , 293 /1955/
[2]	Klein, M.P., Holder, B.E.: Phys. Rev. <u>98</u> , 265 /1955/A
	Reilly, C.A., Mc Conell, H.M., Meisenheimer, R.G.: Phys. Rev. <u>98</u> , 264 A /1955/
[3]	Bizette, H., Squire, B., Tsai B.: Compt. Rend. 207, 449 /1938/
[4]	Johnston, W.D., Heikes, R.R.: J. Am. Chem. Soc. 78, 3255 /1956/
[5]	Guire Mc., Happel, R.J.: J. Phys. Radium 49, 424 /1959/
[6]	Banevitz, I.I., Heidelberg, R.F., Luxem, A.H.: J. Phys. Chem. 65, 615 /1961/
[7]	Lindsday: publikálatlan.
[8]	Poulis, J.A., Massen, C.H., P. van der Lelden: J. Phys. Soc. Japan <u>17</u> , Suppl. B. 212 /1962/
[9]	Birckel, A.: Cahiers Phys. 25, 45 /1944/
[10]	Li, Y.Y.: Phys. Rev. 84, 721 /1951/
[11]	Lines, M.E.: Phys. Rev. <u>139A</u> , 1304 /1965/
[12]	Nagamiya, T., Yosida, K., Kubo, R.: Adv. in Phys. 4. 2 /1965/

Érkezett: 1966 jul. 11. KFKI Közl. 14.évf. 6.szám, 1966

MAGYAR FIZIKAI FOLYÓIRAT XIV/6. 1966.

A LASSÚ NEUTRONOK SZÓRÓDÁSA KRISTÁLYON ÉS FOLYADÉKON

KOSÁLY GYÖRGY és SOLT GYÖRGY

MTA Központi Fizikai Kutató Intézete, Budapest

TARTALOM

Bevezetés

1. A kétszer differenciális hatáskeresztmetszet, mint a szóró rendszer dinamikájának jellemzője 2. Szórás szabad magon

2. Szoras szabad magon

3. A kristálydinamika alapfogalmai

Inkoherens szórás kristályon
 Inkoherens szórás folyadékon

6. Koherens szórás kristálvon

Koncrens szoras kristal
 Gatata malalmitán

7. Szórás molekulán

Bevezetés

A kristályok, folyadékok szerkezetét, pontosabban az alkotó atomok átlagos helyzetét nagy pontossággal mérhetjük röntgensugarak diffrakciója segítségével.

Más probléma elé kerülünk azonban akkor, ha az egyes atomok, ionok mozgásának részleteire vagyunk kíváncsiak. A rugalmas tulajdonságok, a fajhő stb. mérése az ilyen mozgások természetéről sok felvilágosítást nyújt (a szabadsági fokok száma, a hang sebessége stb.), de a makroszkopikus paraméterek megismerésénél tovább így nem juthatunk.

A kondenzált anyag mozgásának mikroszkopikus vizsgálatához fontos kísérleti lehetőség a fénynek kristályon történő szórása. Sok értékes információt nyerhetünk így pl. a hatóerők szimmetria-tulajdonságaira vonatkozólag, azonban az atomi mozgások részletei továbbra is rejtve maradnak előttünk.

Ennek oka lényegében a fény és a hang terjedésének más jellegében rejlik, ezért a kondenzált fázisok hang-típusú mozgásai csak néhány esetben mutatkoznak meg közvetlenül a fény szórásakor.

Amilyen ideálisan jó eszköznek bizonyultak a röntgensugarak a szerkezetvizsgálatoknál, ugyanolyan alkalmasnak látszik a termikus ($E \sim 25$ meV) és hideg ($E \leq 5$ meV), röviden lassú neutronok szórása a kondenzált anyag mikrodinamikájának tanulmányozására. A következőkben azt a kérdést fogjuk tárgyalni, hogy hogyan lehet neutron-szórás kísérletekből az összefüggő anyag belső dinamikájára visszakövetkeztetni. A tárgyalás során igyekezni fogunk a neutronfizikai vizsgálati módszereket más módszerekkel (látható fény szórása, infravörös spektroszkópia stb.) összevetni. Ahol nagyobb kitérők nélkül lehetséges, ott felhívjuk a figyelmet a Mössbauer-effektuson alapuló vizsgálatok elméletével való összefüggésekre.

1. A kétszer differenciális hatáskeresztmetszet, mint a szóró rendszer dinamikájának jellemzője

Szóródjék valamely N részecskéből álló rendszeren egy $\hbar k_0$ impulzusú, polarizálatlan neutronnyaláb és az analizáló berendezés észlelje a $\hbar k$ impulzusú neutronokat polarizációra való tekintet nélkül.

KOSÁLY GY. ÉS SOLT GY.

Kiinduló pontunk a Fermi-féle pszeudopotenciál elmélet lesz [1]. Felírjuk ebben a közelítésben annak hatáskeresztmetszetét, hogy a szóró rendszer (kristály, folyadék vagy gáz) a szórási folyamat következtében az $\{i\}$ kvantumszámokkal jellemzett állapotból az $\{f\}$ kvantumszámokkal jellemzett állapotba kerül, miközben a neutron spinkvantumszáma m_i -ről m_f -re, impulzusa pedig $\hbar k_0$ -ról $\hbar k$ -ra változik. A formula egységnyi neutron-végenergiára és egységnyi térszögre vonatkozik.

$$\frac{d^{2}\sigma(\mathbf{i}, \mathbf{k}_{0}, m_{i} \rightarrow f, \mathbf{k}, m_{f})}{d\Omega \, dE} = \frac{k}{k_{0}} \,\delta(E_{i} - E_{f} - \varepsilon) \cdot \sum_{\mathbf{v}, \mu} \langle \mathbf{i} | \langle m_{i} | a_{\mathbf{v}} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\mathbf{v}}} | m_{f} \rangle | f \rangle \langle f | \langle m_{f} | a_{\mu} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\mu}} | m_{i} \rangle | \mathbf{i} \rangle$$
(1.1)

ahol

$$\varepsilon = E - E_0;$$
 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$ $E_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$ (*m* a neutron tömege)

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \qquad a_v = A_v + 2C_v \mathbf{S}_v \mathbf{s}$$

és S_{ν} a γ -dik mag, s a neutron spin-operátora, A_{ν} és C_{ν} a ν -edik mag koherens ill. inkoherens szórási amplitúdói [1].

(1.1) természetesen csak abban az esetben érvényes, ha a szórás magfizikai értelemben rugalmas.

Az elmélet felépítésénél egy olyan kísérleti berendezést tartunk szem előtt, amely kizárólag a neutron energiáját és szögeloszlását méri, az összes többi kezdeti kvantumszámra átlagolni, a végállapot kvantumszámaira összegezni kell. Foglalkozzunk először a neutron m_i , m_f spin-kvantumszámaival. Felhasználva a Paulioperátorok tulajdonságait azt kapjuk, hogy

$$\frac{1}{2} \sum_{m_i, m_f = \pm \frac{1}{2}} \frac{d^2 \sigma(i, \mathbf{k}_0, m_i \rightarrow f, \mathbf{k}, m_f)}{d\Omega \, dE} = \frac{d^2 \sigma(i, \mathbf{k}_0 \rightarrow f, \mathbf{k})}{d\Omega \, dE} = \frac{k}{k_0} \delta(E_i - E_f - \varepsilon) \sum_{\nu, \mu = 1}^N A_\nu A_\mu \langle i | e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_\nu} | f \rangle \langle f | e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_\mu} | i \rangle + (1.2) + \sum_{\nu, \mu = 1}^N C_\nu C_\mu \sum_{u=1}^3 \langle i | S_\nu^{(u)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_\nu} | f \rangle \langle f | S_\mu^{(u)} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_\mu} | i \rangle$$

A mérésekkel viszont a következő mennyiséget lehet összevetni:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega \, dE} = \sum_{i} \sum_{f} W_i(T) \cdot \frac{d^2\sigma(i, \mathbf{k}_0 \to f, \mathbf{k})}{d\Omega \, dE}$$
(1.3)

Itt $W_i(T)$ annak valószínűsége, hogy a szóró rendszer $\{i\}$ kvantumszámokkal jellemzett állapota T hőmérsékleten előfordul.

Felhasználva a δ függvény alábbi előállítását,

$$\delta(E_i - E_f - \varepsilon) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\frac{\varepsilon}{\hbar}t} e^{\frac{i}{\hbar}(E_i - E_f)t} dt$$

160

A LASSÚ NEUTRONOK SZÓRÓDÁSA KRISTÁLYON ÉS FOLYADÉKON

(1.3)-ból az adódik, hogy

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega \, dE} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} et} \left[\sum_{\nu,\mu} \sum_{i,f} W_i(T) \left\{ \langle i | A_\nu e^{iQ\mathbf{r}_\nu(t)} | f \rangle \right\} \right]$$
$$\langle f | A_\mu e^{-iQ\mathbf{r}_\mu} | i \rangle + \sum_{\mu=1}^3 \langle i | C_\nu S_\nu^{(\mu)} e^{iQ\mathbf{r}_\nu(t)} | f \rangle \langle f | C_\mu S_\mu^{(\mu)} e^{-iQ\mathbf{r}_\mu} | i \rangle \right\} dt$$

Itt feltételeztük, hogy a rendszer energiája nem függ a spintől, azaz $[H, S_v] = 0$. Az $|i\rangle$ és $|f\rangle$ állapotokat energia-sajátállapotoknak választottuk. Ezután mivel $\sum |f\rangle\langle f| = 1$, azt kapjuk, hogy*

$$\frac{d^{2}\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k}{k_{0}} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\frac{\varepsilon}{\hbar}t} \left[\sum_{\nu,\mu} \sum_{i} W_{i}(T) \left\{ A_{\nu} A_{\mu} \langle i | e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\nu}(t)} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\mu}} | i \rangle + C_{\nu} C_{\mu} \langle i | \mathbf{S}_{\nu} \mathbf{S}_{\mu} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\nu}(t)} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\mu}} | i \rangle \right] dt$$

$$(1.4)$$

Itt $r_v(t)$ a v-ik mag t pillanatbeli koordináta-operátora a Heisenberg-reprezentációban A Hamilton-operátor spinfüggetlensége miatt kézenfekvő, hogy

$$|i\rangle = |n\rangle |\lambda\rangle,$$

ahol $\{n\}$ a szóró rendszer pálya-kvantumszámainak, $\{\lambda\}$ pedig spinkvantumszámainak összességét jelenti, továbbá, hogy

$$W_i(T) = W_n(T) \cdot W_\lambda,$$

azaz a pálya- és spinkvantumszámok teljesen függetlenek egymástól. Ez valóban a Hamilton-operátor spinfüggetlenségének egyenes következménye, ha nincsene k egyforma atomok a rendszerben, de a Pauli-elvvel ellentétes, ha ilyenek vannak.** Megmutatható, hogy a Pauli-elv figyelmen kívül hagyása növekvő hőmérséklett el egyre kisebb hibákra vezet [2], [3]. A szobahőmérséklet ebből a szempontból m ár magas hőmérsékletnek számít.

Válasszunk ezután $|\lambda\rangle = |I_1 \dots I_N, M_1, \dots M_N\rangle$ -t, ahol I_{α}, M_{α} a α -edik ato m spinkvantumszámait jelöli és tegyük fel, hogy minden spinbeállás egyformán valószínű. Ekkor

$$W_{\lambda} = W_{M_1 \dots M_N} = \left\{ \prod_{\nu=1}^{N} (2I_{\nu} + 1) \right\}^{-1}$$

A fenti képletek alkalmazásával (1.4) alakja a következő lesz [3], [4]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\,dE} = \frac{d^2\sigma_i}{d\Omega\,dt} + \frac{d^2\sigma_{koh}}{d\Omega\,dE} \tag{1.5}$$

* Ha a szóró rendszerben egyforma részek vannak, az (1.4) képlet levezetése valami ve bonyolultabb [2].

** Gondoljunk például a H_2 molekula kvantumelméletére. A pályaimpulzusmomentum-kva ntumszám páros, illetve páratlan volta megszabja, hogy a molekula para vagy orto állapotban van - e, azaz kikötést jelent az eredő-spin kvantumszám értékére. ahol az első tag koherens

$$\frac{d^2 \sigma_{koh}}{d\Omega \, dE} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-i\frac{\varepsilon}{\hbar}t} \left[\sum_{\nu,\mu} A_{\nu} A_{\mu} \sum_{n} W_n(T) \langle n | e^{iQr_{\nu}(t)} e^{-iQr_{\mu}} | n \rangle \right] dt$$
(1.6a)

a második az inkoherens szórási hatáskeresztmetszet:

$$\frac{d^2 \sigma_i}{d\Omega \, dE} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-i\frac{e}{\hbar}t} \left[\sum_{\nu=1}^{N} C_{\nu}^2 \sum W_n(T) \langle n | e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\nu}(t)} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\mu}} | n \rangle \right] dt \quad (1.6b)$$

A koherens elnevezés arra utal, hogy a hatáskeresztmetszet nem bontható az egyes magokon történő szórás hatáskeresztmetszetének összegére.

A koherens hatáskeresztmetszetben szereplő vegyes $(\nu \neq \mu)$ indexű tagokat interferencia tagoknak nevezzük, szemben az ún. direkt $(\nu = \mu)$ tagokkal. Az inkoherens hatáskeresztmetszetben csak direkt tagok lépnek fel.

Ha feltesszük, hogy a szóró rendszer atomjai egyformák, és mindegyikük azonos környezetben van, a v index helyébe 1-et, A_v helyébe A-t írhatunk. Ezután a koherens hatáskeresztmetszet így írható:

$$\frac{1}{N}\frac{d^2\sigma_{koh}}{d\Omega dE} = A^2 \frac{k}{k_0} S_{koh}(\mathbf{Q},\varepsilon)$$
(1.7a)

ahol

$$S_{kah}(\mathbf{Q},\varepsilon) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\frac{\varepsilon}{\hbar}t} F(\mathbf{Q},t) dt$$
(1.7b)

$$F(\mathbb{Q}, t) = \sum_{\nu=1}^{N} \langle e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\nu}(t)} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{1}} \rangle_{T}$$

és a T hőmérsékleten vett átlagérték

$$\langle \dots A \dots \rangle_T = \sum W_n(T) \langle n | \dots A \dots | n \rangle.$$
 (1.7c)

Az $F(\mathbf{Q}, t)$ függvény a lassú neutronszóródás elméletének korrelációs függvénye.

Az inkoherens tag meghatározása szintén egy korrelációs függvény számítátására vezethető vissza:

$$\frac{1}{N} \frac{d^2 \sigma_i}{d\Omega \, dE} = C^2 \cdot \frac{k}{k_0} S_i(\mathbf{Q}, \varepsilon) \tag{1.8a}$$

$$S_i(\mathbf{Q},\varepsilon) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\frac{\varepsilon}{\hbar}t} F_s(\mathbf{Q},t) dt$$
(1.8b)

$$F_s(\mathbf{Q}, t) = \langle e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_1(t)} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_1} \rangle_T$$
(1.8c)

Az $F_s(\mathbf{Q}, t)$ függvény $F(\mathbf{Q}, t)$ -vel ellentétben egy és ugyanazon atom két időpontbeli helyvektorainak korrelációjára jellemző. Ezért saját-korrelációs függvénynek hívjuk. Az $S(\mathbf{Q}, \varepsilon)$ és $S_i(\mathbf{Q}, \varepsilon)$ függvények neve: koherens ill. inkoherens szórásfüggvény.

Elméletileg előnyös az inkoherens és a koherens szóródást külön tárgyalni, de nem felejthetjük el, hogy ezek a szórási képben együtt jelentkeznek. Mégis egyés esetekben leválasztható az egyik vagy másik típusú szórás. A szórási amplitúdók értéke pl. olyan lehet, hogy a koherens (pl. alumínium) vagy inkoherens (hidrogén, vanadium) amplitúdó sokszorosa a másiknak. Ilyenkor a szóródás túlnyomóan koherens, illetve inkoherens. Máskor előfordul, hogy pl. a koherens szórási kép intenzitás-eloszlásának menete előre ismert, esetleg éles csúcsokból áll, ekkor a kísérleti adatokból jól leválasztható.

A rendszer dinamikája a $F(\mathbf{Q}, t)$, $F_s(\mathbf{Q}, t)$ függvényeket teljesen meghatározza. Ugyanez vonatkozik természetesen $S(\mathbf{Q}, \varepsilon)$, $S_i(\mathbf{Q}, \varepsilon)$ -ra is. Célunk, általában a fordított feladat megoldása: a rendszer dinamikájának visszaállítása a szórási kép alapján.

Ez a feladat elvileg megoldható. Ha $S(\mathbf{Q}, \varepsilon)$ -t adott \mathbf{Q} mellett ε függvényében ismerjük, a korrelációs függvény Fourier-transzformációval meghatározható. Látni fogjuk azonban, hogy attól függően, hogyan választjuk a \mathbf{Q} paramétert a korrelációs függvényben (azaz a szóráskisérletben), a szóró rendszer mozgásának részletei más-más súllyal jelentkeznek $S(\mathbf{Q}, \varepsilon)$ -ban. Ezért, hogy $S(\mathbf{Q}, \varepsilon)$ -ból értékés felvilágosítást nyerjünk a mozgás tulajdonságaira, \mathbf{Q} -nak a szóró rendszer által megszabott bizonyos értékeit kell kiválasztanunk a kísérletben.

Megjegyzendő, hogy a fentiekben bevezetett korrelációs függvények nem csak a lassú neutronszórás elmélete szempontjából jelentősek. Megmutatható, hogy míg a látható fény Rayleigh-szórásának és a röntgensugarak szórásának hatáskeresztmetszete az $F(\mathbf{Q}, t)$ függvénnyel áll Fourier-transzformációs kapcsolatban, addig a γ -sugarak kötött rendszereken történő rezonancia-szórását, valamint az ezekben történő γ -emissziónak, illetve abszorpciónak hatáskeresztmetszete az $F_s(\mathbf{Q}, t)$ függvényre vezethető vissza. A látható fény Raman-szórásának hatáskeresztmetszete hasonló, de komplikáltabb módon függ össze az atomi dinamikával.

Azonban, a különböző típusú folyamatok közül a lassú neutronok szórása és a γ -fotonok rezonancia-abszorpciója, emissziója és szórása azok, melyekkel a fent említett kedvező Q-tartomány hozzáférhető. Ezt később részletesen látni fogjuk. Most térjünk rá a konkrét szóró rendszerek vizsgálatára.

2. Szórás szabad magon

(1.8)-ból látható, hogy inkoherens esetben a szórásfüggvény meghatározásához a saját-korrelációs függvényt kell kiszámítani. Ez a feladat csak egymással kölcsönhatásban nem álló (ideális gáz) illetve harmonikusan kötött (alacsony hőmérsékletű kristály) szóró atomok esetén oldható meg egzaktul. Az ezekben az esetekben nyert eredmények, azonkívül, hogy önmagukban is érdekesek, a többi szóró rendszerre vonatkozó eredmények kiindulópontját képezik. Vizsgáljuk ezután az ideális gáz egy atomjának saját-korrelációs függvényét.

Az indexet (1.8c)-ben elhagyva

$$F_{s}(\mathbf{Q}, t) = \langle e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}(t)} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}(0)} \rangle_{T}$$
(2.1)

Szabadon mozgó atom esetében a Heisenberg-képbeli mozgásegyenletek és a Newton-egyenletek azonos alakja folytán

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(0) + \frac{1}{M} \mathbf{p}(0)t$$
(2.2)

ahol M a szóró atom tömege.

Most (2.2)-t (2.1)-be helyettesítjük és kihasználjuk, hogy ha A és B kommutátora szám, akkor [5]

$$e^{A} e^{B} = e^{A+B+\frac{1}{2}[A,B]}$$
(2.3)

Az $A = i\mathbf{Or}(t), B = -i\mathbf{Or}(0)$ szereposztást választva

$$\frac{1}{2}[A, B] = -i\frac{\hbar Q^2}{2M}t$$

adódik.

Evvel

$$F_{S}(\mathbf{Q},t) = e^{-iRt} \left\langle e^{\frac{\mathbf{Q}}{M}p(\mathbf{0})t} \right\rangle_{T}$$
(2.4)

 $R = \frac{\hbar Q^2}{2M}$. A $\hbar R$ mennyiség jelentése világos. Ekkora energiával lökődik vissza egy *M* tömegű szabad nyugvó mag egy **Q** impulzuscserére vezető szórási folyamat következtében.

A (2.4)-ben szereplő átlagolást könnyen elvégezhetjük, ha figyelembe vesszük, hogy az ideális gázatom saját-függvényei síkhullámok és eltekintünk a kicserélődési effektusoktól. Eredményül az adódik, hogy [3].*

$$F_{S}(\mathbb{Q}, t) = e^{-R\left(tt + \frac{T}{\hbar}t^{2}\right)}$$
(2.5)

Megjegyezzük, hogy ideális gáz esetén az interferenciatagokat szolgáltató $\langle \exp \{i\mathbf{Qr}_{\alpha}(t)\} \exp \{-i\mathbf{Qr}_{\alpha'}(0)\} \rangle_{T}, \alpha \neq \alpha'$ alakú kifejezések eltűnnek. Ez esetben tehát a koherens szórásfüggvény is a saját-korrelációs függvénnyel áll kapcsolatban.

Ha nem korlátozódunk ideális gázra, akkor a helyzet természetesen megváltozik. (2.2) helyébe egy sokkal bonyolultabb formula

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(0) + \frac{1}{M} \mathbf{p}(0) t - \frac{1}{2!} \frac{1}{\hbar^2} [H, \mathbf{r}(0)] t^2 + \dots$$
(2.6)

lép és az energia-sajátállapotok nem impulzus sajátfüggvények többé. Mégis abból a tényből, hogy (2.6) kis időkre megegyezik (2.2)-vel, azt lehet remélni, hogy bármely rendszer saját-korrelációs függvénye kis időkre jól közelíthető valamilyen ideális gázszerű korrelációs függvényel.

Valóban (2.6)-ra támaszkodva és feltételezve, hogy

$$H = \frac{1}{2M} \sum_{\alpha=1}^{N} \mathbf{p}_{\alpha}^{2} + V(\mathbf{r}_{1}, ..., \mathbf{r}_{N})$$
(2.7)

* A Boltzmann-állandót itt, és a továbbiakban egységnyinek tekintjük.

A LASSÚ NEUTRONOK SZÓRÓDÁSA KRISTÁLYON ÉS FOLYADÉKON

az adódik, hogy

$$F_{S}(\mathbb{Q}, t) = 1 - iRt + \frac{1}{2} \left[-R^{2} - \frac{2R}{\hbar M} \langle p_{z}^{2}(0) \rangle_{T} \right] t^{2} + \dots$$
(2.8)

Koordináta rendszerünk z-tengelyét a Q irányában vettük fel.

(2.8) láthatóan megegyezik az ideális gáz saját-korrelációs függvénye Taylorsorának első három tagjával feltéve, hogy T helyébe $T' = \frac{1}{M} \langle p_z^2(0) \rangle_T$ -t írunk.

Eszerint elegendően kis időkre

$$F_{\mathcal{S}}(\mathbb{Q},t) \cong e^{-R\left(it + \frac{T}{h}t^{2}\right)}$$
(2.9)

vagyis egy T hőmérsékletű szóró rendszer saját-korrelációs függvénye kis időkre úgy viselkedik, mint a T' hőmérsékletű ideális gáz egy atomjának korrelációs függvénye. Arra a kérdésre, hogy az időnek mihez képest kell kicsinynek lenni, később fogunk választ kapni. Megjegyezzük, hogy elegendően magas hőmérsékleten $T' \approx T$.

(2.5) és (1.8b) birtokában nem nehéz meghatározni egy ideális gázatom szórásfüggvénvét [3].

$$S_{id}(\mathbf{Q},\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\hbar RT}} \exp\left\{-\frac{1}{4\hbar RT} [\varepsilon + \hbar R]^2\right\}$$
(2.10)

Az eredmény láthatóan egy $-\hbar R$ közepű és $\sqrt{2\hbar RT}$ szórású Gauss-görbe. Adott impulzuscsere esetén a neutron várhatóan $\hbar R$ energiát ad át az ideális gáz egy atomjának, de ez az energiaérték a gázatomok hőmozgása miatt $\sqrt{2\hbar RT}$ szórást mutat.

Mielőtt rátérnénk a kristályokon történő neutronszórás tárgyalására, ismerkedjünk meg a kristálydinamika alapfogalmaival.

3. A kristály dinamikájának alapfogalmai [6]

A kristályok bonyolult sokrészecske rendszerek. Az egyszerű kvantummechanikai tárgyalás lehetősége a következő tényen alapul:

A kristályt felépítő atomok szorosan vannak állandó egyensúlyi helyzetük közelében kötve és ezek az egyensúlyi helyzetek szabályos térbeli rácsot alkotnak. Ez a rács úgy jön létre, hogy az ún. elemi cellát adott \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 vektorokkal önmagával párhuzamosan végtelen sokszor eltoljük. Ha az origótól \mathbf{a}_i irányba l_i -szer toljuk el, a cella helyét a $\mathbf{l} = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3$ vektor jellemzi.

Az elemi cella abban az esetben, ha egyetlen atomot tartalmaz (Bravais-rács), úgy adható meg, hogy élei éppen a a, vektorok, csúcsán foglal helyet az atom.

Mi csak Bravais-típusú, köbös szimmetriájú rácsot vizsgálunk a továbbiakban, ilyen rendszerben kristályosodik a fémek jórésze.

Használni fogjuk az $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ egyenlőséggel meghatározott vektorokat, melyeket a reciprok rács alapvektorainak hívnak, ezek egész számű többszörösei építik fel a reciprok rácsot. A Brillouin-zóna fogalmára is szükségünk lesz. Ez a reciprok rács egy térfogateleme, melyet úgy nyerünk, hogy az origó és a legközelebbi rácspontok közötti szakaszok felező merőleges síkjait tekintjük, ezek éppen a Brillouin-zónát határolják. A kristály vázát alkotó magok rendszerének Hamilton operátora, (az ún. adiabatikus közelítésben)

$$\mathscr{H} = \sum_{i} \frac{1}{2m_i} \mathbf{p}_i^2 + V(\mathbf{u}_1 \dots \mathbf{u}_N); \qquad \mathbf{r}_k = \mathbf{l}_k + \mathbf{u}_k \tag{3.1}$$

alakú, ahol V az effektív potenciális energia, mint az egyensúlyi helyzetektől való távolság függvénye, melynek minimuma van az $\mathbf{u}_k = 0$ helyen. Tett feltevésünk alapján ezt sorbafeitjük, $m_i = M$ a magok közös tömege, tehát

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2M} \sum \mathbf{p}_l^2 + \frac{1}{2} \sum (\mathbf{u}_l, \mathbf{G}_{l, l'}, \mathbf{u}_{l'}) + \dots$$

ahol a $G_{I,P}$ tenzor komponensei:

$$G_{l,l'}_{x,y} = \frac{\partial^2 V(\dots \mathbf{u}_k \dots)}{\partial u_{l,x} \partial u_{l',y}} \Big|_{u_k=0}$$

A többi tag elhagyása jelenti az ún. harmonikus közelítést. Ennek érvényessége attól függ, mennyire maradnak kicsinyek a mozgás folyamán a kitérések. Álljunk meg egyelőre a sorfejtésben a másodfokú tagnál, az elhagyott tagokról később szó lesz. A maradó kvadratikus alakot a

$$\mathbf{u}_{l} = \sqrt{\frac{\hbar}{2MN}} \sum_{\mathbf{q},\,\alpha} \frac{1}{\sqrt{\omega_{q},\,\alpha}} \mathbf{e}_{q,\,\alpha}(a_{q,\,\alpha} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{l}} + a_{q,\,\alpha}^{+} e^{i\mathbf{q}\mathbf{l}})$$
(3.2)

$$\mathbf{p}_{l} = \sqrt{\frac{\hbar M}{2N}} \sum_{\mathbf{q},\,\alpha} \sqrt{\omega_{q,\,\alpha}} \, \mathbf{e}_{q,\,\alpha} (a_{q,\,\alpha}^{+} \, e^{i\mathbf{q}\mathbf{l}} - a_{q,\,\alpha} \, e^{-i\mathbf{q}\mathbf{l}}) \tag{3.3}$$

$$\frac{da_{q,\alpha}}{dt} = \frac{i}{\hbar} \left[H, a_{q,\alpha} \right] = -i\omega_{q,\alpha} a_{q,\alpha}$$

transzformációkkal* a következő alakra hozhatjuk:

$$\mathscr{H} = \sum_{\mathbf{q},\,\alpha} \hbar \omega_{\mathbf{q},\,\alpha} \left(a_{\mathbf{q},\,\alpha}^+ \, a_{\mathbf{q},\,\alpha}^- + \frac{1}{2} \right) \tag{3.4}$$

ahol **q** a Brillouin-zónában veszi fel a $\frac{n_1}{N_1}\mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2}\mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3}\mathbf{b}_3$ értékeket valamenynyi n_i mellett, melyre $n_i < N_i$. (N_i a rács egyik éle, N_1 . N_2 . $N_3 = N$), $\alpha = 1, 2, 3$ és ω^2 -k a $G_{l, l'}$ kvadratikus alak sajátértékei, frekvencianégyzet dimenziójú mennyiségek.

Minden q értékhez tehát három frekvencia tartozik, ezeket az α polarizációs index különbözteti meg.

A (3.1) típusú Hamilton-operátor alakjából látszik, hogy a harmonikus kristály energiája 3N független harmonikus oszcillátor energiájának összege. Az $n_{a,a}$ =

* Mikor indexként használjuk, az l és q vektorok jelét elhagyjuk.

 $=a_{q,\alpha}^+a_{q,\alpha}$ operátor, a jól ismert részecskeszám-operátor $n_{q,\alpha}$ sajátértékei szerint rendezve az állapotokat, a kristály $|\dots n_{q,\alpha} \dots \rangle$ állapotán azt értjük, hogy a (q, α) -dik oszcillátor a $n_{q,\alpha}$ -dik nívón van gerjesztve, a kristály energiája tehát $\sum \hbar \omega_{q,\alpha}(n_{q,\alpha} + \frac{1}{2})$. Ugyanezt úgy is szokás mondani, hogy $n_{q,\alpha}$ darab q kvázi-impulzusú, α polarizációjú fonon van gerjesztve. Ennek a következő a magyarázata. A q vektor a (q, α) oszcillátor-kvantumnak nem egyszerűen indexe, hanem "csaknem" impulzusa, mely ütközés során (mint látni fogjuk) bizonyos értelemben megmarad és impulzusként viselkedik. A fotonokkal való ilyen analógia alapján ezt az energiát és kváziimpulzust hordozó kvantumot kvázi-részecskének tekintjük és fononnak nevezzük. A kristály sok tekintetben — pl. a neutronokkal való kölcsönhatása során is úgy viselkedik, mint ilyen kvázirészekből álló Bose—Einstein-statisztikát követő ideális gáz.

A fonon energiáját és kváziimpulzusát az

 $\omega = \omega(q, \alpha)$

diszperziós összefüggés kapcsolja össze.

A szokásos esetekben a Brillouin-zónában a q vektorok $O-1\text{\AA}^{-1}$ között változnak, a megfelelő frekvenciákra pedig $O < \omega \lesssim 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ igaz.

A szereplő $e_{q,\alpha}$ ún. polarizációs vektorok a megfelelő (q, α) fonon gerjesztésekor az egyes atomok kitérésének irányát jellemzik.

Mindeddig azzal a feltevéssel dolgoztunk, hogy az energiának a kitérések szerinti sorában az első el nem tűnő tagnál megállhatunk. A tapasztalat azt mutatia, hogy az olvadásponttól távol, alacsony hőmérsékleten a kitérések oly kicsinyek, hogy ez a feltevés lényegében helyes és igen pontos eredményekhez juthatunk. ha a további tagokat csak mint korrekciót vesszük tekintetbe. A sor további tagjaival a Hamilton-operátorban a kitérések, tehát végül is az a^+ és a operátorok magasabb hatványai jelennek meg. Ez arra vezet, hogy az "egy fononos" stb. állapotok már nem egzakt sajátállapotok többé. A fononok kölcsönhatásuk miatt véges élettartammal rendelkeznek, miközben az adott hullámszámú és polarizációjú fonon energiája elveszti élesen meghatározott értékét. Az olvadáspontot megközelítve, a fononállapotok egyre kevésbé stabilak, az ideális fonongáz modell, tehát a harmonikus közelítés egyre inkább korrigálandó és az olvadásponton a közelítés hirtelen elveszti értelmét: az egyensúlyi helyzeteket kijelölő kristályrács öszszeomlik és az anyag folyadékká válik. Egészen széles hőmérsékletű tartományban azonban a harmonikus közelítés, melyet a fonon-fonon és az ugyancsak fellépő elektron-fonon kölcsönhatással kell javítanunk, jól bevált.

Mi az $F(\mathbf{Q}, t)$ függvényeket, először is $F_s(\mathbf{Q}, t)$ -t harmonikus közelítésben számoljuk, az említett élettartam stb. korrekciókkal nem foglalkozunk.

4. Inkoherens szórás kristályon

Számításainkat harmonikus közelítésben végezzük, az anharmonicitás okozta effektusokat később fogjuk röviden összefoglalni.

Első feladatunk a kristály saját-korrelációs függvényének kiszámítása. (1.8c)ben ismét a (2.3) formulát szeretnénk alkalmazni. Ebből a célból meg kell határoznunk az ott szereplő kommutátort. A számítást a (3.2) és (3.3) képletek alapján elvégezve az adódik, hogy

$$\frac{1}{2}[i\mathbf{Q}\mathbf{r}(t), -i\mathbf{Q}\mathbf{r}(0)] = -i\mathbf{Q}^2\,\alpha_i(t) \tag{4.1}$$

 $\alpha_i(t)$ pontos alakját később közöljük. Egyelőre vegyük tudomásul, hogy $\alpha_i(t)$ az idő valós függvénye. Ily módon alkalmazhatjuk (2.3)-at. Kapjuk, hogy

$$F_{s}(\mathbf{O}, t) = e^{-iQ^{2}\alpha_{i}(t)} \langle e^{iQ[\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]} \rangle_{T}$$

$$(4.2)$$

Tisztán algebrai úton be lehet viszont látni [3], hogy harmonikus közelítésben

$$\langle e^{i\sum_{\lambda} (\zeta_{\lambda} a_{\lambda} + \zeta_{\lambda}^{*} a_{\lambda}^{*})} \rangle_{T} = e^{-\frac{1}{2} \langle [\sum_{\lambda} \zeta_{\lambda} a_{\lambda} + \zeta_{\lambda}^{*} a_{\lambda}^{*}]^{2} \rangle_{T}}$$
(4.3)

Ezzel

$$F_{s}(\mathbf{0}, t) = e^{-i\mathbf{Q}^{2}\alpha_{i}(t)} e^{-\mathbf{Q}^{2}\alpha_{r}(t)}$$
(4.4)

ahol

$$\alpha_r(t) = \frac{1}{2} \langle [z(t) - z(0)]^2 \rangle_T \tag{4.5}$$

z(t), a t-pillanatbeli $\mathbf{r}(t)$ koordináta operátor \mathbf{Q} irányú vetületét jelöli. Ily módon $\alpha_r(t)$ az $\frac{1}{2}$ -s faktortól eltekintve egy atom t idő alatti \mathbf{Q} irányú elmozdulása négyzetének átlaga.

Ezek után néhány olyan kijelentést fogunk tenni $\alpha_r(t)$ -re vonatkozólag, melyek igazságát harmonikus kristály esetén (3.2) és (3.3) segítségével számítással ellenőrizhetjük. A későbbiek kedvéért azonban állításainkat egyelőre fizikai meggondolásokra fogjuk alapozni. Mindenek előtt világos, hogy $\alpha_r(t)$ az idő nem-negatív valós függvénye, továbbá $\alpha_r(0) = 0$. (4.5)-ben a négyzetreemelést elvégezve látjuk, hogy

$$\alpha_r(t) = \frac{1}{2} \langle z^2(t) + z^2(0) - z(0)z(t) - z(t)z(0) \rangle_T.$$
(4.6)

Várható, hogy a természetben előforduló esetekben

$$\lim_{t \to \infty} \langle z(0)z(t) \rangle_T = \lim_{t \to \infty} \langle z(t)z(0) \rangle = 0$$
(4.7)

azaz egy atom két különböző időpontbeli helyzete közti korreláció az időkülönbség növekedtével megszűnik. Abból a tényből viszont, hogy a szóró rendszer környezetével termikus egyensúlyban van, következik, hogy

$$\langle z^2(t)_T = \langle z^2(0) \rangle_T. \tag{4.8}$$

Mindezek alapján felírhatjuk, hogy

$$\lim_{t \to \infty} \alpha_r(t) = \langle z^2(+\infty) \rangle_T = \langle z^2(0) \rangle_T \tag{4.9}$$

A kristály lényeges tulajdonsága, hogy minden atomja "nagyjából a helyén van". Ez azt jelenti, hogy az atom rezeg ugyan egyensúlyi helyzete körül, másszóval az atom termikus felhőt alkot, de ennek a termikus felhőnek a sugara véges, a kristály atomjai nem mozgékonyak. A (4.9)-ben szereplő $\langle z^2 \rangle_T$ mennyiség, nyilván közvetlen kapcsolatban van a termikus felhő sugarával, ily módon kristály esetében

A LASSÚ NEUTRONOK SZÓRÓDÁSA KRISTÁLYON ÉS FOLYADÉKON

maga is véges. Levonhatjuk tehát azt a következtetést, hogy $\alpha_r(t)$, $t \to \infty$ -re véges értékhez tart. Az 1. ábrán $\alpha_r(t)$ -t látjuk Debye-kristályra az idő függvényében.

Látjuk, hogy az aszimptotikus érték beállásának ideje néhányszor $1/\omega_D$ (általában $1/\omega_D \approx 10^{-13}$ sec).

A $Q^2 \alpha_r (+\infty)$ mennyiség már a röntgendiffrakció elméletéből ismeretes. Szokásos jelöléssel

$$\mathbf{Q}^2 \alpha_r(+\infty) = 2W. \tag{4.10}$$

2W a kristály Debye-Waller faktora.



1. ábra. $\alpha_r(t)$ az idő függvényében szobahőmérsékletű Debye-kristályra

Mint azt a részletes számítás mutatja,

$$\lim_{t \to 0} \alpha_i(t) = \lim_{t \to \infty} \alpha_i(t) = 0 \tag{4.11}$$

Ezért

$$\lim_{t \to 0} F_{S}(\mathbf{Q}, t) = 1; \qquad \lim_{t \to \infty} F_{S}(\mathbf{Q}, t) = e^{-2W}$$
(4.12)

A sajátkorrelációs függvény (4.4) alakjából és az $\alpha_r(t)$ függvény viselkedéséből következik, hogy a saját-korrelációs függvény az 1 értékről néhányszor $1/\omega_D$ sec alatt e^{-2W} -re csökken. Ha most a saját-korrelációs függvényt így bontjuk fel

$$F_{\mathfrak{s}}(\mathbf{Q},t) = e^{-2W} + \tilde{F}_{\mathcal{S}}(\mathbf{Q},t) \tag{4.13}$$

akkor először is t = 0-nál

$$\tilde{F}_{S}(\mathbf{Q},0) = 1 - e^{-2W} \tag{4.14}$$

és $\tilde{F}_s(\mathbf{Q}, t)$ néhányszor $1/\omega_p$ másodperc alatt kezdő értékéről zérusra csökken.

7 Fizikai Folyóirat XIV/6

KOSÁLY GY. ÉS SOLT GY.

(4.13)-t Fourier-transzformálva a szórásfüggvényre a következőt kapjuk:

$$S_{\text{ink}}(\mathbf{Q},\varepsilon) = e^{-2W} \,\delta(\varepsilon) + \tilde{S}(\mathbf{Q},\varepsilon) \tag{4.15a}$$

$$\tilde{S}(\mathbf{Q},\varepsilon) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon t} \tilde{F}_{S}(\mathbf{Q},t) dt \qquad (4.15b)$$

Ezzel a szórásképet egy éles rugalmas csúcsra és egy széles, δ -szerű szingularitást nem tartalmazó rugalmatlan részre bontottuk. A rugalmas csúcs megjelenése az atomok helyhezkötöttségének eredménye. Ha az atomok nem volnának helyhez kötve, akkor $\langle z^2 \rangle_T = \infty$ volna (ez a helyzet minden nem korlátozott mozgásnál) és a rugalmas csúcs nem jelenne meg. (A Mössbauer-effektus szintén az atomok helyhez kötöttségén alapszik.)

Nézzük most azt az esetet, amikor

$$O^2 \alpha_* (+\infty) = 2W \ll 1.$$
 (4.16)

(4.13), (4.14)-ből látszik, hogy ekkor $\tilde{F}_{s}(\mathbf{Q}, t)$ minden *t*-re elhanyagolhatóan kicsinnyé válik e^{-2W} -hez képest. Ez azt eredményezi, hogy a szórás túlnyomóan rugalmas. Más megfogalmazásban: a szórásképet egyedül a stacionárius termikus felhő adatai, $F_{s}(\mathbf{Q}, t)$ nagy idejű aszimptotikája határozza meg. A fotonokkal dolgozó elméletben éppen ez a visszalökődés nélküli emisszió, illetve abszorpció, más szóval a Mössbauer-effektus létrejöttének feltétele.

Gondoljuk most meg, mi történik, ha Q növekszik. Először is nyilvánvaló, hogy Q növekedtével 2W is nő, ezáltal a rugalmas csúcs amplitúdója csökken. A szórási képet egyre inkább $\tilde{F}_{s}(Q, t)$ szabja meg.

Az is nyilvánvaló azonban, hogy $\tilde{S}(\mathbf{Q}, \varepsilon)$ -ban nem egyformán "érződnek" az $\tilde{F}_{S}(\mathbf{Q}, t)$ függvény különböző idejű részei. (4.4) és (4.13)-ból, továbbá abból, hogy $\alpha_{r}(t)$ pozitív és "lényegében" monoton növekvő függvénye az időnek, következik, hogy növekvő \mathbf{Q} -val $\tilde{F}_{S}(\mathbf{Q}, t)$ egyre gyorsabban csökken és ily módon a (4.15b) integrálban egyre kisebb idők játszanak döntő szerepet. Azaz: minél nagyobb a \mathbf{Q} , annál kisebb idejű korrelációkról kapunk felvilágosítást $\tilde{S}(\mathbf{Q}, \varepsilon)$ -ból.

A 2. pontban láttuk, hogy a saját-korrelációs függvény kisidejű viselkedése olyan, mint ideális gáz esetében. Igen nagy Q esetén, tehát a rugalmas csúcs egyre inkább eltűnik és a szórási kép egyre jobban hasonlít ahhoz, amely ideális gáz esetén jönne létre.

Világos tehát, hogy a túl kis- és túl nagy Q értékek egyaránt kedvezőtlenek a kristálydinamika kutatása szempontjából.

Túl kis Q-nál statikus, átlagolt viszonyokat látunk (kialakult termikus felhő), túl nagy Q-nál viszont a kötéssel kapcsolatos információkat veszítjük el. Ezért a kristálydinamika kutatása szempontjából a "közbülső" Q értékek lesznek jelentősek. Vizsgáljuk meg pontosan, melyek ezek az optimális Q értékek.

Ebből a célból írjuk $\tilde{F}_{s}(\mathbf{Q}, t)$ -t új alakban:

$$\alpha(t) = \alpha_r(t) + i\alpha_i(t) \tag{4.17}$$

$$\tilde{F}_{S}(\mathbf{O}, t) = e^{-Q^{2}\alpha(t)} - e^{-Q^{2}\alpha(\infty)} = e^{-2W} \{ e^{-Q^{2}[\alpha(t) - \alpha(\infty)]} - 1 \} =$$

$$= e^{-2W} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\mathbb{Q}^2\right)^n \left[\alpha(t) - \alpha(\infty)\right]^n$$
(4.18)

A LASSÚ NEUTRONOK SZÓRÓDÁSA KRISTÁLYON ÉS FOLYADÉKON

Legyen most Q "kicsiny, de nem túlságosan". Ezen azt értjük, hogy Q legyen elég nagy ahhoz, hogy (4.13)-ban $\tilde{F}_s(\mathbf{Q}, t)$ számottevő legyen e^{-2W} mellett, de legyen elegendően kicsiny ahhoz, hogy a (4.18) sorfejtésben megállhassunk az első tagnál. Ekkor

$$\widetilde{F}_{S}(\mathbf{Q},t) \simeq -e^{-2W} \mathbf{Q}^{2}[\alpha(t) - \alpha(\infty)]$$

$$\widetilde{S}(\mathbf{Q},\varepsilon) \simeq e^{-2W} S_{1}(\mathbf{Q},\varepsilon)$$

$$S_{1}(\mathbf{Q},\varepsilon) = \frac{\mathbf{Q}^{2}}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon t} [\alpha(t) - \alpha(\infty)] dt$$
(4.19)

A (4.17)-ben szereplő $\alpha(t)$ -t a (3.2) és (3.3), valamint (4.1) és (4.5) képletek segítségével kiértékelve:

$$\mathbf{Q}^2 \cdot \alpha(t) = \frac{\hbar}{2MN} \sum_{\mathbf{q},\,\alpha} \frac{1}{\omega_{q,\,\alpha}} |\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{q,\,\alpha}|^2 \left[(n_{q,\,\alpha+1}) e^{-i\omega_{q,\,\alpha}t} + n_{q,\,\alpha} e^{i\omega_{q,\,\alpha}t} + 2n_{q,\,\alpha} + 1 \right] (4.20a)$$

ahol a betöltési szám átlagértéke T hőmérsékleten,

$$n_{q,\alpha} = n(\omega) = \frac{1}{\frac{\hbar\omega_{q,\alpha}}{e^{\frac{\pi}{T}} - 1}}$$
(4.20b)

Megmutatható, hogy az általunk vizsgált, köbös szimmetriájú esetekben az ilyen kifejezésben $|\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{q,\alpha}|^2$ helyébe $1/3 \cdot \mathbf{Q}^2$ -t írhatunk. Ekkor a \mathbf{q}, α szerinti összegezés ω szerinti összeggé alakul és ha az $(\omega, \omega + d\omega)$ frekvencia-intervallumban eső frekvenciák számát, $\mathcal{N}(\omega, \omega + d\omega)$ -t egy $f(\omega)$ függvénnyel jellemezzük a következő módon:

$$\frac{1}{3N} \cdot \mathcal{N}(\omega, \omega + d\omega) = f(\omega) \, d\omega$$

akkor $\alpha(t)$ -re ezt kapjuk

$$\alpha(t) = \frac{\hbar}{2M} \int f(\omega) \frac{1}{\omega} \left\{ [n(\omega) + 1] e^{-i\omega t} + n(\omega) e^{i\omega t} + 2n(\omega) + 1 \right\} d\omega$$
(4.21)

A frekvenciák eloszlását megadó $f(\omega)$ függvény neve: fonon-spektrum, integrálja az összes frekvenciára 1-et ad.

Látható először is az, hogy a Debye-Waller faktor a fonon-spektrummal a következőképpen függ össze:

$$2W = \mathbf{Q}^2 \alpha(\infty) = \mathbf{Q}^2 \cdot \frac{\hbar}{2M} \int f(\omega) \left[2n(\omega) + 1 \right] d\omega$$

Másfelől azonban a (4.9) képlet szerint

$$S_{1}(\mathbf{Q},\varepsilon) = \begin{cases} \frac{\hbar\mathbf{Q}^{2}}{2M} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \cdot n\left(\frac{\varepsilon}{\hbar}\right) f\left(\frac{\varepsilon}{\hbar}\right) & \varepsilon > 0\\ \frac{\hbar\mathbf{Q}^{2}}{2M} \left[n\left(\frac{|\varepsilon|}{\hbar}\right) + 1\right] \frac{1}{\varepsilon} f\left(\frac{|\varepsilon|}{\hbar}\right) & \varepsilon < 0 \end{cases}$$
(4.22)

_71

 $S_1(\mathbf{Q}, \varepsilon)$ -t az egyfononos inkoherens szórásfüggvénynek hívjuk. Ha a szórási képből leválasztható, segítségével közvetlenül a fonon-spektrumot kapjuk meg. Ez éppen a kristályon végzett inkoherens szóráskísérletek célja.

Látható, hogy a kristálydinamika szempontjából optimális $\hat{\mathbf{Q}}$ értékek éppen azok, amelyek mellett az inelasztikus spektrumban a (4.17) sorfejtés első tagjából származó tag dominál, mert ez az a $\hat{\mathbf{Q}}$ tartomány, mely lehetővé teszi a fonon-spektrum meghatározását. A részletesebb vizsgálat kimutatja, hogy pl. Debye frekvencia spektrumot feltételezve a (4.17) sor $\lambda = \hbar \mathbf{Q}^2/2M\omega_D$ növekvő hatványai szerint halad. (ω_D a felső határfrekvencia.)

Mivel

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{Q}^2}{2M} = \hbar R = \frac{m}{M} \left[2E_0 + \varepsilon - 2E_0 \sqrt{1 + \frac{\varepsilon}{E_0}} \cos\left(\mathbf{k}, \mathbf{k}_0\right) \right]$$
(4.23)

ezért pl. vanádium fém esetében (M = 51 m) termikus neutronokra cos $(\mathbf{k}, \mathbf{k}_0) = 0$ -nál $\varepsilon \approx 0$ mellet a sorfejtés paramétere, $\lambda \sim 0,06$ és hideg neutronokra $\lambda \sim 0,02$. Ezek a λ értékek, tehát a megfelelő Q értékek biztosítják, hogy a fononspektrum mérése lehetséges legven.

Az eddigiekben harmonikus kristályról volt szó. Az anharmonikus effektusok eredményeinket természetesen módosítják [8], [9]. Megváltozik egyfelől a sajátkorrelációs függvény alakja. A kitevőben nem csak Q^2 szerepel, mint (4.4)-ben, hanem további, Q^2 magasabb hatványaival arányos tagok is fellépnek. A számítások és mérések szerint ez a kevésbé jelentős változás. Sokkal lényegesebb a Q^2 együtthatójának reális és képzetes részét adó $\alpha_r(t)$ és $\alpha_i(t)$ függvények megváltozása. Igen fontos körülmény azonban az, hogy $\alpha_r(t)$ fizikai tartalma nem változik. Nem változik meg tehát az a fizikai jelentéséből származó tény sent, hogy $\alpha_r(t)$ az idő (fluktuáciőktól eltekintve) monoton növekvő függvénye, mely $t \rightarrow \infty$ -re véges értékhez tart. Emlékezzünk vissza, hogy ez abból az egyszerű tényből következett, hogy a kristály atomjai helyhez kötöttek. Ez pedig nem a harmonicitásból következik, anharmonikus kristályra is igaz. Az a tény viszont, hogy $\alpha_r(t)$ az idő növekedtével véges értékhez tart, most is arra vezet, hogy a szórási kép egy éles rugalmas csúcsra és egy szingularitást nem tartalmazó rugalmatlan részre oszlik.

5. Inkoherens szórás folyadékon

Az 1. fejezetben láttuk, hogy a szórásfüggvény meghatározásának problémája egyenértékű a korrelációs függvény meghatározásával. Ez utóbbi feladat viszont a szórórendszer Hamilton-operátorának ismeretében, legalább is elvileg, elvégezhető. Ily módon kristályok és kvantumfolyadékok esetén a szórásfüggvény számítása pusztán matematikai problémát jelent. Teljesen más a helyzet reális folyadékoknál, mert az ilyen rendszer Hamilton-operátorát még közelítőleg sem ismerjük. Ekkor kénytelenek vagyunk közvetlenül a korrelációs függvényre vonatkozó feltevéseket tenni. A szokásos feltevés a következő:

$$F_{s}(\mathbf{Q},t) = e^{-\mathbf{Q}^{2}\alpha(t)}$$
(5.1)

Eszerint a saját-korrelációs függvényt ugyanolyan upusúnak választják, mint amilyen harmonikus kristály esetében adódik. Ezt az eljárást egyfelől a kísérletekkel való összevetés, másrészt a saját-korrelációs függvény általános (a szóró rendszer konkrét

A LASSÚ NEUTRONOK SZÓRÓDÁSA KRISTÁLYON ÉS FOLYADÉKON

tulajdonságaitól független) tulajdonságaira vonatkozó elméleti vizsgálatok igazolják [8], [9].

Egy további közelítés abban áll, hogy a kitevőbe csak az $\alpha_r(t)$ -nek megfelelő kifejezést írják [4].

$$\alpha(t) = \frac{1}{2} \langle [z(t) - z(0)]^2 \rangle_T.$$
(5.2a)

Azonnal látjuk, hogy $\alpha(t)$ ilyen választása nem lehet helyes. Reális kitevő ugyanis nem mutathatja a (2.7) értelmében kötelező kis idejű viselkedést. Ugyanakkor az (5.2) alak a kitevő szemléletes jelentése folytán igen vonzó. Ezért történtek nagy erőfeszítések olyan eljárások kidolgozására, melyekkel az (5.2) segítségével elvégzett számításokat korrigálni lehet [10], [11].

A folyadék feltételezhető izotrópiája folytán $\alpha(t)$ nyilván nem függ a **Q** vektor irányától. Ezért az

$$\alpha(t) = \frac{1}{6} \langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle_T$$
(5.2b)

képletet szokás használni.

Mivel a folyadékfázis közbülső helyet foglal el a kristályos és gázfázis között és a kristályra jellemző szórási képet már jól ismerjük, célszerű meggondolni, milyen szórási kép adódik a másik határfázis esetén. Mindenekelőtt nyilvánvaló, hogy amikor a gázfázisban létrejövő szórási képről beszélünk, nem a ritka, ideális, hanem a sűrű, a forrásponthoz közel eső hőmérsékletű gázok esete érdekel bennünket. Ebben az esetben a (2.5) formula természetesen nem használható. Viszont a sűrű gázban az egyes atomok igen gyakran ütköznek és éppen erre az esetre érvényes a Brownmozgás ismert képlete [12]:

$$\langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle_T = 6Dt. \tag{5.3}$$

Itt D a gáz diffúziós állandója.

(5.3)-at és (5.2)-t (5.1)-be helvettesítve a Fourier-transzformáció után

$$S(\mathbf{Q},\varepsilon) = \frac{\mathbf{Q}^2 D}{(\mathbf{Q}^2 D)^2 + \varepsilon^2}$$
(5.4)

adódik. Sűrű gáz esetén tehát egy sima Lorentz-típusú görbét nyerünk, melynek maximuma $\varepsilon = 0$ -nál van.

A kísérletek azt mutatják [13], [14], [15], [16], hogy a folyadék által létrehozott szórási kép hasonlít is, különbözik is az egyes határfázisokban észlelt szórási képektől. A kristály szórási képével közös, hogy a szórt neutronok spektruma durván most is egy rugalmas és egy rugalmatlan részre tagolódik és az utóbbi éppen az "ős-kristály" szórási képét utánozza. A sűrű gázra emlékeztet viszont az, hogy a kristályra jellemző éles, rugalmas csúcs helyén egy szélesebb, (5.4)-re emlékeztető alakú csúcs emelkedik. Ezt hívják kvázielasztikus csúcsnak. Ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy ennek a csúcsnak az alakja és az (5.4) formula között az egyezés csak közelítő.

A kísérleti eredmények kvalitatív magyarázatára a következő feltevéseket szokás tenni [17]:

1.
$$\alpha(t) = \alpha_{kr}(t) + \alpha_f(t), \qquad (5.5)$$

ahol $\alpha_{kr}(t)$ éppen az őskristály $\alpha_r(t)$ -je, melynek tulajdonságait a 4. fejezetben tárgyaltuk. $\alpha_f(t)$ az őskristály és a folyadék atomi dinamikájából származó különbségeket hivatott tekintetbe venni.

2.
$$\alpha_{kr}(t) \gg \alpha_f(t)$$
, hat $t \ll \frac{1}{\omega_D}$ (5.6)

E szerint a "kis-idejű viselkedés" ugyan olyan, mint a kristályban.

3.
$$\alpha(t) \approx \alpha_{tr}(\infty) + \alpha_{c}(t)$$
 (5.7)

azaz a nagy-idejű viselkedést már a folyadék-jelleg határozza meg.

Minthogy a folyadékban a mozgás nem határolt, az atomok nem helyhez kötöttek, feltesszük, hogy

4. $\lim_{t \to \infty} \alpha_f(t) = +\infty$ (5.8)

Feltesszük ezen kívül még azt is, hogy

5. az $\alpha_t(t)$ függvény időben lassan változik.

Mindezek alapján $\alpha(t)$ -t a következő ábrával illusztrálhatjuk:



2. ábra. $\alpha(t)$ vázlatos rajza folyadék és kristály esetében

 $\alpha_{kr}(t)$ -t vázlatosan rajzoltuk fel, elhagyva az 1. ábrán látható ingadozásokat. (Természetesen $\alpha_f(t)$ rajzából nem szabad azt a következtetést levonni, mintha ez * a függvény mindenhol lineárisan változna.)

Ha feltevéseink igazak, akkor

$$F_{S}(\mathbf{Q}, t) = e^{-\mathbf{Q}^{2}[\alpha_{kr}(t) + \alpha_{f}(t)]}$$
(5.9)
A saját-korrelációs függvény t=0-nál 1, és "lényegében" monoton csökken zérusig. Ugyanúgy, mint a 4. fejezetbeli $\tilde{F}_{S}(\mathbf{Q}, t)$ esetében, most is látszik, hogy $F_{S}(\mathbf{Q}, t)$ növekvő **Q**-val egyre gyorsabban csökken és ily módon az

$$S_{\rm ink.}(\mathbf{Q},\varepsilon) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{\hbar}\varepsilon t} F_{\mathcal{S}}(\mathbf{Q},t) dt$$
 (5.10)

integrálban annál kisebb idők játszanak döntő szerepet, minél nagyobb az impulzuscsere.

Mivel (5.5) és (5.6) szerint a folyadék kis idejű viselkedése és az őskristály kis idejű viselkedése megegyeznek, túl nagy Q esetén kristály-jellegű szórási képhez jutunk: a nagy impulzuscserét szenvedő neutron "kristályt lát". Ahhoz, hogy a neutron a folyadékeffektusokról adjon számot, megfelelően kis Q értéket kell választani.

Nézzük meg ezután, hogy feltevéseink valóban elvezetnek-e a folyadékon létrejövő szórási kép magyarázatára.

Gondoljunk vissza arra, hogy kristályoknál a rugalmas-rugalmatlan tagolódásra a korrelációs függvény (4.13) felbontása vezetett. Feltevéseink alapján folyadékoknál ezt a felbontást így célszerű általánosítani.

$$F_{s}(\mathbf{0},t) = e^{-Q^{2}[\alpha_{kr}(\infty) + \alpha_{f}(t)]} + \{e^{-Q^{2}[\alpha_{kr}(t) + \alpha_{f}(t)]} - e^{-Q^{2}[\alpha_{kr}(\infty) + \alpha_{f}(t)]}\}$$
(5.11)

tehát $F_s(\mathbf{Q}, t)$ határértéke helyett, nagy idejű aszimptotikáját választjuk le. Feltevéseink értelmében a második tag időfüggése hasonlítani fog $\tilde{F}_s(\mathbf{Q}, t)$ idő függéséhez. Ily módon a második tag Fourier-transzformáltja a 4. fejezetbeli $\tilde{S}(\mathbf{Q}, \varepsilon)$ -t fogja utánozni. Ezzel számot adtunk arról a tapasztalatról, hogy a rugalmatlan rész az őskristály szórási képéhez hasonlít.

Ha $\alpha_f(t)$ zérus vagy időben állandó volna, akkor az első tag rugalmas csúcsra vezetne. Az a tény, hogy $\alpha_f(t)$ az idő lassan változó, de végtelenhez tartó függvénye azt eredményezi, hogy nem éles, δ -szerű, hanem kiszélesedett csúcsot látunk. A folyadékatomok nem határolt térbeli mozgása (a folyadék folyékonysága) következtében létrejövő kvázielasztikus csúcsot az

$$S_{\text{kváziel}}(\mathbf{Q},\,\varepsilon) = \frac{e^{-\mathbf{Q}^2 \alpha_{kr}(\infty)}}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon t} e^{-\mathbf{Q}^2 \alpha_f(t)} dt \qquad (5.12)$$

képlettel lehet leírni.

Látjuk, hogy míg a spektrum rugalmatlan részét elsősorban $\alpha_{kr}(t)$ szabja meg, a kvázielasztikus csúcs alakjáért egyedül az $\alpha_f(t)$ -ben összefoglalt folyadék-effektusok felelősek. Ezért szokás a folyadék-effektusok vizsgálatát a kvázielasztikus csúcs mérésével végezni.

Fentebb említettük, hogy a folyadék-effektusok vizsgálatára megfelelően kis Q értékeket kell választani. Óvatosnak kell lennünk azonban ezzel is. Ugyanúgy, mint előbb, most is nyilvánvaló, hogy minél nagyobb a Q, annál kisebb idők dominálnak (5.12)-ben. $t \ll \frac{1}{\omega_{\rm D}}$ -re feltevésünk értelmében a kvázielasztikus csúcs $e^{-Q^2 \alpha_{kr}(\infty)} \delta(\varepsilon)$ -ba megy át. Q-t csökkentve egyre nagyobb idők jutnak szerephez, egyre hosszabb időket "látunk" és megjelennek a folyadékokra jellemző effektusok. Ezért mondtuk azt, hogy *Q*-nak kicsinynek kell lennie. A sztochasztikus folyamatok elméletében azonban bebizonyítják, hogy nem határolt mozgásnál elegendően nagy időkre

$$\langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle_T \approx 6Dt,$$
 (5.13)

ezért nagy t-kre

$$\alpha_t(t) \approx Dt. \tag{5.14}$$

Innen azonban következik, hogy túl kis Q-nál, mikor a viszonyokat már döntően $\alpha_f(t)$ nagy idejű aszimptotikája befolyásolja, a kvázielasztikus csúcs alakja ugyanolyan lesz, mint sűrű gáz esetén volna. Ebből viszont legfeljebb a folyadék diffúziós állandója határozható meg. E szerint az optimális **Q** értéknek elegendően kicsinynek kell lenni ahhoz, hogy ne a kis idejű kristály-effektusokról és elegendően nagynak kell lennie ahhoz, hogy ne a nagy idejű viselkedést szolgáltató diffúziós mozgásról nyerjünk információkat.

Hogy kb. mekkora ez az optimális érték, azt víz esetén a svéd Larsson-csoport méréseiből állapíthatjuk meg [14]. Ezek a kutatók a kvázielasztikus csúcs szélességét határozták meg Q^2 függvényében. Eredményeiket a 3. ábra szemlélteti.



 ábra. A kvázielasztikus csúcs szélessége Q² függvényében. Az egyenes vonal a diffúzióelméleti eredmény

A szaggatott egyenes a diffúzió elmélet alapján számolt eredményt tünteti fel. $(D=1,85\cdot10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec})$. Látjuk, hogy $\mathbf{Q}^2 \cong 2\text{\AA}^{-2}$ -nél kisebb \mathbf{Q}^2 -kre az eredmények megegyeznek a diffúzió-elméleti várakozással. Ennél kisebb \mathbf{Q}^2 értékek esetén a neutron tehát már diffúziót "lát". Az optimális \mathbf{Q}^2 értékek $\mathbf{Q}^2 = 2\text{\AA}^{-2}$ körül helyezkednek el. (4.23) képletből ekkor azt kapjuk, hogy ahhoz, hogy a kvázielasztikus

A LASSÚ NEUTRONOK SZÓRÓDÁSA KRISTÁLYON ÉS FOLYADÉKON

csúcsot ilyen kis Q-k mellett termikus neutronokkal vizsgáljuk, hozzáférhetetlenül kis szögeknél kellene mérni. Ezzel szemben a neutronok energiájának csökkentésével tetszőlegesen nagy szögek mellett is elérhetők a kívánt Q^2 értékek. Ezért jelent a folyadékok vizsgálata szempontjából nagy előnyt a hideg neutronok használata.

Neutronszórási kísérletekkel választ lehet adni arra a kérdésre is, hogy hol kezdődik az a tartomány, ahol $\alpha_f(t)$ már lényegében diffúzió-elméleti alapon számolható. Sakamoto és csoportja [18] a kvázielasztikus csúcsot kimérve Fouriertranszformáció segítségével meghatározta $\alpha_f(t)$ -t víz esetén.



4. ábra. $\alpha_t(t)$ alakja víz esetén. Az egyenes a diffúzióelméleti eredmény. (log-log skála)

Az egyenes vonal a diffúzió-elmélet alapján van számítva, a pontok az $\alpha_f(t)$ -re vonatkozó eredményeket tüntetik fel, melyeket a mérés alapján számoltak. Látjuk, hogy $\alpha_f(t)$, $t > 10^{-12}$ sec esetén éri el aszimptotikus értékét. Ezek szerint az általunk vizsgált folyadék-effektusok a 10^{-13} -tól 10^{-12} sec-ig terjedő időintervallumban mutatkoznak. A fent megállapított optimális Q érték éppen e tartomány vizsgálatát teszi lehetővé.

Természetesen a folyadék-tulajdonságokat nemcsak neutronokkal lehet vizsgálni. Említettük, hogy a folyadékon történő Rayleigh-szórás, illetőleg a röntgensugarak szórásának hatáskeresztmetszete szintén az ismertetett korrelációs függvényekre vezethető vissza. A kvázielasztikus csúcsra jellemző energiacseréknél azonban látható fényre $Q^2 \leq 10^{11}$ cm⁻² adódik. A látható fény Rayleigh-szórásánál tehát túl kis Q-nál dolgozunk. Röntgen-sugarak szórása esetén elérhető ugyan az optimális Q érték, de itt a kis energiacserék (néhány meV) mérése megoldhatatlan probléma. A mag-mágneses rezonancia vizsgálatokról is megmutatható, hogy segítségükkel "túl messzire látunk" és ily módon csak a diffúziós állandó meghatározására használhatóak.

KOSÁLY GY. ÉS SOLT GY.

6. Koherens szórás kristályon

Koherens szórás a fényszórás elméletében rugalmas szórást jelent, melynél a különböző szórócentrumokról szórt fény amplitúdói összeadódnak. A neutronfizikában — mint látni fogjuk — szintén interferencia szórásról van szó, ez azonban általában nem rugalmas. Látni fogjuk továbbá, hogy a rugalmas koherens szórás itt is szerkezetmeghatározásra szolgál, de rendkívüli szerepe lesz éppen a rugalmatlan koherens szórásnak.

Tudjuk, hogy

$$S_{\rm koh}(\mathbf{Q},\varepsilon) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\frac{\varepsilon}{\hbar}t} F(\mathbf{Q},t) dt$$

$$F(\mathbf{Q}, t) = \sum_{\mathbf{v}} \langle e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\mathbf{v}}(t)} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\mathbf{1}}} \rangle_{T}$$

kristály esetén ebből

$$F(\mathbf{Q},t) = \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{l}} \langle e^{i\mathbf{Q}\mathbf{u}_{\mathbf{l}}(t)} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{u}_{\mathbf{l}}} \rangle_{T}$$

adódik. A szokásos módon ez így alakítható át:

$$F(\mathbf{Q}, t) = e^{-2W_1} \sum e^{i\mathbf{Q}\mathbf{l}} e^{-\mathbf{Q}^2[\alpha_l(t) - \alpha_l(\infty)]}$$
$$\alpha_l(t) = \frac{1}{2} [Z_1, Z_l(t)] + \frac{1}{2} \langle [Z_l(t) - Z_1]^2 \rangle - \langle Z_l^2 \rangle$$

A részletes számítás arra vezet, hogy

 $\mathbf{Q}^{2}[\alpha_{l}(t) - \alpha_{l}(\infty)] = \frac{\hbar}{2MN} \sum_{\mathbf{q}, \alpha} \frac{1}{\omega_{q, \alpha}} |\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{q, \alpha}|^{2} \{ e^{-i\mathbf{q}\mathbf{l} - i\omega_{q, \alpha}t} (n_{q, \alpha} + 1) + \dot{n}_{q, \alpha} e^{i\mathbf{q}\mathbf{l} + i\omega_{q, \alpha}t} \}$ tehát

$$S_{\text{koh}}(\mathbf{Q},\varepsilon) = e^{-2W_1} \sum e^{i\mathbf{Q}\mathbf{I}} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\frac{\varepsilon}{\hbar}t} e^{-\mathbf{Q}^{2}[\alpha_{l}(t) - \alpha_{l}(\infty)]} dt$$

Az exponenciálist sorbafejtve

$$S_{\text{koh}}(\mathbb{Q},\varepsilon) = S^{(0)} + S^{(1)} + \dots$$

$$S^{(0)}(\mathbb{Q},\varepsilon) = e^{-2W_1}\delta(\varepsilon)\sum_{\mathbf{l}}e^{i\mathbf{Q}\mathbf{l}}$$

$$S^{(1)}(\mathbb{Q},\varepsilon) = e^{-2W_1}\cdot\frac{1}{N}\sum_{q,\alpha}\sum_{\mathbf{l}}e^{i(\mathbb{Q}-q)\mathbf{l}}\cdot\begin{cases}\varphi_a\delta(\varepsilon-\hbar\omega_{q,\alpha})&\varepsilon>0\\\varphi_e\delta(\varepsilon+\hbar\omega_{q,\alpha})&\varepsilon<0\end{cases}$$

$$\varphi_a = \frac{\hbar n(\omega)}{2M\omega_{q,\alpha}}|\mathbb{Q}\cdot\mathbf{e}_{q,\alpha}|^2; \qquad \varphi_e = \frac{\hbar [n(\omega)+1]}{2M\omega_{q,\alpha}}|\mathbb{Q}\cdot\mathbf{e}_{q,\alpha}|^2$$

178

A LASSÚ NEUTRONOK SZÓRÓDÁSA KRISTÁLYON ÉS FOLYADÉKON

Az $\frac{1}{N}\sum_{i}e^{i\mathbf{Q}\mathbf{I}}$ összeg jól ismert az optikai rácsok elméletéből, struktúra faktornak nevezik. Világos, hogy Q-t $Q^{(1)}\mathbf{b}_1 + Q^{(2)}\mathbf{b}_2 + Q^{(3)}\mathbf{b}_3 = \mathbf{Q}$ alakban a reciprok rács alapvektoraival kifejezve

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{l} = 2\pi \sum Q^{(i)} l_i$$

adódik, tehát

$$\frac{1}{N}\sum e^{i\mathbf{Q}\mathbf{l}} = \prod_{i=1}^{3} \left(\frac{1}{N_i} \sum_{l_i} e^{2\pi i \mathcal{Q}^{(i)} l_i} \right)$$

Az egyes összegeknek éles maximumuk van a $Q^{(l)} = 0, 1, ...$ értékeknél, tehát azon helyeken, ahol $\mathbf{Q} = \text{reciprokrács vektor.}$ Pontosabban belátható, hogy

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{l}}e^{i\mathbf{Q}\mathbf{l}} = \frac{(2\pi)^3}{v_0}\sum_{\tau}\delta(\mathbf{Q}-\tau) = \Delta(\mathbf{Q})$$

ahol v_0 az elemi cella térfogata. Az összegzés az összes τ reciprokrács vektor szerint történik. Ezzel azt kapjuk, hogy

$$S^{(0)}(\mathbf{Q},\varepsilon) = e^{-2W_1} \Delta(\mathbf{Q}) \delta(\varepsilon)$$
$$S^{(1)}(\mathbf{Q},\varepsilon) = e^{-2W_1} \sum_{\mathbf{q},\alpha} \Delta(\mathbf{Q}+\mathbf{q}) \left[\delta(\varepsilon - \hbar\omega_{q,\alpha})\varphi_a + \delta(\varepsilon + \hbar\omega_{q,\alpha})\varphi_e\right]$$

Az első tag rugalmas szórást ír le, mely a $Q = \tau$ reciprokrács vektor értékeknél éles maximumokkal rendelkezik. Ez a szokásos Bragg-szórás. A maximumok mérése. a kristályszerkezet kutatásának eszköze. Segítségével feltérképezhető a reciprokrács. Minthogy a neutron hatáskeresztmetszet a szórási hosszak négyzetével és nem az elektronfelhő nagyságával arányos, a rugalmas tagon alapuló neutronszerkezet vizsgálat, szemben az általában pontosabb röntgen szerkezetvizsgálatokkal, lehetővé teszi könnyű atomok, továbbá közel egyenlő atomsúlyú atomok helyzetének meghatározását. Mágneses szerkezetvizsgálatokra a neutrondiffrakció kizárólagos eszköz.

Nézzük most a második tagof. Áttérve a q szerinti integrálásra, kapjuk:

$$S^{(1)}(\mathbf{Q},\varepsilon) = e^{-2W_1} \sum_{\alpha} \varphi_a \,\delta[\varepsilon - \hbar\omega(\widetilde{\mathbf{Q}},\alpha)] + \varphi_e \,\delta[\varepsilon + \hbar\omega(\widetilde{\mathbf{Q}},\alpha)]$$
$$\widetilde{\mathbf{Q}} = \mathbf{Q} + \tau$$
$$\varepsilon = \pm \hbar\omega(\widetilde{\mathbf{Q}},\alpha)$$

eszerint az

Ez azt jelenti, hogy a hatáskeresztmetszet csak ott nem tűnik el, ahol a neutron energia- és impulzus-nyeresége egy elnyelt vagy gerjesztett fononéval egyezik meg:

$$\varepsilon = \pm \hbar \omega(\mathbf{q}, \alpha)$$

 $\mathbf{O} = \mathbf{q} + \mathbf{\tau}.$

Kiemeljük, hogy a második egyenlőség szerint **Q** nem feltétlenül egyenlő **q**-val, hanem reciprokrács vektornyival különbözhetik tőle. (A fonon energiáját ez nem érinti, mert az $\omega(\mathbf{q}, \alpha)$ függvény a reciprokrács vektorokban periodikus.)

Ezért nem igazi impulzus a fonon kváziimpulzusa.

A fonon diszperziós relációjának mérése ezután úgy történik, hogy adott **Q** mellett mérik a hatáskeresztmetszetet és a csúcsok a hozzátartozó $\hbar\omega(\mathbf{Q}, \alpha)$ ($\alpha = 1, 2, 3$) helyeken jelentkeznek. A kristály helyzetének ismeretében (ezt pl. diffrakcióval már előbb meghatározzák) az ekvienergikus felületeket a Brillouinzónában már be lehet jelölni.

Minthogy a Brillouin-zóna sugara általában 1 Å^{-1} körül van, a diszperziós összefüggés felvételéhez Q² értékét a (0, 1 Å^{-2}) tartományban kell tudnunk változtatni. (4.23) segítségével nem nehéz megmutatni, hogy ez termikus vagy hideg neutronokkal könnyen elvégezhető (egy fonon gerjesztésekor az energiaátadás 0 és 10^{-2} eV között változik). Ezzel szemben infravörös fény esetében hiába változtatjuk a szórás szögét Q mindig túl kicsi marad. Látható fényt használva a Brillouinzóna sugarának ezred-, infravörös fényt használva százezred részénél nem tudunk tovább jutni. A röntgensugaraknál fellépő nehézségekről már beszéltünk.

7. Neutronszórás molekulán

Az eddig felvetett szempontok alapján a molekulán történő szórásról csak néhány szót szólunk.

Láttuk, hogy a neutron szóráskísérletek fölénye más vizsgálati módszerek felett abban áll, hogy a lassú és hideg neutronokkal lefedhető Q tartomány éppen az, melyre az atomi dinamika kutatása szempontjából szükség van. Mivel mostanáig makroszkopikus targetekről volt szó, természetesen nem kellett törődnünk azzal, hogy milyen hatással van a szórási képre a targetnek, mint egésznek mozgása és visszalökődése. A helyzet megváltozik, ha ideális gáz molekuláin való szórást vizsgálunk. A részletes vizsgálat megmutatja, hogy a szórási képnek a molekula hőmozgása és visszalökődése következtében előálló torzulása növekvő $\frac{\hbar^2 Q^2}{2M}$ -el nő.

(Itt M a molekula tömege). Ezért, ha mikroszkopikus targetet (molekula) vizsgálunk, célszerű Q^2 -t minél kisebbnek választani. Ez a körülmény döntő fölényt biztosít az infravörös és Raman-spektroszkópiának a molekularezgések kutatásában. A neutronspektroszkópiai módszerek csak akkor kerülhetnek előtérbe, ha a vizsgált molekula elegendően nagy. A szabad molekula neutron hatáskeresztmetszete ily módon nem fundamentális, hanem reaktorfizikai szempontból jelentős.

A helyzet természetesen megváltozik, ha nem szabad, hanem pl. kristályban kötött molekulákon való szórásról van szó. Az ilyen molekulák szabad, illetve akadályozott forgása erősen befolyásolja a szórási képet. Ez módot nyújt a kristályban és folyadékban végbemenő forgás természetének vizsgálatára. Az utóbbi időben sokan végeztek ilyen vizsgálatokat [19], [20]. Az ezzel kapcsolatos elméleti kérdésekre jelen összefoglalásunkban nem térünk ki.

IRODALOM

[1] Kisdi D.; Magyar Fizikai Folyóirat ugyanezen száma.

[2] Kosály G., Solt G., KFKI Reports 64-3.

[3] Zemach A. T., Glauber R. I., Phys. Rev. 101, 118, 1956.

[4] L. Van Hove, Phys. Rev. 95, 249, 1954.

[5] Weiss G. H. Maradudin A. A., Journ. of Math. Phys. 3, 771, 1962.

[6] Leibfried G., Encyclopedia of Physics. 1955. Vol. 7 p. 104-325.

[7] Sjölander A., Ark. f. Phys. 14, 315, 1958.
[8] Sjölander A., Scattering of Slow Neutrons in Liquids — Report 1964.

[9] Rahman A., et al., Phys. Rev. 126, 986 1962.

[10] Nelkin M., Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids. 1961. IAEA, Vienna.

[11] Schoefield P., Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids. 1961. IAEA. Vienna.

[12] Chandrasekhar S., Rev. Mod. Phys. 15, 1, 1943.
[13] Hughes D. I. et al., Phys. Rev. 119, 872, 1960.

[14] Larsson K. E., Dahlborg U., Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, 1963. IAEA. Chalk River.

[15] Brockhouse B. N. et al., Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids. 1963. IAEA, Chalk River.

[16] Bata L., A folyadékszerkezet dinamikájának vizsgálata neutronokkal. KFKI Reports ---1963

[17] Egelstaff P. A. Schoefield P., Nucl. Sci. Eng. 12, 260, 1962.
[18] Sakamoto M. et. al., Phys. Soc. Japan Suppl. B II 17 370, 1962.

[19] Mikke K.: Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids 1963. IAEA. Chalk River.

[20] J. A. Janik et al., Report - BNL 7876 1964.

A SZILÁRD DIMETILANILIN FIZIKO-KÉMIAI TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA I.

A FeCl₃ gyökcsapdát tartalmazó alacsony hőmérsékleten besugárzott dimetilanilin lumineszcenciája

Irta: Kósa Somogyi István, Tompa Kálmán és Dézsi István

Összefoglalás

A 77°K hőfokon gamma sugárzással besugárzott vas /III/ kloridot tartalmazó N,N'-dimetilauilin /DMA/ felmelegitését fényemisszió kiséri. A kibocsátott fény intenzitás maximumai 77°, 100°, 150° és 220° K-nél vannak. Ezeken a hőmérsékleteken a besugárzott oldatban szerkezeti változások történnek. A tiszta DMA-ban NMR mérések a CH₃ csoport forgására mutatnak, ami 77°K körül indul meg. Egyéb szerkezeti változások NMR mérésekkel a tiszta anyagban nem mutathatók ki. A fény sugárkémiai hozama 10⁻⁶ - 10⁻⁵ foton/100 eV, értéke az időben exponenciálisan csökken. A spektrum 360-600 m_uu hullámhossztartományban helyezkedik el, maximuma 490 m_u-nál található.

A besugárzás folyamán keletkezett töltött részecskék 0,1 - 0,7 eV mélységü csapdákba fogódnak be. A fényemissziót részben a töltött részecskék rekombinációja eredményezi, részben az excitonok okozzák. A sugárkémiai folyamatban főként a DMA molekulák gerjesztődnek. A gerjesztés vándorlás után a FeCl3 molekulákon lokalizálódik s végül a FeCl3 emittál.

A FeCl₃ gyökcsapdát 2 mM-nál nagyobb koncentrációban tartalmazó dimetilanilin /a továbbiakban DMA/ 77-196°K hőmérsékléttartományban történő besugárzásakor a vas /III/ klorid szokatlanul magas kezdeti sugárkémiai hozammal G/-FeCl₃/ $_0$ = 10-25 redukálódik [1]. A DMA-ban, valamint más oldószerekben különböző hőmérsékleten kristályos fázisban végzett spektrofotometriás mérések eredményeinek analizise alapján [2] ugy látszik, hogy ezek a kezdeti hozamok az oldószertől az oldott anyaghoz irányuló energiaátadással értelmezhetők. Az energiát a kristályos anyagban mozgó excitonok szállítják.

A DMA lehütve polikristályos szerkezetet vesz fel, s igy a FeCl₃ redukciójának, a sugárzás hatására keletkezett képződmények reakciói hőmérsékletfüggésének és a besugárzás után kialakult energetikai viszonyok meghatározására az általunk korábban használt [1] abszorpciós spektrofotometriás technika nem alkalmas.

A fenti folyadékfázisban végzett spektrofotometriai méréseken alapuló vizsgálatok kiegészítésére célszerünek látszott a szilárd fázisban lejátszódó folyamatokról lehetőleg közvetlen adatokat nyerni.

Az alacsony hőmérsékleten besugárzott DMA mintákban a kémiai átalakulások sebességét a rácsszerkezet változásai jelentékenyen befolyásolhatják. Elsősorban a hőmérséklettől függő strukturális átalakulások és molekuláris mozgások, a minta hütése és besugárzása során keletkező rácshibahelyek hatása lehet jelentős, amelyek az alapállapothoz viszonyitva energiafelesleggel rendelkező részecskék, elektronok, ionok, gyökök és gerjesztett képződmények kémiai változást eredményező reakcióinak irányát és sebességét megváltoztathatják. A sebesség változását végsősoron a reagáló részecskék egymáshoz való elmozdulásának sebessége és a kémiai átalakulást eredményező találkozások gyakorisága szabja meg,és igy arányos lesz a rácshibahelyek, elektron és gyökcsapdák milyenségével és koncentrációjával.

A korábbi lumineszcenciás méréseink [3] folytatásaként jelen munkánk fő célkitüzése az volt, hogy a hőmérsékletnek a szerkezetre és ezáltal a különböző folyamatok jellegére kifejtett hatását, a besugárzás során kialakult molekuláris energetikai viszonyokat tanulmányozzuk. Különösen érdekeseknek látszottak azok a mérések, amelyek az energiaátadás lehetséges mechanizmusáról adhattak felvilágositást.

A felsorolt folyamatok vizsgálata az NMR, ESR, Mössbauer spektroszkópia és lumineszcencia mérésekkel megvalósitható. Ezen vizsgálataink eredményeit önálló munkák formájában közöljük. Jelen közlemény a lumineszcenciás és ESR mérések eredményeit tartalmazza.

Kisérleti rész

Az anyagok előállitását és tisztitását, a berendezéseket, mérőmiszereket és a mérést korábbi közleményünkben [3] már ismertettük, ezért itt csak az azóta bevezetett ujabb eljárásokat közöljük.

Igy pl. a lumineszcencia mérések egy részét aluminiumból készitett mintatartó edénnyel végeztük. Ez egy 5x20x180 mm méretü Al rud volt, egyik felületén a minta befogadására 0,5x15x30 mm-es bemélyedéssel. Az ilyen mintákat manipulációs kamrában nitrogén védőatmoszférában kész: tettük el, majd cseppfolyós nitrogén alatt szállitottuk és sugároztuk b. Az evakuált és a védőgázban készült minták fluoreszcenciás i lyamatai között eltérés nem mutatkozott.

A termolumineszcencia görbék felvételét vagy szakaszosan /legtöbbször 10,a maximumok közelében 5 fokos intervallumokban/ vagy folyamatosan különböző felfütési sebességekkel vettük fel. A minták hőmérsékletét ezen mérések alatt + 1.5° pontossággal szabályoztuk.

Az. ESR méréseket JES-3BX spektrométerrel végeztük Te₁₀₂ módusu 3 cm-es üreggel.

Az eredmények

Az emittált fénymennyiség változása az elnyelt dózissal és a kezdeti FeCl_a koncentrációval

A kisugárzott fénymennyiséggel arányos fényintenzitás-idő görbék határolta területeket az elnyelt dózis függvényében vizsgálva megállapitható, hogy a leadott fénymennyiség kezdetben lineárisan emelkedik az elnyelt dózissal. A besugárzás idejét növelve a lineáris összefüggés megszünik; bizonyos dózis elnyelése után a görbék határérték felé közelednek.

Az emittált fénymennyiség dózisfüggése szemléletesebb formába hozható, ha az egységnyi elnyelt dózis fényemisszióra forditódó hányadának logaritmusát ábrázoljuk az elnyelt dózis logaritmusának függvényében /1. ábra/. A különböző mérések az ábrán láthatóval azonos hajlásszögü egyenest adtak, a kibocsátott teljes fénymennyiség tekintetében azonban különböztek egymástól. Az 1. ábrán ezeket az egyeneseket fedésbe hoztuk



1. ábra

Az emittált fénymenynyiség változása a besugárzási idő függvényében azáltal, hogy a 10 perces besugárzáshoz tartozó fénymennyiség értéket minden mérésnél azonosnak tekintettük, vagyis erre az értékre normalizáltunk. A kis dózisoknál a sugárforrásunk konstrukciójából [4] adódó bizonytalanságok miatt az 1. ábra kezdeti szakasza jellegének meghatározására további mérések szükségesek.

Az azonos dózist elnyelt minták által emittált fénymennyiség véltozása a FeCl, kezdeti koncentrációjának függvényében a 2. ábrán látható.



2. ábra

Az emittált fénymennyiség változása a FeCl₃ kezdeti koncentrációjának függvényében 1 D = 15.6.10²⁰ eV1⁻⁻

1 $D = 15,6.10^{20} eV1^{-1}$ 2 $D = 7,8.10^{20} eV1^{-1}$ Az 5 és 10 percig besugárzott minták minimuma azonos koncentrációtartományban 2,2 - 2,810⁻⁴ M-nál yan.

A hőmérséklet hatása a lejátszódó folyamatokra

1/ A fényintenzitás - hőmérséklet görbéket mind szakaszos, mind folyamatos felfu si módszerrel felvettük. Az első esetben a mintát mindaddig egy adott hőmérsékleten tartottuk, ameddig fényemisszió történt. Utána a mintát cseppfolyós nitrogénbe helyeztük, a hőmérsékletet felemeltük és a mérést folytattuk. A két módszerrel egymástól némileg eltérő eredményeket kaptunk. Szakaszos

felfütéssel az egymáshoz közeli csucsok nem választhatók el egymástól, mivel az aktiválási energia elegendő ahhoz, hogy bizonyos kis sebességgel a magasabb hőmérséklethez tartozó folyamatok is lejátszódjanak. A szakaszos felfütéssel felvett görbén az aktiválási energiák átfedése miatt az intenzitás csucsok száma tehát várhatóan kevesebb lesz, mint a folyamatos felfütéssel nyert görbéken.

A folyamatos felfütésnél viszont az anyag rossz hővezetőképessége és vastagsága miatt a minták külső és belső rétegei között számottevő hőmérséklet különbség alakulhat ki, amely a nagyobb intenzitáscsucsok felhasadását okozhatja /3. ábra, 3 görbe/. Ezt a hibát kb. 1 mm vastagságu vékony minták alkalmazásával küszöböltük ki. Az ilyen mintákkal nyert felvételeinket tekintjük helyeseknek. Az előbbiek illusztrálására a 3. ábrán a különböző módszerekkel és rétegvastagságu mintákkal nyert termolumineszcenciás görbék láthatók.



3. ábra A fényintenzitás változása a minta hőmérsékletének függvénvében

- szakaszos felfütés 1
- 1 mm vastagságu minta 2°/min fütési sebesség 5 mm vastagságu minta 5,4°/min fütési sebesség 2
- 3

Részben ezen tényezőkkel magyarázható az is, hogy nagyobb felfütési sebességeknél az intenzitásmaximumok a magasabb hőmérsékletek felé tolódnak el.

A besugárzott DMA szakaszos módszerrel felvett termolumineszcenciás görbéjén két maximum van: az első 93, a második pedig 138⁰K hőmérséklet értéknél /3. ábra/. A görbe alatti területekből számolva a magasabb hőmérsékleten lejátszódó folyamat közben kb. háromszor több fény szabadul fel, mint az első csucsnál.

Folyamatos felfütéskor a radiotermolumineszcenciás görbéken négy csucs van, amelyek maximuma 77°, 100°, 150° és 240°K-nél található.

2/ A fényintenzitás kezdeti emelkedése /initial rise curves/ a hőmérséklet függvényében exponenciális görbével irható le. A 115 és 150°K hőmérsékleti maximummal rendelkező csucsok felfütésekor mért fényintenzitás értékeket a hőmérséklet reciprok értékének függvényében ábrázoló

görbék /4. ábra/ hajlásszögéből a folyamatok aktiválási energiája kiszámitható.





3/ A besugárzás folyamán keletkező gyökök eltünésének folyamatát a hőmérséklet függvényében ESR méréssel vizsgáltuk. A besugárzott DMA-ban a gyökhozam értéke rendkivül kicsi, igy az ESR méréseknél használt minták durván 3 nagyságrenddel nagyobb dózist kaptak, mint a termolumineszcenciás méréseknél használtak. Az igy nyert és elég gyenge jelet adó gyökök koncentrációja a 120-200°K közötti hőmérséklettartományban, tehát ahol a termolumineszcenciás folyamatok zöme lejátszódik, nem változott. A kapott ESR jel az 5. ábrán látható.



5. ábra

A besugárzott DMA-ban keletkező gyökök ESR spektruma

Az emittált fény spektrális összetétele

A 77°K-on ⁶⁰Co r -sugárzással besugárzott DMA-FeCl₃ rendszer felmelegitésekor kisugárzott fény spektrális eloszlása a 6. ábrán látható. A termolumineszcenciás görbék két maximumához tartozó fényt együtt vittük fel a monokromé orra,



¹2 DMA luminestencia spektruma
³ Hg lampa spektruma

6. ábra A FeCl₃-mat tartalmazó 77⁰K-nél besugárzott DMA lumineszcencia spektruma igy az ábra görbéje : z összesített spektrumot adja. Készülékünk felbontóképességének szemléltetésére a higanygőzlámpa e hullámhossztartományba eső szinképéről készült görbénket is bemutatjuk. A DMA + FeCl₃ rendszer lumineszcencia szinképe folytonos. A spektrumok magasabb energiákhoz tartozó leszálló oldalán található váll arra enged következtetni, hogy a spektrum két összetevőből áll.

Elég durva, tájékozódó méréseink szerint a 150°K-nél alacsonyabb hőmérsékleteken kisugárzott fény intenzitásmaximumának hullámhossza eltér az e hőmérséklet felett mért spektrumokéitől; a nagyobb hullámhosszak felé tolódik el.

Az emittált fény intenzitásának változása az időben

A ⁶⁰Co y -forrásban besugárzott és termikusan gerjesztett minták fényemissziójának intenzitása a maximum elérése után egy adott hőmérsékleten exponenciálisan csökken /7. ábra/. A termolumineszcenciás görbén





látható intenzitásmaximumok felezési ideje különbözik egymástól. Az alacsonyabb hőmérsékletü 150⁰K alatti fényemisszió felezési ideje 8 sec körül van, a másik csucsé pedig méréseink szerint 24-38 sec között változik. Ezeket a méréseket 5 mm vastag mintákkal végeztük. Ez a körülmény a felezési értékek pontosságát befolyásolhatta.

Az UV besugárzással gerjesztett minták fényemissziójának lecsengési görbéi is exponenciális lefutásuak, azonban felezési idejük jóval kisebb, mint termikus gerjesztés esetén /8. ábra/. A



8. ábra

A fényintenzitás csökkenése az időben 77°K-on UV besugárzás után /két különböző mintával végzett mérések eredményei/

Az emittált fény kvantumhozama

görbék három különböző szakaszra bolthatók, amelyek felezési ideje megfelel lőképpen $t_{1|2}^1 = 1,8$ sec, $t_{1/2}^2 = 2,6$ sec és $t_{1/2}^3 = 3,7$ sec.

Gerjesztés különböző frekvenciáju sugárzással

A 77[°]K hőmérsékleten besugárzott mintákat cseppfolyós nitrogénbe helyezve a fluoreszcencia $\lambda = 3,7\mu$ hullámhosszuságu IR sugárzás hatására kezd láthatóvá válni, és ez a fénykibocsátás a sugárzás hullámhosszát folyamatosan csökkentve mind erősebben jelent kezik. 3 eV-nak megfelelő energiáju sugárzás hatására indul meg az igen intenziv zöld szinü fluoreszcencia fény kibocsátása, s ettől kezdve a fotogerjesztés és a γ -sugárzás folyamán elnyelt energia egy részének fény alakjában való kisugárzása egyidejülég történik.

Az elnyelt sugárzási energia fényemisszióra jutó részének meghatározására a mérőberendezést standard fényforrással bekalibráltuk, és a minták által leadott teljes fénymennyiséget a minta egységnyi térfogatára vonatkoztattuk. A mérőberendezés összetettségét tükröző korrekciós tényezők miatt a számitások csak nagyságrendileg tekinthetők helyesnek. Számitásaink szerint az emittált fotonok sugárkémiai hozama $10^{-6} - 10^{-5}$ foton/100 eV, amely a szilárd fázisu átlagos gyökhozam G/R/ \approx 0,1 értékénél nagyságrendekkel kisebb.

Egyéb megfigyelések

Az előzőkben felsorolt mérési adatokat célszerü a következőkkel kiegésziteni:

1/ A FeCl₃ gyökcsapdát nem tartalmazó alacsony hőmérsékleten besugárzott DMA felmelegitésekor nem fluoreszkál. 2/ Az evakuált kvarc edény falára szublimált és alacsony hőmérsékleten besugárzott FeCl₃ sem felmelegitésre, sem Hg lámpa fényével gerjesztve nem fluoreszkál.

Az eredmények tárgyalása

A fluoreszcencia létrejöttéhez a DMA és a FeCl₃ együttes jelenléte szükséges, mivel a két komponens külön-külön a besugárzás után nem fluoreszkál. E két anyag kölcsönhatása a Mössbauer-effektus mérések tanusága szerint olyan komplexet eredményez, amelyben a dimetilanilin molekulák meghatározott módon veszik körül a Fe atomot. Az igy létrejött komplex első elnyelési sávja 3 eV-nál kezdődik, a maximális elnyelésnek megfelelő energia pedig 3,5 eV.

Az alacsony hőmérsékleten végzett γ -besugárzás hatására a rendszerben energia tárolódik, A tárolt energia főként olyan részecskékhez van kötve, amelyek a besugárzás hőmérsékletén csapdákban foglalnak helyet. A csapda mélységének megfelelő aktiválási energia közlése után a részecskék felszabadulnak, majd reakcióba lépnek, miközben feles energiájukat, vagy annak egy részét fénykisugárzás formájában leadják. Esetünkben az energiafelesleggel rendelkező részecskék a FeCl₃ molekulákkal reagálva emittálnak fényt, mivel a tiszta DMA-ban fénykibocsátás nem észlelhető.

A csapdák mélységének jellemzésére több módszer alkalmazható. A fluoreszcencia termikus gerjesztésekor kapott fényintenzitás-hőmérséklet görbékre az Urbach formulát $\mathcal{E}_i = \frac{T_i^{\star}}{500}$ alkalmazva [5] a következőt kapjuk:

 $\mathcal{E}_{,} = 0,16$ $\mathcal{E}_{2} = 0,20$ $\mathcal{E}_{3} = 0,30$ $\mathcal{E}_{4} = 0,44$

ahol &; az '-edik intenzitásmaximumnak megfelelő csapda mélysége eV-ban kifejezve.

7^x az *i*-edik intenzitás maximumnak megfelelő hőmérséklet.

A csapdák mélysége a fényintenzitás kezdeti növekedését a hőmérséklet függvényében ábrázoló görbék hajlásszögéből is meghatározható. Méréseink szerint /4. ábra/ az aktiválási energia értéke 0,5 - 0,7 eV között ingadozik, és az első fluores zenciás maximumra vonatkozó értékek határozottan kisebbek, mint a másodikéi.

Az $\mathcal{E} = h_{\nu}$ képlet használatával IR és UV besugárzásaink alapján arra az eredményre jutunk, hogy a fluoreszcencia gerjesztése $\mathcal{E} \approx 0.3$

eV-nál indul meg,és ettől kezdve 3,6 eV-ig a közbeeső energiáju sugárzásokkal gerjeszthető. 3,6 eV felett a fluoreszcencia gerjesztése előzetes ⁶⁰Co γ -besugárzás nélkül is megindul. A ~ 3 eV gerjesztési energiának megfelelő hőmérséklet érték az Urbach formula szerint a DMA forráspontja felett van, igy tehát fel kell tételeznünk azt, hogy a csapda mélységénél nagyobb energiáju fotonokkal történő gerjesztésnél az energia egy része a rendszer felmelegitésére forditódik, vagy, hogy a termikus gerjesztés koncepciói befagyasztott organikus anyagokra nem alkalmazhatók.

Az energiát tároló és később leadó részecskék a sugárzás hatására létrejött szabad elektronok, ionok és szabad gyökök lehetnek. Az energia felszabadulás az elektronok és negativ ionok esetében a pozitiv lyukkal való rekombinációkor történhet. A szabad gyökök mind a pozitiv, mind a negativ töltésű részecskékkel szemben affinitást mutatnak [6], s is egyrészt csapdaként szerepelhetnek, másrészt egymás közötti és a töltésekkel való rekombinációjuk fénykibocsátással járhat.

Az elektronok létrejötte a fénykibocsátás hozamát biztosító koncentrációban esetünkben, amikor a sugárzás által közvetlenül gerjeszthető FeCl. molekulák száma az emittált fénykvantumok számának durván tizszerese^{*/,} két mechanizmus szerint is elképzelhető. Az egyik szerint az elektronok a DMA molekulákról szakadnak le, majd migrációval a FeCl₃ és DMA alkotta komplexek közelébe kerülnek, de elképzelhető az is, hogy az elektronok a FeCl₃-ról szakadnak le és a molekula közelében lévő csapdákba helyezkednek el. Mivel a fotolumineszcencia felezési ideje lényegesen kisebb, mint a gamma besugárzott minták termikus gerjesztésénél megfigyelt fényemisszióé, valószinünek látszik az a feltevés, hogy a gamma besugárzás hatására az elektronok főként a DMA molekulákból szakadnak le, és a FeCl₃ lumineszcencia centrumoktól elég nagy távolságokra helyezkednek el.

Az NMR mérések szerint /L. II. közl./ a vizsgált hőmérséklettartományban /77-270°K/ szerkezeti átalakulások nem történnek, tehát a 77°K-nél meglévő szerkezet és molekuláris mozgások maradnak meg a magasabb hőmérsékleteken is. A mérésekből ugy tünik, hogy a CH₃ csoport forgása éppen a 77°K körüli, de annál alacsonyabb hőmérsékleten indul meg. Igy tehát a termolumineszcenciás görbék 77°K-nál megfigyelt csucsának létrehozásában feltehetőleg olyan részecskék vesznek részt, amelyek korábban a CH₃ csoporthoz voltak kötve. Megfigyeléseink szerint a görbén

*/ A FeCl₃ elektronhányada a 10^{-4} M FeCl₃ tartalmu oldatban $\gamma = 2.10^{-4}$.

191

látható első csucs csak akkor mutatható ki, ha a lumineszcencia mérest közvetlen a gamma besugárzás után végezzük. Ebből arra következtetünk, hogy az első lumineszcenciás csucsot a molekulák köztes tereiben szabadon mozgó, korábban a CH₃ csoportokon befogott elektronoknak pozitiv lyukakkal való rekombinációja okozza. Ez a folyamat a besugárzás hőmérsékletén /77°K/ észrevehető sebességgel játszódik le. A fénykibocsátási folyamat lecsengését az elektronok vándorlásának sebessége határozza meg. Mindenesetre ez a folyamat 116°K alatt befejeződik, ugyhogy véleményünk szerint a 116°K hőmérsékletü mintában szabad elektronok már nem lehetnek. Ezek a szabad elektronok nemcsak a molekula ionizációja révén jöhetnek ló-re, hanem a besugárzás hatására keletkezett excitonok rácshiba helyeken történő disszociációja eredményeként is.

ionok és pozitiv lyukak, valamint a szabad gyökök rekombinációival kapcsolatosak. Mivel fénykibocsátás csak a FeCl₃ jelenlétében történik, fel kell tételeznünk, hogy a pozitiv lyukak a DMA kristályrácsán irányitottan vándorolva végülis a FeCl₃ molekulákon lokalizálódnak, s igy a reakció egyik partnere mindig a FeCl₃-ból keletkező elektronaffinitással rendelkező képződmény.

A gyökkoncentráció változatlanságát dokumentáló ESR méréseinkből feltehétően az következik, hogy a kis dózisok elnyelésekor keletkező gyökök nem azonosak az általunk kimutatott gyökökkel, és igy reakcióik is egészen másképpen játszódhatnak le. A lumineszcenciás folyamatban résztvevő gyökök koncentrációja mindenesetre a kimutathatósági határ alatt van. Feltételezésünk szerint a legmagasabb hőmérsékletnél észlelhető fényintenzitás maximumot a szabad gyökök rekombinációja okozza.

Méréseinkből a sugárkémiai folyamat kezdeti szakaszáról levonható következtetések a mért magas G/-FeCl₃/ értékek helyességét megerősiteni látszanak. A Mössbauer-effektus mérések szerint a [FeCl₃] > 10^{-2} M koncentrációju és a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletére hütött DMA oldatokban jól kimutatható koncentrációban Fe²⁺ ionok is vannak. Ezek az ionok valószinüleg a DMA-val való kölcsönhatás során keletkeznek a kezdeti FeCl₃ tartalomnak megfelelő egyensulyi koncentrációban. Kisebb FeCl₃ tartalomnál az oldat lehütésekor Fe²⁺ nem képződik kimutatható mennyiségben, könnyen lehetséges azonban, hogy ezt az átalakulási folyamatot a sugárzás meggyorsitja. Az egyensulyi koncentráció elérése után a sugárzás ezen katalitikus hatása megszünik, és a FeCl₃ további redukciója már sokkal kisebb hozammal és más reakciómechanizmus szerint történik. Egy ilyen mechanizmus feltételezésével a folyamat kezdeti szakaszán a sugárzás szolgáltatta akt válási energia értéke elvileg tetszőlegesen kicsi lehet, és igy az excitonos mechanizmusnál [2] energetikai okokból fellépő, a G/-FeCl₃/_o lehetséges maximális értékét korlátozó körülmények figyelmen kivül hagyhatók.

A DMA-FeCl₃ rendszer sugárkémiai folyamata kezdeti szakaszán mért nagyobb hozamok lehetőségét erősiti az a tény is, hogy az egységnyi elnyelt dózis fényemisszióra forditódó része legnagyobb a besugárzás kezdetén. Mivel a fénykibocsátás mindenképpen a FeCl₃ molekula bevonásával történik, ez egyuttal a FeCl₃ nagyobb hozamu redukcióját is jelentheti. Az egységnyi elnyelt dózis fényemisszióra forditódó hányadának változása, amint az az 1. ábrából látható

$Q = aD^{-b}$

kifejezéssel irható le, ahol Q az egységnyi dózis hatására emittált fénymennyiség, D az elnyelt dózis, a és b pedig állandók. Az egyenletben szereplő konstansok meghatározásához a fényemisszió kvantumhozamának pontos ismerete szükséges.

Az azonos elnyelt dózisból fényemisszióra jutó hányad változása a kezdeti FeCl₃ koncentráció függvényében /2. ábra/ arra mutat, hogy egy bizonyos koncentráció felett a vasklorid tartalom növelésével ez a hányad is nő. A görbén látható határozott minimum értelmezésére további mérések szükségesek.

Egy adott mintát egymásután többször besugározva kimutatható, hogy az egységnyi dózisra emittált fénymennyiség csökkenése nincs kapcsolatban a FeCl₃ koncentrációjának változásával. A jelenség a gerjesztett részecskék befogására alkalmas csapdák fokozatos telitődésével vagy olyan csapdák feldusulásával magyarázható, amelyekből az alapállapotba való átmenetek fényemisszió nélkül történnek. Bármely folyamat játszódjék is le, az egyensulyi állapot viszonylag kis dózisok hatására /D < 0,1 Mrad/ beáll.

A G/foton/ hozamot a gyökhozammal és G/-FeCl₃/ értékével összehasonlitva látható, hogy fényemisszlóra a sugárzási energiának csak jelentéktelen hányada forditódik. A védőhatás és a besugárzott anyagok sugárstabilitásának megnövelése szempontjából ezekből a mérésekből világosan kitünik, hogy a gerjesztést fényemisszló utján leadó adalékoknál effektivebbnek látszanak az olyan molekulák, amelyek a feles energiát nem foton kibocsátással, hanem sugárzás nélküli folyamatban vibrácios és rotációs energia formájában tárolják és adják le a közegnek. Bár a kvantumhozam alapján a lumineszcenciás foljamatot kisérő esetleges kémiai átalakulások aligha befolyásolhatják a kezdeti sugárkémiai hozamok értékét, mégis hasznosnak találtuk az elképzelhető kémiai folyamatok felvázolását.

A besugárzás hőmérsékletén szabadon mozgó vagy a magasabb hőmérsékleten a csapdákból termikus gerjesztéssel kiemelt elektronokkal a következő reakciókat tartjuk lehetségeseknek:

e + FeC1₃ ---- FeC1₂ + C1⁻ /1/

 $DMAC1^*$ ---- DMAC1 + hy /3/

A másik lehetséges mechanizmus szerint a sugárzás hatására gerjesztett állapotba kerülő DMA^{*} adja át energiáját a FeC1₃-nak, amely a feles energia egy részét emittálja.

$$DMA \longrightarrow DMA^{+} + e, \quad DMA^{+} + e \longrightarrow DMA^{*} \qquad /4/$$

$$DMA_{g}^{*} + FeC1_{3} \longrightarrow FeC1_{2}^{*} + C1 \qquad /5/$$

$$FeC1_{2}^{*} \longrightarrow FeC1_{2} + h\nu \qquad /6/$$

A negativ ionok pozitiv lyukakkal történő rekombinációjára csak a molekularács bizonyos fellazulása után kerülhet sor. Az első ilyen mozgás a CH_3 csoportok forgása lehet. Az ionok reakcióit az /1/-/3/ folyamatok irják le, ha az elektront a megfelelő negativ ionnal helyettesitjük. Az elektron-akceptor lehet szabad gyök is, ekkor a reakció a következőképpen alakul:

 $R_1^+ + R_2^- - R_3 + h_{\nu}$ /7/

Irodalom

 Dainton, F.S., Kosa-Somogyi, I. and Salmon, G.A.: Trans. Faraday Soc. <u>61</u>, 871 /1965/
 Collinson, E., Conlay, J.J. and Dainton, F.S.: Disc. Faraday Soc.

2] Collinson, E., Conlay, J.J. and Dainton, F.S.: Disc. Faraday Soc. <u>36</u>, 153 /1963/ [3] Kósa Somogyi I. és Vizesy M.: KFKI Közl. 12, 287 /1964/

[4] Vályi Nagy, J.: Large Radiation Sources in Industry, IAEA, Vienna 1960, pagé 121.

[5] Д. Кюри, Люминесценция кристаллов, Изд. Иностр. лит. Москва 1961, стр. 145

[6] В.Л. Тальрозе, Известия АН СССР. Отд. Хим. Наук 369 (1959)

Érkezett: 1966. aug. 1. KFKI Közl. 14.évf. 6.szám, 1966

Szemipermanens, induktív csatolású adattár alkalmazása tranzisztoros logikai rendszerekhez

PELLIONISZ PÉTER Központi Fizikai Kutató Intézet

Dk.: 621.395.341.71: 146:621. 382.3

Permenens adattáraknak az alábbiakban azokat a tárolókat nevezzük, melyek az egyszer (többnyire mechanikus módon) beírt információt tetszőleges számú kiolvasás után is megtartják és a beírt információ törlésére, illetve újakkal való cseréjére nincs lehetőség. A szemipermanens adattárak fentiektől abban különböznek, hogy ezeknél lehetséges az információ törlése és új információ beírása, de csak a kiolvasási időnél nagyságrendekkel hosszabb idő alatt. Szemipermanens tárolók felhasználására elsősorban ott mutatkozik igény, ahol egy műveletsorozat egyes műveletelemeit hosszú időre - de nem véglegesen - változatlan információ határozza meg (pl. szerszámgépek programvezérlése, gyakran végrehajtandó, ill. hosszú ideig tartó, összetett mérések automatizálása stb.)

A szemipermanens adattárak csoportjához tartozik a Központi Fizikai Kutató Intézetben kifejlesztett, STAR elnevezésű tároló típus [1], [2]. A következőkben ennek tranzisztoros logikai rendszerekhez való alkalmazhatóságával foglalkozunk.

1. A STAR működése

A STAR induktív csatolású, szószervezésű adattár. A szavakat és a hozzájuk tartozó biteket egymásra merőlegesen elhelyezkedő vezetékhurkok képviselik, a szó- illetve bithurkokból álló mátrix metszéspontjaiba ferritrudacskák helyehetők (1. ábra).

Egy-egy szó információtartalmát a szóhurok mentén fekvő lyukakba helyezett ferritrudacskák, illetve ezek hiánya határozzák meg. A tárolandó információtartalom *beírása* tehát a ferritrudacskák megfelelő kombinációjának behelyezésével történik. A kiolvasás ezek után úgy megy végbe, hogy a kiolvasni kívánt szóhoz tartozó hurokba áramugrást táplálunk (olvasóimpulzus), melynek hatására a bithurkok kimenetein a szó információtartalmának megfelelő impulzuskombináció jelenik meg. Abban a pontban ugyanis, ahová ferritet helyeztink, az induktív csatolási tényező értéke nagy, s így felhasználható feszültség indukálódik, míg a



1. ábra. A STAR elvi felépítése



2. ábra. 30×20 tárolási kapacitásu STAR adattároló

ferrittel ki nem jelölt bithurokra a csatolási tényező közel zérus, és az indukálódott feszültség az előbbihez képest elhanyagolható. A bithurkok kimenetein megjelenő impulzusok megfelelő erősítés és formálás után felhasználhatók.

Tárolási kapacitásra, szóhosszúságra, méretre. gyakorlati kivitelre nézve sokféle típus készíthető a fenti elv alapján. A 2. ábra egy, a rack-rendszerbe illeszkedő, 30×20-as tárolási kapacitású STAR adattárolót mutat be. Az ilven nagy raszter-osztással készített tároló elsősorban ott hasznosítható célszerűen, ahol a robusztus kivitel, a könnyű manuális információcsere, a gyors áttekinthetőség a fő követelmények. Nagyobb kapa-citású tárolók céljára alkalmas típus az ún. MINISTAR, mely - a 2. ábrán láthatóhoz hasonló kivitelben is - kisebb raszter- és ferritméretei folytán csaknem háromszorosára növeli a tárolásikapacitás/felület viszonyt. (Ha a gyors áttekinthetőség igényéről lemondunk, és a síkbeli elrendezésről térbelire térünk át, könnyen megvalósíthatók igen nagy kapacitású tárolók is.)

A vezetőrendszer mindkét típusnál speciálisan kialakított nyomtatott huzalozással készült, az előbbi, 12,5, az utóbbi 7,5 mm-es raszterrel, a ferritek méretei pedig Ø $5,5 \times 25$, illetve Ø $2,5 \times 20$. A következőkben a STAR, illetve MINISTAR megjelölések — ha csak nem általánosságban beszélünk a tárolóról — a fenti két típusra vonatkoznak.

2. A STAR üzemi paraméterei

Mint láttuk, a STAR lényegében elemi transzformátorcellákból felépített mátrix; alapvető viselkedését tehát az elemi cella tulajdonságai szabják meg. Az elemi cella jellemző adata a



3. ábra. A STAR huzalozási rendszere

primer-szekunder "menet" közötti kölcsönös induktivitás, melynek értéke $\mu = 1100$ -as ferritrudacska esetén a STAR-nál M = 40nH, a MINISTAR-nál M = 20nH. (Vasnélküli esetben a kölcsönös induktivitás elhanyagolható.)

Ha a tárolót, mint nagyszámú transzformátorcellából felépített rendszert tekintjük, meg kell vizsgálnunk a mátrix huzalozási szisztémáját [1], [2]. A mátrix huzalvezetési rendszerét mutatja a 3. ábra, ahol a fluxusirányokat is berajzeltuk; ezekből a szomszédos cellák egymásrahatásának értelme jól kiolvasható. Itt jegyezzük meg, hogy a keresztezési ponttól távolabb eső cellák hatása ilven értelemben elhanyagolható.

Az ábra alapján megállapíthatjuk, hogy a szóés bithurok közötti teljes csatolást (tényleges kölcsönös induktivitást) elegendő három jellegzetes esetre vizsgálnunk (a 4. táblázatban az üres karikák a ferrit nélküli, a feketítettek a ferrittel ellátott lyukakat reprezentálják).

Mint látható, a 4. táblázat azzal az esettel is foglalkozik, ha a szó- és a bithurok között a csatolás éppen nem kívánatos (az illető sor nincs ferritrudacskával kijelölve). Az a tény, hogy a kölcsönös induktivitás értéke ebben az esetben nem elhanyagolhatóan kicsiny, a ferritrudacskák kijelölt állapotával magyarázható, s azt eredményezi, hogy a szóhurokba adott áramugrás hatására a ferrittel ki nem jelölt bithurokban is indukálódik feszültség. A geometriai méretek nagymértékű csökkentésének éppen ez a tény szab határt, ugyanis a rasztert csökkentve a ferritrudacskák vastagsága czzel arányosan nem csökkenthető, s így a szórt induktivitások aránya az elemi cella "belső" induktivitásához képest egyre nő, s az áthallás mértéke fokozódik. Az áthallás csökkentése többféle ismert úton is elérhető, például a raszter közeibe elhelyezett, mágneses söntöket képviselő

		Erosito hatás	Gyengitő hatás	Athallas
M [nH]	STAR	.55	35	1 5
	MINISTAR	25 3	15	2
	6111111			[24 - 4]

 ábra. A szó- és bithurok közötti kölcsönös induktivitás a ferrit-elrendezés függvényében

Pellionisz P.: Szemipermanens, induktív csatolású adattár

ferritrudacskák alkalmazásával. (Ezt a megoldást használja pl. a VEIKI a FÉTIS elnevezésű logikai rendszeréhez alkalmazott STAR-típusú tárolóhoz.)

Vizsgáljuk meg ezek után a tároló tranzisztoros logikai rendszerekhez való alkalmazhatóságát. A bithurkokban keletkező feszültség, ha az előjeltől eltekintünk :

$$U_B = N \cdot \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t},$$

ahol N =a szekunder menetek (egy-egy csatolási cellát körülvevő bithurkok) száma, és

Tekintétbe véve a $\Phi = MI_s$ összefüggést, ahol $I_s =$ a primer menetben (szóhurokban) folyó áram, írható :

$$U_B = NM \frac{\mathrm{d}I_s}{\mathrm{d}t}.$$

Alkalmazva a $\frac{\mathrm{d}I_s}{\mathrm{d}t} \approx \frac{I_s}{\tau}$ közelítést, melyben

 τ az áramimpulzus felfutási ideje, és figyelembe véve azt a tényt, hogy illesztett esetben az indukálódott feszültségnek csak a fele fog a bithurokhoz csatlakozó erősítő bemenetén rendelkezésünkre állni, az erősítő bemenetére jutó feszültségre nézve írható :

$$U = \frac{NM}{2} \cdot \frac{I_s}{\tau}$$
, illetve $\frac{I_s}{\tau} = \frac{2U}{NM}$.

 I_s/τ szükséges értékének becsléséhez vegyük az erősítő érzékenységét U = 10 mV-ra, tárolórendszerünket pedig N = 2 szekunder menettel építsük fel. (Megjegyezzük, hogy N nagymértékű növelésének a rohamosan növekvő szórt kapacitás és csökkenő csatolás szab határt.) Ezeknek az értékeknek a behelvettesítésével az adódik, hogy a kiolvasó impulzus fel-, vagy lefutási meredeksége ≥ 250 mA/µsec legyen. Ha az áramerősség értékét rögzítjük, a maximális kiolvasási frekvencia – a ferrit tulaidonságainak ismeretében - megállapítható. Tekintettel arra, hogy korszerű kapcsolótranzisztorok nagy áramokat is igen rövid kapcsolási idővel produkálnak (pl. a 2 SA 78 Toshiba tranzisztor 400 mA-t 85 nsec kapcsolási idővel) a STAR - megfelelő elektronika hozzárendelésével - ott is felhasználható, ahol a gyors kiolvasás elsődleges követelmény.

3. Szelekciós és impulzusadó megoldások

A STAR, mint már említettük, szószervezésű adattár, a tárolt információtartalomhoz szavanként, tetszésszerinti sorrendben lehet hozzájutni. A kiolvasás első fázisa tehát a megfelelő szó kapurendszer segítségével történő kiválasztása (szelekció), míg az illető szóhoz tartozó információt a logikai egységből érkező impulzus, a "kiolvasó parancs" által keltett kiolvasó impulzus révén nyerjük.

A kiolvasó impulzus áramerősségét az előző pontban leírtak alapján rögzítve, a fel- (vagy le-) futási idő maximális értékéhez jutunk. Ha a fel-



5. ábra. Szelekciós és impulzusadó kör gyors logikai rendszerhez (B-szelekciós bemenetek, K_{g} -szelekciós kapuk, K_{k} -kiolansó kapuk, T-kapcsolátranzisztorok, Lm -lámpagnutjó cróstick, L. -jeizőlámpák)

használt logikai alapáramkör-készlet legalább ilyen gyors működésű, a szavankénti kapcsoló-tranzisztorokat közvetlenül a "kiolvasó parancs" jellel működtethetjük. Gyakori követelmény, hogy a kiválasztott szó sorszáma és a kiolvasott információ vizuálisan is ellenőrizhető legyen. Ez az igény pl. a szóoszlopok és bitsorok mentén elhelyezett jelzőizzók alkalmazásával teljesíthető (a 2. ábrán a tároló alján, illetve bal oldalt elhelyezkető lámpasor). Az 5. ábra a fent leírtak alapján felépített kapcsolást mutat, melyben a kiválasztott szót Jámpával jelezzük.

Ha a STAR-t lassú logikai rendszerben kívánjuk alkalmazni, az ábrán közölt megoldás nem használható. Ilyen esetben például kapuzott blocking-oszcillátorral, vagy egyéb, meredek felfutású jelet szolgáltató impulzusadó áramkörrel állítjuk elő a kiolvasó-parancsot, mely a lassú rendszeren való áthaladás nélkül közvetlenül a tápfeszültséget kapuzó tranzisztort nyitja. A szelekciót a szelekciós kapuk után elhelvezett, relé-logikába kapcsolt





tranzisztorok biztosítják. A 6. *ábrán* látható áramkör előnyeihez tartozik többek között, hogy nem igényel külön tranzisztorokat a lámpák meghajtásához, és rövid kapcsolási idejű tranzisztorból is, a szavankénti egy helyett, az egész tárolóhoz mindössze egyetlen darab szükséges.

Fentieken kívül természetesen más kiolvasó megoldások is megvalósíthatók. Az 5. *ábrán* láthatóhoz hasonló szelekciós kör után a szavankénti kapcsolótranzisztorok helyett például igen jó felfutási idejű jelet előállító kapuzott blockingoszcillátorok is alkalmazhatók.

Szélsőségesen nagy gyorsasági követelményeknél a 6. ábra tápfeszültséget kapuzó tranzisztora helyett higanynedvesítéses relé is felhasználható, mely néhány nsec-os idővel igen nagy áramokat képes kapcsolni.

4. Kimenő oldali impulzuserősítés

A 2. pontban említett adatok szerint felépített tárolónál a bithurkokból mintegy 10 mV amplitúdójú, kb. $0,1\pm3$ µsec időtartamú impulzusokat nyerhetünk. Az impulzuserősítők feladata ezeknek a kis amplitúdójú és általában túlságosan keskeny impulzusoknak az adott logikai rendszerben alkalmazott "igen"-szintekre való erősítésre és formálása (általában szélesítése).

Mielőtt ezekkel az erősítőkkel foglalkoznánk, meg kell vizsgálnunk a bithurkokat, mint feszültségforrásokat, mert bár a 2. pontban számítást végeztünk az indukált feszültség értékére nézve. hátramaradt a hurok impedanciájának kérdése. Ez az adat azonban nem annyira a STAR-ra, mint inkább a tárolt információtartalomra jellemző, ugvanis egy-egy hurok impedanciája erősen függ a behelvezett ferritrudacskák számától (sőt a kölcsönös induktivitások folytán kismértékben a ferritek elhelvezésétől is). Megemlítjük, mint szélső értékeket, hogy a STAR-nál egy ferrit esetén $Z_0 \approx 0.6$ Ohm, harmine esetén $Z_0 \approx 25$ Ohm. Az erősítő bemenetének a hurokhoz való illesztése végett célszerű tehát impulzustranszformátor használata. Mivel a felerősítendő jel az első fokozatban egy lezárt tranzisztort vezérel nyitásba, az erősítő közepes bemeneti ellenállását kb. 800-1000 Ohm-ra becsülhetjük. Az impulzus-transzformátor optimális áttétele az ezen adatokból kiinduló kísérletek alapján kb. 1:40.

Az impulzustranszformátorral kapcsolatban szeretnénk rámutatni arra a tényre, hogy a vas telítési igénybevétele még kis méretek és $N_{pr} = 1$ primer menetszám választása esetén is csekély.

Az indukált feszültségre nézve ugyanis felírható a következő összefüggés :

$$U = N_{pr} \cdot \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t} = N_{pr} \cdot A_{ras} \cdot \frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t},$$

abol $A_{ras} =$ a vaskeresztmetszet,

B = a mágneses indukció. Fentiek alapján írható :

$$\int U \mathrm{d}t = N_{pr} \cdot A_{ras} \int \mathrm{d}B.$$





Ha a feszültséget idealizálva $U = U_B$ amplitúdójú, $t = \tau$ szélességű impulzusnak vesszük, és az egyenletet *B*-re rendezzük :

$$B = \frac{U_{.B} \cdot \tau}{N_{m} \cdot A_{m}}$$

 Felvéve a következő adatokat $N_{pr} = 1$, $U_B = 10$ mV,

$$\tau = 2 \ \mu \mathrm{sec},$$

a S&H 54Tl 200 T 26-os fazék-

vasmagra..... $A_{vas} \approx 0.2 \text{ cm}^2$, B-re 10⁻³-Tesla-t kapunk. Az impulzus-transzformátor méretezése ilyen szempontból tehát nem kritikus.

A bithurkokra kapcsolódó impulzuserősítőkkel szemben kívánatos az üzembiztosság, egyszerűség, olcsóság, miyel a tároló bitenként egy-egy erősítőt igényel.

A 7. ábra a KFKI-ban használt, a STAR-t az EMG EDS 1000 logikai rendszerrel összekötő erősítő kapcsolását mutatja.

Az erősítő beállítása olyan, hogy az áthallás révén a bemenetre jutó zavarimpulzusok a kimeneten jelet nem adnak, a hasznos jelet viszont az EMG EDS 1000 rendszer —3 V-os igen szintjére erősítik és ≥ 5 µsec hosszúságúra nyújtják.

A zavarérzéketlenség és a jelnyújtó hatás az erősítő integráló karakterisztikájából adódik. Szükség esetén az erősítés pozitív visszacsatolás alkalmazásával növelhető.

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetét fejezi ki Szlávik Ferencnek, Pálmai Imrének, Szigeti Bélának, Kozmann Györgynek, akiknek ötleteiből és munkájából a STAR konstrukciója és annak első rendszertechnikai alkalmazása megszületett.

Beérkezett: 1965. II. 5.

IRODALOM

 Baránszky-Szlávik-Pálmai: Induktív csatolásos digitális információtároló. (Szabadalmi bejelentés: MA-1267.)

Pellionisz P.: Szemipermanens, induktív csatolású adattár

[2] F. Szlávik-I. Pálmai: A Novel System for Complete Automation of Multiphase Measurements. (ACTA IMEKO Stockholm, 1964.)

Pellionisz P.: Szemipermanens, induktív csatolású adattár alkalmazása tranzisztoros logikai rendszerekhez

A szemipermanens adattárak közé tartozik a KözpontiFizikai Kutató Intézetben kifejlesztett, STAR elnevezésű induktív csatolású tároló. A cikk ismerteti a STAR működési elvét, foglalkozik a konkrét kivítel lehetőségeivel, részletesen tárgyalja a tárolórendszer lényeges jellemzőit. Részletesen foglalkozik a tároló tranzisztoros logikai rendszerekhez való alkulmazhatóságával, megvizsgúlja a kiszolgáló elektronika számára támasztott igényeket és néhúny jellegzetes felhasználási esetre árumköri megoldásokat közöl.

Пеллионис П.: ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУПЕРМАНЕНТ-НОГО ЗАПОМИНАЮЩЕГО УСТРОЙСТВА С ИНДУКТИВНОЙ СВЯЗЬЮ К ТРАНЗИСТОР-НЫМ ЛОГИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ.

Запоминающее устройство с индуктивной связью; типа STAR, разработанное Центральном Институте Физических Исследований является полуперманеитном запоминающим устройством. В статье исложен принцип работы запоминающего устройства типа STAR, изложена практическая возможность осуществления и подробно описываются характерные данные запоминающего устройства. Подробно излагаются практические возможности применения описанного замоминающего устройства в транзисторных логических системах, рассмотрены требования, предявляемые к обслуживающей электронике, и некоторые схемные решения практического применения.

Pellionisz, P.: Die Anwendung von halbpermanenten Speichern mit induktiver Kopplung, bei tansistorisierten logistischen Systemen

Der Speicher mit induktiver Kopplung STAR, welcher im Zentral-Forschungsinstitut für Physik entwickelt wurde, gehört zu den halbpernanenten Speichern. Im Artikel werden das Arbeitsprinzip des STAR, die Möglichkeiten der konkreten Ausführung, und die wesontlichen Kennwerte des Speichersystems in den Einzelheiten erörtert. Die Anwendbarkeit des Speichers bei transistorisierten logistischen Systemen wird eingehend behandelt, die an die Bedienelektronik gestellten Anforderungen werden untersucht und die Schaltungslösungen für einige charakteristische Anwendungsfälle gezeigt.

Pellionisz, P.: The application of a semipermanent, inductively coupled memory in transistorized logical systems

The inductively coupled memory STAR, developed in the Central Research Institute for Physics belongs to the group of the semipermanent memories. The working principle of the STAR, the concrete design possibilities and the essential characteristics of the memory system are discussed in the article. The applicability of the memory in connection with transistorized logical systems is examined in details, the requirements for the adjoining electronic equipment are discussed and circuit solutions are given for some characteristic application cuses.

KNIGHT ELTOLÓDÁS RÉZ FÓLIÁKBAN

Irta: Tompa Kálmán

Összefoglalás

{100} <001> texturáju réz fóliák mag mágneses rezonancia jelének Knight eltolódását mértük közvetlenül az <100>, <110> és <111> tipusu kristálytani irányokban. Az eltolódás relativ értéke a kisérleti hibahatáron /± 1 . 10⁻⁵/ belül független a kristálytani iránytól, értéke 0,232 %, megegyezik a por mintákon mért irodalmi értékkel.

Bevezetés

Az atommagok és elektronok közti mágneses csatolás eredetére nézve kétféle lehet, vagy a kompenzálatlan spinü elektronok eredő mágneses momentumával, vagy a külső mágneses tér által indukált pályamomentummal való kölcsönhatásból származik. Mindkét esetben a rezonancia vonal eltolódását idézi elő. Az első tipusu eltolódást - felfedezője után - Knight eltolódásnak, a másodikat pedig kémiai eltolódáenak nevezik. Mindkét eltolódás az atommagok helyén fellépő belső mágneses tér követke: nénye. Dia- és paramágneses anyagokban az atommagok helyén lévő térerősségek átlagértéke csak külső mágneses tér alkalmazása esetén különbözik zérótól, és a külső tér térerősségével arányos.

A kémiai eltolódás eredete végeredményben ugyanaz mint a diamágnességé, és ugyanugy általános tulajdonsága minden elektront tartalmazó anyagnak, mint a diamágnesség. Az atommag helyén lévő térerősség H_a külső tér esetén:

$$H = H_{o}(1-6)$$
, (1)

ahol a σ dimenziótlan mennyiség az árnyékolási állandó. Értéke protonok rezonancia spektrumában 10⁻⁵ rendü, és a rendszám növekedésével nő. Tekintettel arra, hogy elektronok nélküli "csupasz" magok mag mágneses rezonancia /a továbbiakban MMR/ spektruma nem vehető fel, csak relativ kémiai eltolódás értékek mérhetők. A kémiai eltolódás hatását szilárd testek MMR spektrumának kiértékelésénél – néhány esettől eltekintve – általában nem szokták figyelembe venni.

A továbbiakban kizárólag a kompenzálatlan spinü elektronok által, a mag helyén keltett mágneses tér kérdésével foglalkozunk [1].

Az elektron - magspin rendszer Hamilton operátora:

N = Ne + Km + Hem ,

ahol \mathcal{U}_m a különálló magspin rendszerre, \mathcal{W}_e a különálló elektronspin rendszerre és \mathcal{U}_{em} pedig a két rendszer kölcsönhatására vonatkozik. Ha nincs kölcsönhatás az elektronok és az atommagok között, ugy a magspin rendszer lehetséges energianivói a H_o külső térben lévő magok nivóinak felelnek meg, a nivók közti megengedett átmenetekhez tartozó körfrekvencia $\omega_o = \mathcal{J}_m H_o$ —lal, tehát a rezonancia jel eltolódása zéró.

Az atommagok között fellépő mágneses dipól-dipól kölcsönhatás következtében az egyes atommagok helyén lévő tér értéke különbözhet H_o – tól. Ez a lokális tér atommagtól atommagig változik és átlagértéke H_o [1], azaz a kölcsönhatás a rezonancia jel szélességét befolyásolja, de a jel középpontját nem tolja el. Eltolódásról csak abban az esetben beszélünk, ha mindenegyes atommag rezonanciája ugyanannyival tolódik el.

Ha az elektron mag kölcsönhatás nem zéró, a kompenzálatlan vezetési elektronok egy belső mágneses teret hoznak létre az atommag helyén és a térerősség értéke fémekben minden atommagnál ugyanakkora, tehát a vonalszélességhez nem ad járulékot, csak a rezonancia jel középpontját tolja el egy nemfémes referencia mintáéhoz viszonyitva.

Az elektronspin-magspin mágneses kölcsönhatás két részből tevődik össze, /lásd pl.'[1] /

Hem = Hd + Hs

ahol \mathcal{H}_d a jól ismert dipól-dipól kölcsönhatás, ami csak nem- s -állapotu elektronok esetén ad járulékot az energiához, és \mathcal{H}_s járuléka pedig csak s -állapotu elektronokra különbözik zérótól. A \mathcal{H}_s Fermiféle kontakt kölcsönhatás részletesen:

$$\mathcal{H}_{s} = \frac{\mathcal{B}\overline{\mathcal{I}}}{3} \mathcal{S}_{e} \mathcal{S}_{m} \hbar^{2} \sum_{j,k} \left(\overline{\mathcal{I}}_{k} - \overline{\mathcal{S}}_{j} \right) \mathcal{S}(\overline{r}_{jk}) ,$$

201

ahol $\tilde{\delta}_e$ ill. $\tilde{\delta}_m$ az elektron, ill. mag giromágneses faktora, \tilde{h} a 2π -vel osztott Planck állandó, \bar{J}_k , ill. \bar{J}_j , a k mag, ill.a j elektronspin operátora és $\delta(\bar{\tau}_{ik})$ az $\bar{\tau}_{jk}$ helyvektor δ függvénye.

A szokásos laboratóriumi terekben / ~ 10000 oersted/ a mag elektron kölcsönhatás perturbációnak tekinthető a magok Zeeman energiája mellett, és a feladat az energiakorrekció kiszámitása, azaz

 $E_{em} = \int \psi^* \mathcal{H}_{em} \,\psi \, d \,\mathcal{T}_e \, d \,\mathcal{T}_m \tag{3}$

az integrálás az elektron és magkoordinátákra történik, a hullámfüggvényt pedig az elektron és mag hullámfüggvények szorzataként állitjuk elő, $\Psi = \Psi_e \Psi_m$. Méréseinknek megfelelően a magspin rendszer átmenetét vizsgáljuk Ψ_m állapotból $\Psi_{m'}$ állapotba és feltételezzük, hogy azok az átmenetek az elektronspin rendszer Ψ_e állapotait változatlanul hagyják. Csak az elektronkoordinátákra integrálva /3/-ban olyan kifejezésre jutunk, amely az atommag helyén lévő effektiv mágneses térerősség definiciójául szolgál, e kifejezésben a magkoordináták mint operátorok szerepelnek, tehát a feladat a

$$H_{em} = \int \psi^* \mathcal{X}_{em} \, \psi_e \, d\mathcal{T}_e \quad , \tag{4}$$

integrál kiszámitása.

Legyen az integrálban szereplő Ve hullámfüggvény a spin koordinátával kiegészitett Bloch függvények szorzatából álló antiszimmetrikus sokelektron-hullámfüggvény, és vizsgáljuk a kollektivizált elektronok által közvetlenül keltett lokális tér kérdését. Foglalkozzunk 5 – állapotu vezetési elektronokkal. A dipól-dipól kölcsönhatás hozzájárulása /4/-hez S-állapotu elektronokra zéró és hatása csak alacsonyabb szimmetriák esetén van. Hom állandó z irányu mágneses térbe helyezve a mintáť a k mag hozzájárulása /4/-hez

$$-\gamma_m \hbar J_{2k} \left[\frac{\delta H}{3} \left\langle |U(0)|^2 \right\rangle_F x_e^5 H_{om} \right] , \qquad (5)$$

ahol $\langle |U(o)|^2 \rangle_{\epsilon}$: a Fermi felületnél lévő elektron állapotokra átlagolt vezetési elektron sürüség az atommag helyén, és x_e^j az egy atomra eső Pauli-szuszceptibilitás.

A' hozzájárulás

$$\Delta H = \frac{\delta \overline{H}}{3} \left< |U(o)|^2 \right>_F x_e^3 H_{om}$$

extra mágneses térerősséggel ekvivalens /mert itt a Hamilton operátor -γm ħ J_{zk} Δ H alaku/. Δ H független a mag 'k indexétől, tehát minden magra ugyanaz. A vezetési elektronok polarizációja következtében fellépő effektiv térerősség relativ értékét nevezik Knight eltolódásnak, tehát:

 $K = \frac{\Delta H}{H_{om}} = \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \mathcal{T}} \left\langle |U(o)|^2 \right\rangle_F x_e^3$ (6.a)

Amennyiben nem- s hullámfüggvényekkel leirható, anizotróp elektron eloszlás esetén a dipól-dipól kölcsönhatás is hozzájárul a Knight eltolódáshoz, ugy az eltolódás anizotrópiáját vonja maga után [2].

A vázolt elmélet csak a vezetési elektronok által közvetlenül keltett tér hatását veszi figyelembe. A mágneses anyagokon végzett "belső – tér" vizsgálatok, valamint az átmeneti fémek és ötvözeteik Knight eltolódásának a vizsgálata hivta fel a figyelmet a "kicserélődési polarizációs", vagy más néven "törzspolarizációs" effektusnak az atommag helyén lévő térerősség kialakitásában játszott szerepére. A törzspolarizáció lényeges szerepet játszik még az olyan egyszerü elektron strukturáju fémek Knight eltolódásának a kialakitásában is, mint a L_i és Ma[3a]. A törzspolarizáció L_i -nál 31%, Ma -nál 5,5% járulékot ad a Kinight eltolódáshoz.

A rézre vonatkozó számitásokról [3b] -ben találhatunk emlitést. Ennek megfelelően a kicserélődési polarizációt is figyelembe véve, a Knight eltolódás a következő lesz:

$$\frac{AH}{H_{om}} = \frac{8\pi}{3} x_e^s \left\langle |U(o)|^2 \right\rangle_{\mathcal{F}} (1+R_s) \qquad (6,b)$$

Az összefüggés fizikailag nagyon jól érthető, hisz a belső s héjak polarizációját ugyanazok a kompenzálatlan spinü elektronok keltik, amelyek közvetlenül is kölcsönhatnak a maggal. R_s numerikus értékét azonban nem közlik a szerzők.

Tekintettel arra, hogy mérésünk célja a Knight eltolódás irányfüggésének közvetlen kisérleti meghatározása köbös fémben, azért nem térünk ki az abszolutértékkel kapcsolatos kérdésekre [4], és megelégszünk azzal, hogy /6/ összefüggés kvalitative jól irja le a Knight eltolódás jellegzetes tulajdonságait.

A korábbi kisérleti eredmények összefoglalása

Fémeknél a kisérletileg meghatározott mag mágneses rezonancia /MMR/ jel csak abban az esetben arányos az abszorpciós módussal, ha a minta egy karakterisztikus dimenziója kisebb a szkinmélysőgnél.Ellenkező esetben a kapott MMR jel az abszorpciós és diszperziós módusok keveréke, és a regisztrált derivált jel középső zéró pontja eltolódik a szkin effektus következtében. Ezt az eltolódást ösvényáram-eltolódásnak nevezik [5]. Az irodalomban található mérések zömét pormintákon végezték, amelyek a vékony – a szkinmélységnél kisebb vastagságu – minták közül technikailag a legkönnyebben állithatók elő. A pormintákon természetesen semmiféle irányfüggést nem vizsgálhattak.

Vékony fehér ón egykristályon Jones E.P. és tsai. [6] végeztek méréseket és a Knight eltolódást anizotrópnak találták.

Köbös szimmetriáju réz és aluminium egykristályokon csak vastag mintán végeztek méréseket [7]. A mérési eredmények közvetlenül nem a Knight eltolódás értékét adják, hanem a Knight eltolódás és az örvényárameltolódás összegét. Az általuk kidolgozott, a Kramers-Kronig összefüggéseken alapuló eljárás alapján numerikus módszerrel meghatározható a tiszta abszorpciós görbe és a Knight eltolódás a kisérleti görbéből. Eredményeik szerint az örvényáram eltolódás a Knight eltolódással ellentétes irányu és anizotróp, ugyanakkor a Knight eltolódás független a mágneses térerőgségnek a Kristálytani irányokhoz viszonyitott helyzetétől.

Az irodalomban található mérési eredményeket az I. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

	llömérs.	Ref.minta	Szerző.Tro	od.		
0,2 32 0,237 <u>+</u> 0, 232 0, 23 8 0, 23 4 <u>+</u>	0,001 0,001	% % ++ % .	szoba " 1,5 K ⁰ "	GuCl CuBr CuCl - GuCl	Knight Gutowsky Benedek Kobayashi Sagalyn	[4] [8] ⁺ [9] [10] [7]
Vastag egykristály H _o ll (001) H _o ll (110) H _o ll (111) 0,232±0,003 0,234±0,002 0,234±0,003 % % %				CuCl	Sagalyn	121

63_{Cu} izotóp Knight eltolódása

⁺Gutowsky [8] szerint a ⁶⁵Cu izotóp Knight eltolódása 0,235 %
 ⁺⁺az ábra alapján becsült négyzetes középhiba + 3.10⁻⁶

Anyagminta és mérési eredmények

Mérésünk célja a Knight eltolódás közvetlen mérése vékony mintákon különböző kristálytani irányokban. Feltételeztük, hogy a kockatexturás rézben [11] a rezonanciához járuló atommagok helyén a mágneses tér értéke ugyanaz, mint valódi egykristályokban. Az általunk használt [100] <001> texturáju lemezekben a krisztallitok elhelyezkedése nagyon jó közelitéssel azonos, továbbá feltételezzük, hogy a szemcsehatárokon lévő atommagok a kvadrupól effektus következtében a rezonanciához nem járulnak hozzá.

A mérés egy diamágneses só vagy oldat azonos izotópjának rezonancia jeléhez viszonyitva történik. Az azonos frekvencián, a mágneses térerősség lineáris változtatásával felvett referencia jel H_{or} 'a fém rezonancia jele pedig H_{om} térben jelenik meg. A rezonancia feltétel, valamint /l/ és /6/ összefüggések felhasználásával írhatjuk a fém, ill. referencia mintákra:

$$\omega_o = \mathcal{J}_m H_{om} \left(1 + K - \mathcal{G}_m \right) ,$$

illetve

ahol \mathcal{G}_m a fém és \mathcal{G}_r a referencia minta árnyékolási állandója. Az öszszefüggések alapján

$$\frac{H_{or} - H_{om}}{H_{om}} = K + \frac{H_{or}}{H_{om}} \tilde{\sigma}_r - \tilde{\sigma}_m$$

Feltételezve, hogy az árnyékolási állandó értéke mindkét mintában azonos, és figyelembe véve, hogy réz esetén 5 . 10^3 oerstedes térben $H_{or}/H_{om} \simeq 1,002$ az összefüggés közelítőleg a következő

$$\frac{H_{or} - H_{om}}{H_{om}} = \frac{\delta H}{H_{om}} \simeq K$$

Az irodalomban elterjedt /pl. [4]; [12]/ kiértékelési utasítás szerint viszont /ugyanolyan közelítés mellett/

<u> δH </u> $\simeq \frac{H_{om}}{H_{or}} K$,

tehát a tényleges \mathcal{K} -nál kisebb érték adódik. A kisérletileg meghatározható relativ eltolódás kétféle értéke az utolsó számjegyben különbözik.

Méréseinket [11]-ben leirt fólia-rakás tipusu mintákon végeztünk. A minta a rádiófrekvenciás térrel párhuzamos, az állandó mágneses térre

merőleges tengely körül forgatható volt. A minták kb. 80 db. csillámmal szigetelt réz fóliát tartalmaztak. A ~ 15 µ vastag fóliákat hideg hengerléssel /99.9 % vastagság csökkenés/ és vákuum hőkezeléssel /500 C°: 20 óra: ~ 10⁻⁵ Hgmm/ állitottuk elő. A fóliák texturája (100) (001) tipusu un. kockatextura volt. A szkineffektus következtében fellépő jeltorzulás ~ 4 %.

Referencia mintának poralaku CuCl-t használtunk. Tipikus jelpár látható az l. ábrán.



1. ábra

⁶³Cu izotóp MMR jele fémben és CuCl-ben a mágneses térerősség

függvényében

Az állandó mágneses térerősségnek és a jeltávolságnak mágneses térerősség egységekben történő meghatározása a 7/i mag rezonanciájának a felhasználásával magrezonancia módszerrel történt, a mérést IMI-2 térerősségmérővel és Racal SA-505 tipusu digitális frekvenciamérővel végeztük. A frekvenciamérő relativ mérési pontossága + 1 . 10^{-7} .

Három különböző anyagmintát használtunk, amelyekben a hengerlési irány és a forgástengely által bezárt K szög 0°; 45°, ill. 90° volt. Az

(100) (001) texturának megfelelően a lemezek normálisa egy <100> tipusu

iránnyal esik egybe. A normális és a H_0 tér által bezárt szöget Θ -val jelölve a $\pi = 0^{\circ}$ és 90° -os mintákon. $\rho = 45^{\circ}$ -nál és a $\pi + 45^{\circ}$ -os mintán θ = 90°-nál az állandó mágneses ter egy (110) tipusu iránnyal, a $x = 0^{\circ}$ és 90°-os mintákon $\theta = 90^{\circ}$ -nál egy (100) tipusu iránnyal és végül a $X = 45^{\circ}$ -os mintán $\theta = 54^{\circ}40'$ -nél egy (111) tipusu iránnyal

párhuzamos közelítőleg. A fonti szögeknél végezve méréseket, a következő eredményeket kaptuk /11. táblúzat/.

11. táblázat

63Cu izotóp Knight eltolódása*

Irány	H _o // <100>	H ₀ // (110)	II ₀ ∥ 〈 111 〉	
5H	0,2 3 2	0 ,23 1	0 ,23 1	
Hom [%]	± 0,001	<u>+</u> 0,001	<u>+</u> 0 ,001	

+ A 65Cu izotóp Knight eltolódása a mérési hibán belül azonos a 63Cu izotópéval

A közvetlenül mért eltolódás tehát független az orientációtól, és nagysága a kisérleti hibahatáron belül az irodalmi eredményekkel egyezik.

Köszönetnyilvánitás

Köszönet illeti Konczos Géza tudományos munkatársat és Osoportját, valamint Antonighel Tibort az anyagminták és mintatartok elkészítéséért. Bánki Péternek a mérések elvégzésében és a kiértékelésben nyujtott segitségéért mondunk köszönetet.

Irodalom

[1]	Slichter, C.P. : Principles of Magnetic Resonance, Harper and Row, 1963
[2]	Abragam, A.: Principles of Nuclear Magnetism, Oxford, 1961
[3a]	Cohen, M.H., Goodings, D.A., Heine V.: Proc. Phys. Soc. 73, 811 /1959/
[3b]	Freeman, A.J., Watson, R.E.: Bull. Am. Phys. Soc. <u>6</u> , 105 /1961/
[4]	Knight, W.D.: Solid State Physics'2, 93 /1956/
[5]	Chapman, A.C., Rhodes, P., Seymour, E.F.W.: Phys. Soc. B. 70, 345 /1957/
[Ĝ]	Jones, E.P., Williams, D.L.: Phys. Letters 1, 109 /1962/
[7]	Sagalyn, P.L., Hofman, J.A.: Phys. Rev. 127, 62 /1962/
[8]	Gutowsky, H.S., McGarvey, B.R. : J. Chem. Phys. 20, 1472 /1952/
[9]	Benedek, G.B., Kushida, T.: J. Phys. Chem. Solids 5, 241 /1948/
[10]	Kobayashi, S., Asayama, K., Itoh, J.: J. Phys. Soc. Japan <u>18</u> , 1735 /1963/
[11]	Tompa K., Tóth F.: KFKI Közlemények 11, 216 /1963/ Phys. Stat.Sol. 7, 547 /1964/
[12]	Rowland, T.J.: Progress in Materials Science 2, 1 /1961/

Érkezett: 1966. jan. 18. KFKI Közl. 14.évf. 4.szám, 1966.

SZILÁRD DIMETILANILIN FIZIKO-KÉMIAI VIZSGÁLATA 2. PROTON MÁGNESES REZONANCIA SPEKTRUM

Irta: Tompa Kálmán és Tóth Ferenc

Összefoglalás

Mag mágneses rezonancia méréseket végeztünk szilárd, polikristályos dimetilanilinen -190 ... -1,5 C^O hőmérséklettartományban. A mért és becsült második momentumok összehasonlitása alapján az a következtetés vonható le, hogy a CH3 csoportok C3 tengelyük körüli reorientációs mozgás végeznek a vizsgált hőmérséklettartományban.

Bevezctés

Nagyon jól ismert, hogy a proton mágneses rezonancia jel szélességét és momentumait a szomszédok által keltett dipól-tér határozza meg. Igy a vonalszélesség függ a molekula- és kristályszerkezettől, továbbá a szilárd fázisban végbemenő molekuláris, atomi mozgások jellegétől. A molekuláris mozgás rezonancia jel keskenyedést /"mozgási keskenyedés"-t/ idéz elő, részben vagy egészen kiátlagolva a szomszédos magdipólok által keltett mágneses teret.

Méréseink célja a szilárd fázisban végbemenő molekuláris mozgá-



l. ábra Dimetilanilin szerkezeti képlete sok tanulmányozása. A molekula szerkezeti képlete alapján /lásd 1. ábra/ feltételezhető legalább két mozgástipus előfordulása a szilárd fázisban; az egyik a CH₃ csoportok reorientációja C₃ tengelyük körül, a második a molekuláris diffuzió, ami az olvadáspont környékén játszik fontos szerepet.

Kisérleti berendezés és anyagminta

A mérésekct [1][2] -ben ismertetett oszcillátor tipusu, térmodulációs rendszerű, széles-jelü MMR spektrométerrel végeztük 16,000 Mc/s frekvencián. A Newport D-tipusu elektromágnes terét háromszögjel generátorral automatikusan változtattuk, a kalibrálást az ¹H és ⁷Li magok rezonancia jelének a felhasználásával végeztük. A térmoduláció 280 c/s frekvencián történt. Frekvenciamérésre RACAL SA 505 D /SA 512/ tipusu digitális frekvenciaszámlálót használtunk. A Robinson-tipusu oszcillátorról levett rezonancia jelet erősités és fázisérzékeny egyenirányitás után Graphispot GRVAT regisztrálón vettük fel.

Az anyagminta hőmérsékletének szabályozására és változtatásár gáz-áramos hőmérsékletszabályzó rendszert [3] használtunk. A minta hőmérsékletét rézkonstantán termopárral mértük, a mérés becsült pontossága 1 C⁰-on belül van. A rendszer hőmérséklet stabilitása néhány tized C⁰/óra. A polikristályos dimetilanilin minta lezárt üvegcsőben a gázáram közepén helyezkedett el. Az anyagminták elkészítésének ismertetése Kósa Somogyi István KFKI Közl. 14, 6 /1966/ cikkében található.

Eredmények és értelmezésük

A MMR abszorpciós jelek mágneses tér szerinti deriváltját -190 ... -1,5 C⁰ tartományban vettük fel. A kapott derivált jelek finomszerkezetet nem mutatnak /2. ábra/.





A derivált jel maximuma és minimuma között mért vonalszélesség független a hőmérséklettől, értéke 7,5 <u>+</u> 0,1 G.

A második momentumok kisérleti értékét a jól ismert definició alapján /lásd pl [4] / GIER-tipusu számitógéppel határoztuk meg, és korrigáltuk a véges modulációs amplitudó következtében fellépő kiszélesedésre [5] . 6 - 10 mérés átlagértékét és a statisztikus hibáját ábrázoltuk a 3. ábrán.

Az elméleti második momentum a Van Vleck összefüggés alapján /lásd pl. [4] / számolható ki. Tekintettel arra,

hogy sem a kristály, sem a molekulaszerkezet nem ismert, csak becsülni tudjuk a második momentumot.

Feltételeztük, hogy a H-H távolság a molekula $C_{6}H_{5}N$ részében ugyanaz mint benzolban, azaz 2,49 Å [6], a CH₃ csoportokban pedig



3. ábra

A MMR jel második momentumának hőmérsékletfüggése dimetilanilinben

1,78 ... 1,79 Å [7][8] . A molekulán belüli atommagoktól származó járulék alsó határát becsültük csak meg, mert nem ismertük a CH₃ csoportok egymáshoz és a molekula többi részéhez viszonyitott elhelyezkedését; és igy nem számitottuk ki a CH₃ csoportok egymás közötti és a C₆H₅N molekula részszel való kölcsönhatásából származó momentum járulékot. A kapott érték: 13,1 G². Feltételeztük továbbá, hogy a szomszédos molekulákkal való kölcsönhatásból származó járulék értéke ugyanaz, mint a hasonló o-, m-, pxilolban [9], tehát ~5,3 G².

A merev kristályrácsban lévő protonok második momentumára tehát az alábbi feltétel adható:

 M_2 > 18,4 G².

A CH₃ csoportok C₃ tengelyük körüli, gyors reorientációja esetén a molekulán belüli járulék negyedére csökken [10], a molekulák közötti járulék pedig feltehetően [9] 70 %-a a merev rácsbelinek. Ekkor

 M_2^{CH} 3 reorient. > 7,8 G².

A kisérleti értékek a két határ közé esnek, amiből gyors CH₃ reorientációra következtethetünk. A C₃ tengely körüli reorientáció már
-190 C⁰-on elég gyors ahhoz, hogy mozgási keskenyedést okozzon, megindulása alacsonyabb hőmérsékleten történik. A reorientációs mozgás a vizsgált hőmérséklettartományban mindenütt változatlanul fennáll. A második momentum kismértékü csökkenése magasabb hőmérsékleteken valószinü a kristályrács hőtágulásából ered.

Köszönetünket fejezzük ki Erőné Gécs Máriának és Kósa Somogyi Istvánnak, amiért a kérdés vizsgálatára felhivták a figyelmünket, valamint az anyagminták elkészítéséért, Bánki Péternek a mérésekben és numerikus kiértékelésben nyujtott segítségéért.

Irodalom

[1] Tompa, K., Tóth, F.: Magyar Fizikai Folyóirat 11, 177 /1963/ [2] Tompa K., Tóth, F.: KFKI Közl. 11, 215 /1963/ [3] Balla, J., Tompa K., Tóth F.: Mérés és Automatika, megjelenés alatt Pake, G.E.: Solid State Physics 2, 1 /1956/ [4] 5 Andrew, E.R.: Rev. 91, 425 /1953/ [6] Andrew, E.R., Eades, R.G.: Proc. Roy. Soc. 218, 537 /1953/ [7] Smith, G.W.: J.Chem. Phys. 42, 4229 /1965/ Yukitoshi, T., Suga, H., Seki, S., Itoh, J.: J. Phys. Soc. Japan 12, 506 /1957/ [8] 197 Andrew, E.R.: J. Chem. Phys. 18, 607 /1950/ Gutowsky, H.S., Pake, G.E.: J. Chem. Phys. 18, 162 /1950/ [10]

Érkezett: 1966. jul. 12. KFKI Közl. 14.évf. 5.szám, 1966.

ANALÓG INTEGRÁTOR

Irta: Tóth Ferenc és Tompa Kálmán

Összefoglalás

EKMÜ NV 213-tipusu lineáris programvezérlőt felhasználva, analóg integrátort épitettünk a Szilárdtestfizikai Laboratórium "széles-jelü" mag mágneses rezonancia spektrométeréhez. Az integrátor alkalmazásával a spektrométer jel/zaj viszonya lényegesen javitható. Felsoroljuk az integrátor néhány további alkalmazási lehetőségét.

Bevezetés

Mag mágneses rezonancia /MMR/, elektron spin rezonancia /ESR/ .méréseknél a rezonancia abszorpció következtében fellépő rádiófrekvenciás tér-amplitudó változás általában 10⁻² ... 10⁻⁴ % nagyságrendü. Ez a jelfeszültség általában sokkal kisebb mint a nagyfrekvenciás rezonáns kör saját zaja, emiatt a jel-detektálás speciális technikát igényel /lásd pl. [1] /. Az általában alkalmazott, fázisérzékeny detektálás esetén a mágneses tér hangfrekvenciás modulálása mellett a mágneses térerősséget háromszögjel generátorral lineárisan változtatjuk a rezonancia jel körüli, a rezonancia jel szélességének többszörösét kitevő tartományban /l. ábra/.



1. ábra

Kis jel/zaj viszonyu MMR jelek detektálásának elvi vázlata

Ekkor a berendezés kimenetén kapott jel jó közelitéssel a rezonancia jel mágneses térerősség szerinti deriváltjával arányos. Az elérhető jel/zaj viszony forditva arányos a berendezés effektiv sávszélességével, amit fázisérzékeny egyenirányitás esetén a fázisérzékeny detektor RC kimenő körének időállandója határoz meg. Az időállandó növelésével csökken a sávszélesség, de növelni kell a jelfelvételi időt is, és ezért az időállandó növelésének a berendezés stabilitása szab határt. Integrátor alkalmazásával az "effektiv sávszélesség" tovább csökkenthető, javul a jel/zaj viszony, és az integrátor kimenetén maga a rezonancia jel jelenik meg.

Az integrátor

Elektronikus integráló áramkört használva e_{be}(?) bemenőjelnél a kimenő feszültség a következő lesz, ha a 2. ábrán látható müveleti erősitő erősitése nagy:

$$e_{kl}(t) = -\frac{1}{RC} \int_{0}^{t} e_{be}(t') dt'$$



2. ábra Az integrátor tömbvázlata

Az integrátor után az eredeti rezonancia görbét kapjuk vissza és egyuttal az effektiv időállandó tetszésszerinti mértékben megnövelhető, jeltorzitó hatás nélkül. Igy egyidejüleg jelentős jel/zaj viszony javulás is várható.

A Szilárdtestfizikai Laboratórium széles-jelü MMR spektrométeréhez analóg integráló fokozatot készitettünk a leirt feladatok elvégzésére. Müveleti erősitőnek az EKMŰ által gyártott NV 213 tipusu lineáris programvezérlőt használtuk fel olymódon, hogy a bemenetéről levettük a referencia feszültségforrást, kimenetéről pedig az amplitudó diszkriminátort, és a 3. ábrán látható változtatható integrálási időállandó kört, drift kompenzáló feszültségosztót és automatikus nullszint helyreállítót építettünk be. Ez utóbbi fokozatot egy másik, a mágneses teret lineárisan változtató programvezérlő vezérli, a kimenőjelének süllyedésből emelkedésbe, vagy forditva történő átváltásakor, tehát egy ujabb jelfelvétel előtt az integrátort automatikusan nullszintre állitja vissza. A müveleti erősítő bemenetére az integrálandó jellel egyidejüleg ráadható, változó polaritásu és amplitudóju feszültséggel kikompenzálható az integrálandó jel állandó értékü összetevője,





A kiegészitő egységek kapcsolási rajza





egyirányu elmászása /offset/. Az időállandó változtatásával a különböző amplitudóju és szélességü jelek esetén is azonos nagyságrendü regisztrált görbék kaphatók.

A programvezérlő eredetileg csak pozitivba menő kimenő feszültséget állitott elő, integrálásnál viszont mindkét irányu jelváltozás fellép, emiatt a kimenet katód-követőjének munkaellenállását 150Kohmra változtattuk, és azt a -100 V-os tápfeszültségü pontról a -300 V-ra kötöttük át; a mérő müszert pedig ± 50 V méréshatárura cseréltük ki.

Az integrátor alapszintjének beállitása után mérhető alapintegrálási drift /l sec időállandónál/ nem haladja meg a kimeneten a 0,36 mV/óra értéket, annak ellenére, hogy a nyitott hurku egyenfeszültség- erősités nagysága nem nagyobb néhányszor 10⁵-szeresnél, és chopper stabilizálást sem tartalmaz. Ez részben annak köszönhető, hogy a bemenetén lévő cső rácsárama kisebb mint 30 x 10⁻¹² A, teljesen szimmetrikus felépitésü és tápegységei nagy stabilitásuak.

Alkalmazások

Az integrátor egyik lehetséges felhasználását a 4. ábrán mutatjuk be, ahol egyidejüleg ugyanazt a mag-rezonancia jelet felvettük a szokásos módon is 1 sec-os RC időállandós szürésnél, és integrátorral. Szembetünő alkalmazásának előnye, azonkivül, hogy az eredeti abszorpciós görbét kaptuk vissza, jelentős jel/zaj viszony javulás is megfigyelhető. Ez az érzékenység növekedés lehetővé teszi olyan effektusok kimutat ísát is, amelyeket eddig a zaj elfedett. Az integrátor sokoldalu használhatóságára bemutatunk egy másik egyszerű példát is; sztatikus lassan változó mágneses-tér mérését. Amint az jól ismert, időben változó mágneses térbe helyezett tekercsben az indukált feszültség nagysága:

$$e(t) = 10^{-\theta} FN \frac{\partial \phi(t')}{\partial t'} \left[\frac{\partial e \cdot cm^2}{sec} \right]$$

ahol F az N menetszámu tekercs felülete, $\emptyset / t'/$ a mágneses fluxus. Ha ezt a feszültséget az integrátorra adjuk, a kimeneten kapott jel a következő lesz:

$$P_{ki}(t) = 10^{-\theta} \frac{FN}{RC} \int \frac{\partial \phi(t')}{\partial t'} dt' = 10^{-\theta} \frac{FN}{RC} \left[\phi(t) - \phi(0) \right]$$

 $FN = 10^5$ választással, RC = 0,1 sec integrálási időállandóval 100 gauss térerősségváltozás 1 V jelfeszültséget ad, figyelembevéve az integrátor driftjét, a sztatikus mágneses térváltozás mérésének hibája kisebb, mint 0,1 %- koersted nagyságrendű tereknél. Természetesen nagyobb ampermenetszámu tekerccsel, kisebb időállandóval az érzékenység tovább is növel-'hető. A kimenetet mérő műszer közvetlenül térerősségre skálázható, a térbe bevitt tekerccsel vagy a tér bekapcsolásával azonnal megkapható a térerősség pontos értéke.

Ha pedig a kimenőjelet töröljük, az integrátor a továbbiakban a tér ingadozását fogja adni, amelyet ilyenmódon - különösen digitális csővoltmérő használatával - állandóan pontosan ellenőrizhetünk; illetve a hibajellel mágneses tér stabilizátort vezérelhetünk /fluxus-stabilizátor/.

Az integrátor felhasználható nagypontosságu mágnesezettség hőmérséklet görbék felvételénél is [2].

Köszönetnyilvánitás

Pretz József tochnikusnak az integrátor kifejlesztésében végzett munkájáért mondunk köszönetet.

Irodalom

[1] Tompa K., Tóth F.: Magyar Fizikai Folyóirat <u>11</u>, 177 /1963/
[2] Pugh, E.W., Argyle, B.E.: J.Appl. Phys. Suppl. <u>32</u>, 334 /1961/

Érkezett: 1966 aug. 4. KFKI Közl. 14.évf. 6.szám, 1966.

ZÁRT ALAKBAN INTEGRÁLHATÓ FÜGGVÉNY ASZIMMETRIKUS KISÉRLETI SZINKÉPSAVOK ALAKJÁNAK LEIRÁSÁRA

Irta: Vizesy Mária és Kozmann György

Összefoglalás

Kisérleti szinképsávok alakjának leirására csak közelitő függvények állnak rendelkezésre. Aszimmetrikus sávok esetén mind az UV és látható területen alkalmazott Gauss, mind az infravörös tartományban használt Lorentz-függvény a valóditól nagymértékben elérő sávalakot szolgáltat. Szerzők egy uj empirikus függvényt javasolnak, amellyel nemcsak a teljes szinképet, de magukat a sávokát is komponensekre bontják. A teljes aszimmetrikus sávterületet a sávkomponensek direkt integrálással nyerhető területeinek szummája adja meg.

Elektromágneses sugárzással kölcsönhatásba lépő molekulák különböző elektron-, rezgési- és rotációs átmeneteihez tartozó kisérleti szinképsávok alakját számos tényező befolyásolja /természetes vonalszélesség, Doppler effektus, környezethatás, apparativ tényezők/. A kisérleti sávalakot - a mért intenzitásértékek frekvenciától függő lefutását - még nem sikorült egyszerü, zárt matematikai formában megadni. Az eddig javasolt empirikus függvények közül UV és látható területen a Geuss, az infravörös tartományban a Lorentz függvény nyert szélesebbkörü alkalmazást.

Az UV és látható területen jelentkező abszorpciós /illetve emiszsziós/ szinképsávokat, mint ismeretes, aránylag egyszerű kvantumkémiai módszerekkel /pl. LCAO-MO/ elméletileg is kiszámitható elektron energiakülönbségekhez rendelhetjük hozzá. A számitott és mért energiaértékek eltérése alapján általában mód nyilik a számitás alapjául szolgáló szekuláris determináns Coulomb-, illetve átfedési integráljainak megfelelő módositására, azaz a szemiempirikus tárgyalásmód során alkalmazott paraméterek értékének korrigálására. Minthogy a számított energiaértékek az egyes sávok integrált intenzitásával hozhatók korrelációba, a sávmaximumok kizárólagos figyelembevétele komoly hibaforrás lehet. A vonatkozó irodalomban mégis gyakran találkozunk, kényszermegoldásként, az utóbbi eljárással. A kisérletileg nyerhető elektronszinkép különböző szélességü és esetleg nagyságrendekkel eltérő intenzitésh összetevő sávjai ugyanis többnyire ugy kombinálódnak, hogy a mért szinképben aszimmetrikus sávok, illetve jól definiált maximumok helyett inflekiók jelentkeznek, lehetetlenné téve igy a klasszikus módon végzett görbeanalizist.

Infravörüs rezgési szinképek esetén a probléma más jellegü. A sávok átfedése többnyire kismértékü, igy komponens sávokra való felbontásra nincs szükség. A sávok nagy száma, kis alapterülete, s a modern kisérleti módszerek ujabb követelményei szükségessé teszik viszont a direkt integrálás megyalósitását, következésképpen egy a sávalakot jól visszaadó empirikus függvény alkalmazását. - Néhány esetben aránylag jó közelitést értek el a Lorentz-függvény segitségével, s igy megkisérelték, hogy segédfüggvények alkalmazásával általánosabb érvényüvé tegyék. Ramsay [1] a megfelelő háromszög-résfüggvénnyel kombinálva az eredetit, olyan "ideális" Lorentzfüggvényt kapott, amely sok esetben jól leirta a kisérleti sávok alakját. Aszimmetrikus sávok esetén azonban módszere gyakorlatilag használhatatlannak bizonyult /hibája sok esetben a 20%-ot is elérte/. Cabana és Sándorfy 2 szellemes továbbfejlesztése - akik több paraméter alkalmazásával külön-külön közelitik meg az egyes sávszegmentumokat - aszimmetrikus sávok esetén is elfogadhatóvá tette ugyan a Ramsay-módszert, de a gyakorlati alkalmazás igy meglehetősen komplikálttá vált. - Háromszög-résfüggvény helyett egyébként a Gauss-függvény is kombinálható a Lorentz-függvénnyel, de ez Kyle és Green [3] tapasztalatainak megfelelően lényegesen nem befolyá solja a pontosságot.

Az elmondottak alapján nyilvánvaló, hogy: 1/ a Lorentz - függvény önmagában nem alkalmas a mérések során jelentkező egyedi sávok leirására, tehát érdemes egy uj empirikus, a sávalakhoz jobban idomuló függvényt keresni, amely más függvénnyel való kombinálás nélkül alkalmazható; 2/ aszimmetrikus sávokat érdemes lenne az eddig csak UV területen alkalmazott görbeanalitikai módszerrel több komponensre bontani, s az összetevő sávok alakját leiró empirikus függvényt keresni.

Munkánk során először a relative nagyobb területű elektronabszorpciós sávok alakját tettük vizsgálat tárgyává. Modellként a para-nitrozódimetilanilin 25 000 cm⁻¹ körüli, $n \rightarrow n^*$ átmenethez tartozó sávját választottuk, amely megfelelően elkülönül a szinkép többi részletétől, s bár aszimmetrikus, de hosszuhullámu oldalán biztosan nincs lehetőség más sávrendszerek zavaró hatására. A különböző, alkalmasnak vélt függvényeket tehát ehhez a félsávhoz illesztettük hozzá. A számitott és mért értékek összehasonlitását Unicam SP.700 spektrofotométerrel készitett direkt regisztrátumon végeztük, ahol a hullámszámfüggésben mért extinkció $(E = \log I_0/I)$ értékek leolvasási /következésképpen az illesztések/ pontossága legfeljebb + 0.002 abszolut hibával járhat.

Azt találtúk, hogy ha E_o extinkció maximumot $y = \cos^3(x\pi)$ függvénnyel szorozzuk, ahol /x/ = 0...0,5 radián, s a radiánléptéket egy megfelelő konstanssal beszorozzuk, a kapott görbe egyes pontjai az előbb emlitett hibán belül rajta fekszenek a kisérleti görbén /1. ábra/.A függ-



vényértékek egyébként gakorlatilag csak $E < E_0/2$ esetén térnek el a Gauss függvény megfelelő értékeitől, tehát éppen azon a területen és éppen olyan irányban / kisebb, végső fokon zérussá váló értékek/, ahol a Gauss függvénynyel való számolás a sávátfedések esetén a legnagyobb hibát szokta okozni.

A para-nitrózódimetilanilin alkoholos oldatban mért sávja esetén tehát a számitott és a mért értékek gyakorlatilag azonosak voltak a

súv alacsonyabb energiáju oldalán /1.ábra/. A másik oldalt teljesen szimmetrikusnak feltételezve, s a megfelelő számitott értékeket levonva a kisérletiekből, egy maradékgörbét kaptunk. A mindenkori maximumnak megfelelő E_0 y függvény alkalmazásával ez egyértelmüen egy négy kisintenzitásu komponensből álló sávrendszerre volt bontható /2. ábra/. Ugyanezt a teljes görbeanalizist végrehajtva a kloroformos oldatban kapott sávon, szintén egyértelmü, de más összetételt mutató sávrendszerhez jutottunk/3. ábra/.



2. ábra







4. ábra

A javasolt függvény infravörös szinképsávok alakjának leirására is alkalmasnak látszik. Utolsó ábránkban a Cabana és Sándorfy [2] által példaként tárgyalt aszimmetrikus sáv analizisét mutatjuk be /4. ábra/.

Görbe-, illetve sávanalizisek elvégzéséhez egyébként célszerű egy y szorzófüggvénytáblázat elkészitése x = 0 és 0,5 radián között /pl. 0,02 radiánonkint/. Az y értéksorozatot végigszorozzuk a leolvasható, vagy feltételezett E_o maximális extinkció értékkel. Tiszta

sáv esetén rendszerint rögtön konstans különbségek észlelhetők az egyes y értékekkel <u>azonos</u> E értékek megfelelő hullámszámai között. Átfedések esetén viszont célsrerü addig próbálkozni ujabb, korrigált extinkcómaximum értékekkel, mig az $E_o/2$ alatti értékek ordinátái azonos különbséget nem adnak. /Gyakorlatban ez elegendőnek szokott bizonyulni a komponensek különválasztásához./ Igy megkapjuk a radián/hullámszám léptékarányt, s egyuttal 2Δ teljes sávszélesség értékét. - Természetesen helyesnek csak az az analizis fogadható el, ahol a kapott sávok egyedi extinkcióinak adott hullámszámnál vett összege egyezik a mérési adattal.

Összefoglalva tehát megállapithatjuk, hogy az extinkcióértékek (E) hullámszámtól (x) függő lefutása igen jól megközelithető az alábbi általános alaku zárt analitikai kifejezéssel:

 $E(x) = \begin{cases} E_{o} \cos^{n} \left[\frac{\pi}{2\Delta} (x - x_{o}) \right] & ha \quad x_{o} - \Delta \le x \le x_{o} + \Delta \\ 0 & különben \end{cases}$

ahol E_o és x_o a maximális extinkciót, illetve annak hullámszámát jelenti, 2Δ a teljes sávszélességet, és n=3.

Annak eldöntéséhez, hogy a sávfelbontáskor kapott komponensek összhangba hozhatók-e elméletileg várható finomszerkezetekkel, természetesen még további vizsgálatok szükségesek.

Irodalom

Ramsay, D.A.: J. Am.Chem. Soc., <u>74</u>, 72 /1952/
 Cabana, A., Sandorfy, C.: Spectrochim. Acta, <u>16</u>, 335 /1960/
 Kyle, T.G., Green, J.O.: J. Opt. Soc. Am., <u>55</u>, 895 /1965/

Érkezett: 1965. nov. 15. KFKI Közl. 14.évf. 2. szám, 1966.

HÉLIUMKRIOSZTÁT NEUTRONDIFFRAKCIÓS MÉRÉSEKHEZ 3... 300 K^O HŐMÉRSÉKLETTARTOMÁNYRA

Irta: Balla János

Összefoglalás

Ismertetjük a neutrondiffrakciós vizsgálatokhoz készitett változtatható hőmérsékletű hélium kriosztát szerkezetét és működését. Közöljük a 4,2 K⁰tól eltérő hőmérsékletek előállítása érdekében végzett kisérleteink eredményét és a kriosztát használata közben nyert tapasztalatainkat.

Különböző összetételű polikristályos anyagok alacsony hőmérsékleten történő neutrondiffrakciós vizsgálatához szükséges héliumkriosztáttal szemben a diffraktométer [1] és a mérési módszer az alábbi speciális követelményeket támasztja:

- a/ a kriosztát szerkezete $\sqrt[4]{}$ = 66[°] reflexiós szög tartományban tegye lehetővé a zavartalan szórási kép felvételét.
- b/ A berendezés a minta hőmérsékletétől függő párolgási veszteségek mellett - lehetőleg hütőközeg utántöltés nélkül - 25-100 órás folyamatos mérésre adjon alkalmat.
- c/ A minta hőmérsékletét széles határok /3-300 K⁰/ között <u>+</u> 0,1 K⁰ pontossággal lehessen szabályozni.
- d/ A minta tengelye beállitható legyen a sugárnyaláb középpontjába és a diffraktométer forgástengelyébe.
- e/ A szerkezet és a kezelés egyszerűsége, nagy működési biztonság, gyors mintacsere.

A kriosztát szerkezete és működése

A kriosztát léptékhelyes vázlatát az 1. ábra szemlélteti. Szerkezeti elemei henger- ill. gömbszimmetrikusak.

A kriosztát belső terében van elhelyezve az 1 mm vastag ujezüst lemezhől keményforrasztással összeállitott, hengeres részén behengerléssel erősitett, külső felületén tükörfényesre polirozott folyékony hélium tartály /1/, amelyet az Ø 60x0,25 mm méretű rozsdamentes acél nyakcső /2/ köt össze a szobahőmérsékletű külső burkolattal. A hélium tartály Ø 40x1 mm méretű rozsdamentes acél alsó nyulvány csöve /3/ a központozó menettel ellátott rozsdamentes acél fenékidomában /4/ végződik. A hélium tartály ürtartalma 5 liter. A rézlemezből keményforrasztással összeerősitett, külső felületén tűkörfényesre polirozott folvékony nitrogén tartály /5/ ürtartalma 10 liter. Az előhütési és árnyékolási célokat szolgáló folyékony nitrogén 78 K⁰-os hőmérsékletét az aluminiumból készitett, felső végén menetes csatlakozásu árnyékoló bura /6/ vezeti le a minta környezetébe. Az árnyékoló burát a kriosztát tengelyirányában állitható, rézlemezből összeforrasztott aktiv szén tartó /7/ köti össze a nitrogén tartállyal. A kicsiny lyukméretű kettős sárgaréz szitaszövet ablakon /8/ keresztül a folyékony nitrogén hőmérsékletén lévő aktiv szén /9/ közvetlenül érintkezik a hőszigetelést szolgáló vákuumtérrel. A folyékony nitrogént a tartály aljáig nyuló Ø 12x1 mm méretű ujezűst csövön /10/ lehet betölteni. A nitrogéngőz elvezetése a /11/ jelű cső oldalsó csonkján keresztül történik, a cső felső menetes részén tömitjük a folyékony nitrogén szintjelzőt /30/. A kriosztát külső szobahőmérsékletü köpenye /12/ három részből áll: a felső rész tartja a folyadéktartályokat és a kivezetéseket, anyaga ujezüst, a karimáé sárgaréz; a középső rész ujezüst lemezből /vastagsága 1,5 mm/ hengerléssel készült, hengerelt merevitő bordákkal, sárgaréz karimákkal; az alsó rész aluminium. A bontható részek tömitésére körkeresztmetszetű vákuumgumit használunk.

A külső köpeny felső részének menetes nyulványához csatlakozik a rozsdamentes acél közdarab /13/, amelyet teflon gyürüvel tömitettünk. A hengeres közdarab nyilását lezáró rozsdamentes fedél /14/ központos furatán keresztül a hélium tartályba vezethető tetszés szerinti mérőszondát /pl. a hélium tartály előhütési menetének felvételére/ a tömszelence csavar /15/ gumigyürü összenyomásával tömiti. A fedél és a közdarab közötti hézagot teflon tömitőgyürüvel /16/ zártuk le. A fedél belső felületén 10 cm vastag hungarocel réteg adja a hőszigetelést.

A vizsgálandó anyagból készített por-minta a 0,2 mm vastag aluminium mintatartóban /20/ helyezkedik el. A mintatartó átmérője 10 mm, hossza 40 mm, térfogata 3 cm³. A minta és a héliumfürdő kapcsolata az elérni kivánt hőmér-sékletek szerint kétféle lehet.

1/ 4,2 K^O-hoz közelálló mintahőmérsékleteknél a hélium tartály alsó nyulványára /3/ a vákuumtér felőli oldalon réz tömböt /18/ csavarozunk fel, amellyel ugyancsak csavaros csatlakozással hőkontaktusba hozzuk a mintatartót /20/. A mintatartót a hélium tartály alsó nyulványára szorosan illesztett



- 395 -

0

VIII

29

1. ábra A kriosztát szerkezeti vázlata

1- hélium tartály, 2- rozsdamentes acél nyakcső, ϕ 60x0,25 mm, 3- alsó nyulvány cső, ϕ 40x1 mm, 4- hélium tartály fenék, 5- nitrogén tartály, 6- árnyékoló bura, 7- aktiv szén tartó, 8- szitaszövet ablak, 9- aktiv szén Nuxid BO, 10- nitrogén töltő cső, 11- nitrogén párologtató cső, 12- külső vákuumköpeny, 13- rozsdamentes acél közdarab, 14- fedéllemez, 15- tömszelence csavar, 16- teflon gyürü, 17- hungarocel henger, 18- réz tömb, 19- izotermikus henger, 20- mintatartó, 21- termopár tartó, 22- termopár, 23- rögzitő csavar, 24, izotermikus burkolat, 25- fedél, 26- központozó cső, ϕ 1x0,2 mm, 27- manganin fütőtekercs, 28- termokeresztes vákuummérő cső, 29- ionizációs vákuummérő cső, 30- folyékony nitrogén szintjelző, 31- folyékony hélium szintjelző, 32- változtatható hosszuságu csőláb.

I- folyékony hélium betöltés, II- hélium párolgás, III- folyékony nitrogén betöltés, IV- nitrogén párolgás, V- vákuumrendszer csatlakozása, VI- hélium szintjelző bevezetése, VII- nitrogén szintjelző bevezetése, VIII- fütőtekercs bevezetése, IX- termopár kivezetése a vákuumköpenyből, X- termopár bevezetése a folyékony héliumban lévő referencia pontba /R/, XI- a kriosztát felső részén kondenzálódó légnedvesség összegyűjtése és elvezetése. izotermikus aluminium henger /19/ veszi körül, ennek hőmérséklete alig tér el a folyékony hélium hőmérsékletétől. Ezen kivül helyezkedik el a 78 K^O hőmérsékletü aluminium árnyékoló bura, majd a vákuumköpeny aluminiumból készitett alsó része. A mintatartó vastagabb falu felső részében lévő 2 mm átmérőjü furatban szorosan illeszkedik az aluminium termopár-tartó /21/. Annak felhasitott végződése rögziti az Au + 0,03 atom% Fe- kromel termopárt. A termopár-tartó elmozdulását aluminium csavarral /23/ gátoljuk meg. A kriosztátban alkalmazott aluminium tisztasága 99,99 %.

A vázolt elrendezéssel a minta legalacsonyabb hőmérséklete 5,2 K^O, a minta tengelyének irányában mért maximális hőmérsékleteltérés kisebb mint 0,1 K^O. A hélium fürdő 0,1 ata nyomásig való levákuumozása mellett elérhető közepes mintahőmérséklet 3 K^O. Egy atmoszféra nyomáson az izotermikus henger /19/ nélkül mért legalacsonyabb hőmérséklet 6,4 K^O.

 $2/10 \text{ K}^{\circ}$ feletti mintahőmérsékleteket adiabatikus mintaelrendezéssel lehet előállítani. A 10^{-6} torr nagyságrendű vákuumtérben lévő kétrészű aluminium izotermikus burkolat /24/ homlokfelűlete fémesen érintkezik a hélium tartállyal, igy hőmérséklete megközelíti a folyékony hélium hőmérsékletét. Az izotermikus burkolaton belül 2 db ϕ lxO,2 mm méretű rozsdamentes acél csővel /26/ centrikusan illesztjük a mintatartót /20/. A mintatartó felső részének menetes nyilását aluminium fedél /25/ zárja le, ennek függőleges tengelyű furatában szilárdan illeszkedik a hengeres termopár tartó /21/ a már említett termopárral /22/. A mintatartó nagyobb átmérőjű kűlső hengerpalástjára az esztergálással kialakított horonyba tekercseljűk a manganin fütőtekercset /27/, amelynek fütőáramát a hőmérsékletszabályozó [2] a beállított hőmérsékletnek megfelelően szabályozza.

A leirt elrendezésnél a fütőteljesitmény nulla értéke mellett ll K^O az elérhető legkisebb mintahőmérséklet. A minta átlagos hőmérsékletét a fütőteljesitmény függvényében a hőegyensuly beállásával létrejött stacionárius esetekre a 2. ábrán láthatjuk.



2. ábra

A minta hőmérsékletének változása a fütőteljesitmény függvényében Megállapitható, hogy a minta és az izotermikus burkolat közötti sugárzásos hőátvitellel kicsiny fütőteljesitményekkel jelentős hőmérsékletemelkedést lehet elérni. A fütőteljesitmény kicsiny értékei mellett a hélium párolgási vesztesége még elfogadható.

Megfelelő hőmérsékletszabályozó alkalmazása esetén a hőmérsékletstabilitás 10^{-3} ... 10^{-4} K⁰, a minta középvonalában a két végpont hőmérséklete közötti maximális eltérés az egyensulyi helyzet beállása után nem több mint 0,1 K⁰.

70 K^O feletti hőmérsékletek előállitására a 2., szerinti elrendezést használjuk, és cseppfolyós hélium helyett cseppfolyós nitrogént alkalmazunk. Ebben az esetben egy további réz konstantán termopárt is elhelyezünk a mintatartó fedelébe.

A minta beállitását a kriosztát megfelelő mozgatásával, ill. a középpontos helyzet rögzitésével oldottuk meg:

- A/ a sugárnyaláb középpontjába való beállitás a függőleges irányban történő mozgatási lehetőséget követeli. Erre a célra szolgál 3 db változtatható hosszuságu csőláb /32/, amelyek szögosztása a $\sqrt[n]{}$ = 66⁰-os reflexiós szög felvételét is biztositja.
- B/ A diffraktométer forgástengelyébe a csőlábakra szerelt köralaku alaplemez központos furata vezeti a kriosztátot. A minta és a kriosztát egytengelyűségét a különböző hőmérsékletű koncentrikus héjak közé illesztett kiskeresztmetszetű állitható rozsdamentes központozó csavarok biztositják.

A minta pontos beállitását a kriosztát használatba vétele előtt a szobahőmérsékletű külső köpeny /12/ aluminiumból készitett alsó részének, az árnyékoló burának /6/ és az izotermikus hengernek /19/ leszerelése után gondosan ellenőriztűk.

A mintacsere a kriosztát meleg állapotában a fent leirt módon könnyen és gyorsan elvégezhető. A berendezés mérés közben felügyeletet nem igényel. A vákuumköpeny statikus vákuum tartásra alkalmas, szobahőmérsékleten 1.10^{-5} torr nyomásra vákuumozva a hütőközegek betöltése és a szelep lezárása után a mért nyomás kisebb mint 1.10^{-6} torr. A nyomás detektálására szovjet gyártmányu termokeresztes /28/ és ionizációs /29/ mérőcsöveket használunk. Ezek védőburkolattal ellátva a vákuumköpeny állandó részeit képezik.

A működés biztonságát a merev szerkezet, a csatlakozások és tömitések jó megválasztása és rejtett vagy védett elhelyezése, a mérésnél zavart okozó jelenségek /pl. a légnedvesség lecsapódása/ kiküszöbölése segítik elő. A kriosztát szerkezete lehetőséget ad statikus vákuumköpennyel, folyékony nitrogénnel és héliummal feltöltve járművön való szállításra.

Segédberendezések

A szintjelzők, töltő csövek, hőmérők, vákuumberendezések és hőmérsékletszabályozók – a kriosztát működtetésének nélkülözhetetlen eszközei – azonosak egy korábban épített kriosztát segédberendezéseivel [3].

Párolgási veszteség, mérési idő

A kriosztát alapvesztesége 4,2 K^{O} -os hélium hőmérséklet, 5,2 K^{O} -os mintahőmérséklet mellett óránként 0,05 lit. folyékony hélium és 0,1 lit. folyékony nitrogén. A hélium fürdő 0,1 ata-ig történő vákuumozásával elérhető kisebb mintahőmérsékleteknél a folyékony hélium párolgási vesztesége az állandósult állapot elérése után csak kis mértékü növakedést mutat. 10 K^{O} -tól 70 K^{O} -ig terjedő tartományban a hélium veszteség a fütőteljesitménytől függően növekszik. A folyadéktartályok adott ürtartalma és a párolgási vesztesége utántöltés nélkül. Ennél hosszabb mérési időt biztositanak hütőközeg utántöltés szükséges. Ez a művelet a szintérzékelők által adott jelzések alapján a laboratóriumban kidolgozott utántöltő berendezések segítségével automatikusan is elvégezhető.

Mérési eredmények

A 3. ábrán az $Mn_{0,9}Pt_{1,1}$ ötvözet 5,2 K⁰-on végzett neutrondiffrakciós mérésének eredményét mutatjuk be: a szórási maximumok helye és erőssége alapján meghatározott mágneses szerkezetet. Az ötödik maximum a neutronoknak a





kriosztát aluminium részein való szóródásából származik. Nagysága megegyezik a mintából származó maximumokéval, a mérést azonban nem zavarja, mert különválik.

Megjegyzendő, hogy aluminium helyett vanádiumot alkalmazva nem kapnánk maximumot, - ez feltétlenül előnyös - de hátrányos az, hogy a vanádium a maximumok közötti alap szórási szintet mintegy kétszeresére növeli, s ezzel rontja a mérési pontosságot.

Köszönetnyilvánitás

Köszönetet mondok Pintér Attilának és Pozsgai Gyulának a kriosztát elkészitésében és bemérésében kifejtett gondos munkájukért, Kádár Györgynek a bemérésben nyujtott értékes segítségéért és Krén Emilnek a mérési eredmények és a berendezés használata közben nyert tapasztalatok átadásáért.

Irodalom

- Krén, E., Pál, L., Szabó, P., Szigeti, B.: Neutron Diffraction Studies in Hungary KFKI 1/1966.
- [2] Balla J., Tompa K., Tóth F.: Mérés és Automatika, 10, 302 /1966/
- [3] Balla J: Magy. Fiz. F. 4, 327-348 /1967/

Érkezett 1967. aug. 25. KFKI Közl. 15.évf. 6.szám, 1967.

MAGYAR FIZIKAI FOLYÓIRAT XV/4. 1967.

HÉLIUM KRIOSZTÁT 2 K²-TÓL 300 K⁰-IG TERJEDŐ HŐMÉRSÉKLETEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA*

BALLA JÁNOS KFKI Szilárdtestfizikai Laboratórium

Szilárdtestfizikai kutatásokkal foglalkozó laboratóriumokban gyakori feladat fémek és ötvözetek vezetési tulajdonságainak — mint hővezetési tényező, elektromos ellenállás, mágneses ellenállásváltozás, fajhő stb. —, vizsgálata a hőmérséklet függvényében. Fontos elvi és egyre jobban növekvő gyakorlati (pl. szupravezetés, űrkutatás, maradékellenállás meghatározása) jelentősége van az abszolút nulla fokhoz közeli hőmérsékletekre, illetve pl. fázisátalakulások vizsgálatánál az alacsony hőmérsékletek széles tartományára kiterjedő vizsgálatoknak.

E mérési feladatok megvalósításához folyékony hélium és folyékony nitrogén hűtőközegek, speciális hőmérsékletszabályozók és különleges mérőberendezés, ún. *kriosztát* szükségesek.

A kriosztát szerkezete és működése

A vezetési jelenségek vizsgálatára szolgáló hélium kriosztát tervezésénél és építésénél az alábbi főbb szempontokat vettük figyelembe:

a) 2 °K-tól 300 °K-ig tetszőleges hőmérséklet előállítása és ± 0.1 °K pontossággal történő szabályozása;

b) minimálisan 48 órás mérési idő 4,21 °K-on a folyékony hélium utántöltése nélkül:

c) gyorsan és egyszerűen megvalósítható mintacsere a kriosztát működési hőmérsékletén;

d) a párolgási veszteségek alacsony szinten tartása (megengedett maximális párolgási veszteség 0,1 liter folyékony hélium óránként);

e) sokoldalú használhatóság, beleértve a 45 mm-nél nagyobb pólustávolságú mágnesnél, ill. légrés-átmérőjű szolenoidnál való alkalmazást;

f) a szerkezet és a működtetés egyszerűsége;

g) a meghibásodások könnyű elhárítási lehetősége.

A kriosztát léptékhelyes vázlatát az 1. ábra szemlélteti. A kívánt mérési időt az 5,51 űrtartalmú folyékony hélium tartály, a párolgási veszteségek alacsony szinten tartását a hővezetés és hősugárzás elleni védelem, a szolenoidban vagy mágnespólusok közötti elhelyezést a 45 mm külső átmérőjű alsó nyúlvány biztosítják.

A bemutatott elrendezésben a folyékony héliumba merülő kísérleti kamrával (18) szerelt kriosztát mágneses fázisváltások vizsgálatára szolgál 2–3 mm átmérőjű

* Érkezett 1966. okt. 11.

hengeres próbatesteken a hélium hőmérséklettől 65 °K-ig terjedő intervallumban.

A kriosztát belső terét foglalja el az 1 mm vastag újezüst lemezből keményforrasztással összeállított, külső felületén tükörfényesre polírozott folyékony hélium tartály (1), amelynek alsó nyúlványát $\emptyset 22 \times 0.5$ mm méretű rozsdamentes acél cső



1. ábra. A HÜ-104-es típusú hélium kriosztát szerkezeti vázlata. I - folyékony hélium tartály, 2 - rozsdamentes acél nyakcső Ø 33,6×0,3 mm; 3 - alsó nyúlvány cső; 4 - központozó fenék; 5 - folyékony nitrogén tartály; 6 - 77,4 °K hőmérsékletű árnyékoló bura; 7 - teflon betét; 8 - központozó cső; 9 - aktív szén; 10 - folyékony nitrogén töltő-cső; 11 - nitrogén párologtató cső; 12 - külső vákuumköpeny; 13 - szerelőkarima; 14 - fedél; 15 - vákuumozó csonk; 16 - teflon tömítés; 17 - mintatartó tömítés; 18 - kísérleti kamra; 19 - mintatartó cső; Ø 4×0,2 mm; 20 - réz mintatartó; 21 - központozó cső; 22 - fűtőtekercs; 23 - termopár; 24 - ellenálláshőmérő; 25 - vákuumszelep; 26 - termokeresztes vákuummérő-cső, 27 - ionlzációs vákuum mérő-cső; 28 - folyékony nitrogén szintjelző; 29 - folyékony hélium felső szintjelző tekercs; 30 - folyékony hélium alsó szintjelző tekercs.

I - folyékony hélium betöltés; II - hélium párolgás; III - folyékony hélium vákuumozásáhozszivattyú csatlakozás; <math>IV - folyékony hélium szintjelzők kivezetése; V - folyékony nitrogén betöltés; VI - folyékony nitrogén párolgás; VII - folyékony nitrogén szintjelző kivezetése; VIII - vákuumrendszer csatlakozás a vákuumköpeny evakuálására; <math>IX - vákuumrendszer csatlakozás a kisérleti kamra evakuálására.

329

(3) képezi. A nyúlvány cső (3) központozó végződése (4) állítja a kriosztát középvonalába a kísérleti kamrát (18) és az anyagmintát. A 4,21 °K vagy annál kisebb hőmérsékletű folyadéktartály (1) \oslash 33,6×0,3 mm-es rozsdamentes acél nyakcsövön (2) keresztül van összekötve a szobahőmérsékletű környezettel. A nyakcső adott átmérője a hélium tartály bevezetéseihez szükséges minimális körkeresztmetszetet, a 0,3 mm-es falvastagság pedig a vákuumköpeny gáztömör elválasztását biztosítja, és mint elkerülhetetlen hőhíd éppen kis méreteinél és anyagminőségénél fogva nagy hővezetési ellenállást képvisel. A hővezetési ellenállás növelése céljából az 1 mm vastag rézlemezből keményforrasztással készített 2,5 liter űrtartalmú, nikkelezett és tükörfényesre polírozott felületű folyékony nitrogén tartály (5) belső csőköpenye a folyékony hélium-tartályból 230 mm távolságra csatlakozik a nyakcsőhöz (3), s ez a forrasztott csatlakozási hely 55 mm távolságban van a kriosztát felső szobahőmérsékletű peremétől (13).

A folyékony nitrogén 77,4 °K-os hőmérsékletét hővezetéssel veszi fel a réz árnyékoló köpeny (6), amelynek alsó végén levő teflon betét (7) a polírozott felületű újezüst lemezből (lemezvastagság 1,25 mm) keményforrasztással összeerősített külső vákuumköpeny (12) \emptyset 45×1 mm méretű sárgaréz csőnyúlványába erősített \emptyset 3×0,5 mm-es rozsdamentes acél központozó csövet (8) választja el a hideg felülettől. A külső vákuumköpeny (12) 1 at külső nyomásra van igénybevéve, a lemezpalást szilárdságát peremezéssel növeltük meg.

Az árnyékoló bura egymással jó hőkontaktusban levő részei összeforrasztás után tükörfényesre lettek polírozva, majd felületüket a hősugárzás elleni védelem céljából galvanikus úton néhány mikron vastagságú ezüstréteggel bevontuk és tükrösítettük. Megjegyzendő, hogy a bura aranyozásával a sugárzás elleni védelem további javítását lehetne elérni. Az árnyékoló bura a hélium-tartályt körülvevő vákuumteret két részre osztja, a tér belső része a külsővel a cseppfolyós nitrogén tartály feletti köralakú áttöréseken van összekötve.

A különböző hőmérsékletű hengerpalástok közötti távolságok állandó értéke a hőveszteségek alacsony szinten való tartásán kívül a kriosztátban végzett mérés pontosságának is feltétele lehet. Ezért az egymásba illeszkedő hengerpalástok elkészítésénél és szerelésénél az egytengelyűséget feltétlenül biztosítani kell. Ha hideg állapotban a hélium-tartály alsó csőnyúlványa (3) a kriosztát középvonalából kimozdulna, elmozgását megfelelő helyen alkalmazott kis-keresztmetszetű rozsdamentes acél távköztartóval kell megakadályozni.

A folyékony nitrogén tartály (5) alsó részén övszerűen helyezkedik el a kb. 240 cm³ térfogatú aktív szén (Nuxid BO) adszorber, amely vákuumozás után még a vákuumköpenyben maradt gázmolekulák adszorpciós megkötésével járul hozzá a vákuum további javításához. A behelyezett aktív szén adszorpciós kapacitása a folyékony nitrogén hőmérsékletén 1.10⁻³ torr-nál kisebb nyomáson kb. 100 N cm³ levegő.

A folyékony nitrogént a vákuumköpenyen áthaladó $\emptyset 6 \times 0,5$ mm-es újezüst csövön (10) vezetjük be a nitrogén tartály alsó szintjére. A keletkezett nitrogén gőz a folyadék feletti térből az $\emptyset 8 \times 0,5$ mm-es újezüst csövön távozik.

A hélium-tartályba merülő csöveket illetve azok vezető és tömítő perselyeit keményforrasztással rögzítettük a rozsdamentes acél fedélbe (14). A 4,21 °K-nál kisebb hőmérsékletek előállítására szükséges redukált nyomást a vákuumozó csonkon (15) lehet előállítani. A fedél (14) és a vákuumozó csonk (15) tömítésére az alacsony hőmérsékleteken is használható teflon gyűrű (16) szolgál. Az $\emptyset 4 \times 0.2$ mm méretű rozsdamenes acél mintatartó cső (19) felső meleg vége a kísérleti kamrába (18) történő bevezetésnél gumigyűrűvel (17) van tömítve. A cső (19) alsó végéhez csatlakozik az elektrolitikus rézből készített mintatartó (20), amelynek középvonalba állítását az $\emptyset 2 \times 0.2$ mm-es rozsdamentes acél központozó cső (21) végzi. A hengeres alakú mintát a mintatartó középpontos furatába helyeztük, és a furatot a mintával azonos átmérőjű réz hengerrel lezárva a tengelyirányú elmozdulással szemben a központozó cső (21) menetes nyúlványával rögzítettük.



2. ábra. A mágneses fázisváltozások vizsgálatára alkalmas mintatartó vázlata.
M — minta;
MT — mérőtekercs;
RH — rézhenger;

- 20 mintatartó;
- 21 központozó cső;
- 22 fűtőtekercs;
- 23 termopár;

24 — platina ellenálláshőmérő

A mintatartó (20) külső felületére több-bekezdésű menetet vágtunk. Az egyik menetben a szigetelt manganin huzalból bifillárisan tekercselt 100 ohmos fűtőtekercset (22), a másikban a szobahőmérsékleten 100 ohm ellenállású, bifilláris tekercselésű szigetelt platina ellenálláshőmérőt (24) helyeztük el. A mintatartó külső méreteit úgy adtuk meg, hogy az előbbiektől és a mintatartótól elektromosan elszigetelve a mérőtekercs is felvihető legyen. A platina ellenálláshőmérő (24) mellett Au + 0,03 atom % Fe-kromel termopárt (23) is beépítettünk a 36 °K alatti hőmérsékletek mérésére. A mintatartó vázlatát lásd a 2. ábrán.

Az $\emptyset 15 \times 0.5$ mm méretű rozsdamentes acél csőből készített kísérleti kamra (18) felső meleg végén a IX jelű csatlakozáson keresztül történik a kamra kívánt nyomásának előállítása: atmoszferikus vagy redukált nyomású hélium gáz töltet, ill. nagyvákuum. A fűtő- és mérőtekercs, továbbá a hőmérők egymástól elszigetelt kivezetései a mintatartó cső (19) belső furatában haladnak, és a cső felső meleg végén araldit ragasztással vannak tömítve.'

A leirt mintaelrendezés mellett a mintacsere hideg állapotban is könnyen és gyorsan elvégezhető. Kicsavariuk a gumigyűrű (17) feletti tömítőcsavart és a mintatartót a benne elhelyezett próbatesttel együtt kiemeljük. majd a tömítőcsavar helyébe azonnal behajtott menetes dugóval hermetikusan zárjuk a kísérleti kamrát (18). A kiemelt részeket meleg levegővel szobahőmérsékletre hozzuk és megszárítjuk. A központozó cső (21) lecsavarásával a minta alatti réz henger (RH) és a minta csipesszel eltávolítható. Az új próbatest elhelyezése után visszahelyezzük a réz hengert (RH), becsavarjuk a központozó csövet (21), nyitjuk a kísérleti kamrát és annak felső nyílásába gyorsan bevezetjük a mintatartót (20). A párolgási veszteség mérséklése érdekében a szobahőmérsékletű fém rendszert néhány percig a folyékony hélium szintje felett tartjuk előhűtés céljából. Ezután a mintatartó csövet (19) végső helyzetébe hozzuk - kö-

zépvonalba állítását a központozó cső (21) végzi el —, majd a tömítőcsavar meghúzásával helyreállítjuk az eredeti állapotot. A mintatartó kivétele és visszahelyezése közben a kísérleti kamra lelevegőzésének megakadályozására a IX jelű

HÉLIUM KRIOSZTÁT 2 K°-TÓL 300 K°-IG TERJEDŐ HŐMÉRSÉKLETEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

csatlakozással összekötött gumiballonból folyamatosan néhány torr túlnyomású hélium gázt nyomunk a kísérleti kamrába (18). A mintacsere szokásos időtartama 4-5 perc.

Å folyékony hélium betöltésére szolgáló vákuumköpenyű töltőcső az I jelű nyíláson dugható be a kriosztátba. Tömítésére paragumi tömlőből levágott 20–30 mm hosszú csődarabot használunk. Az elpárolgott hélium gázt a II. jelű csőcsonkon vezetjük ki a héliumtartályból, és paragumi tömlőn juttatjuk el a gyűjtővezetékhez vagy a gumiballonhoz.

A vákuumköpeny evakuálását a 20 mm átmérőjű csőmembrános vákuumszelepen (25) keresztül lehet civégezni. A szelepet elzárva a hideg kriosztát statikus vákuumköpenyében a nagyvákuum hosszú időn keresztül fenntartható. A köpenyben uralkodó nyomást a közös csatlakozó csonkra szerelt termokeresztes-vákuummérőcső (26) és az ionizációs-vákuummérőcső (27) detektálja.

A kriosztát működése szempontjából fontos folyadékszintek pillanatnyi értékének jelzésére, ill. állandó értéken tartására szolgálnak a nitrogén szintmutatója (28) és a hélium felső és alsó szintjelzője (29, ill. 30). Ezek, továbbá a hőmérők bővebb ismertetését lásd a segédberendezéseknél.

A kriosztát a 2 °K-tól 300 °K-ig terjedő hőmérséklet-tartományban a következő módon működtethető:

a) 4,21 °K-nál kisebb hőmérsékletek előállítására a héliumfürdő feletti nyomást kell csökkenteni. A folyadék felveszi a beállított nyomáshoz tartozó egyensúlyi hőmérsékletet, ill. az elérendő hőmérsékletnek megfelelő nyomást a kriosztát se-

gédberendezését képező szívásszabályozóval lehet előállítani. 2 °K-ot 20 m³/h szívóteljesítményű, ennél kisebb hőmérsékletet 30 m³/h szívóteljesítményű kétfokozatú — szívó és nyomóoldalán egyaránt héliumtömör — elővákuumszivatytyúval tudtunk elérni. E hőmérséklettartományban a minta közvetlenül a folyadékfürdőben, vagy az elérendő legkisebb hőmérséklethez tartozó egyensúlyi nyomásnál valamivel kisebb redukált nyomású hélium gázzal töltött kísérleti kamrában (18) lehet.

b) 4,21 °K-tól 65 °K-ig a mintát a héliumfürdővel körülvett, atmoszferikusnál valamivel kisebb nyomású hélium gázzal töltött csőbe helyezve megvárjuk, amíg felveszi a folyékony hélium hőmérsékletét v. ahhoz közel álló hőmérsékletet. A kísérleti kamra a benne elhelyezhető mintatartóval a 3. ábrán látható. Ezután a kísérleti kamrát 1·10⁻⁵-nél kisebb nyomásig vákuumozzuk és a mintatartóra felvitt fűtőtekercset az elektronikus hőmérsékletszabályozóval a hálózatra kapcsoljuk. A beállított hőmérsékletnek meg-



3. ábra. A kísérleti kamra és az abban elhelyezhető mintatartó

felelő fűtőáram szabályozását a hőmérsékletszabályozó a továbbiakban automatikusan végzi el. Mivel ebben az esetben a minta és a 4,21 °K-os környezet közötti hőátvitel egyetlen lehetséges módja a sugárzás, kis fűtőteljesítménnyel nagy hőmérsékletemelkedés biztosítható, és a párolgási veszteség sem nő jelentékeny mértékben.

c) 65 °K-tól a folyékony nitrogén normál forráspontjáig (77,4 °K-ig) az a) szerinti mintaelrendezés mellett folyékony hélium helyett cseppfolyós nitrogént alkalmazva és a kísérleti kamrát atmoszferikus nyomású hélium gázzal feltöltve, juthatunk el. A redukált nyomások beállítására az a) esetben is használt szívás-szabályozót és vákuumszivattyút használjuk.

d) 77,4 °K-tól 300 °K-ig a b)-nél ismertetett módszert alkalmazzuk, természetesen itt is folyékony hitrogénnel töltjük meg a héliumtartályt.

Megjegyzendő, hogy a 2 °K-tól 300 °K-ig terjedő teljes hőmérséklettartomány előállítható folyékony héliummal az a) és b) eljárás szerint, de nagyobb mintahőmérsékletnél már jelentékeny lesz a sugárzásos hőátvitel következtében elpárolgó cseppfolyós hélium mennyisége.

Segédberendezések

A kriosztát használata közben az alábbiakban ismertetésekre kerülő segédberendezések az egyes műveletek végrehajtását és a főbb jellemzők ellenőrzését, ill. szabályozását biztosítják.

1. Szintjelzők

A folyékony nitrogén szintjének jelzésére 0,1 mm átmérőjű nikkelhuzal ellenállásváltozását használjuk: elektromos ellenállása szobahőmérsékleten 7 ohm, a folyékony nitrogén hőmérsékletén pedig 0,7 ohm. A tekercs áramkörébe 10 V-os egyenfeszültségű telepet és egy 10 ohmos állandó értékű ellenállást kapcsolva az áthaladó áram hatására a folyadék felszíne felett néhány milliméterre levő tekercs ellenállása a folyadék és gőz hővezetése közötti különbség következtében 1 ohmra nő. Ennek megfelelően a szintjelző kapcsain mérhető feszültség folyékony nitrogénbe merült tekercsnél 0,655 V, a folyadékkal azonos hőmérsékletű gőzben levőknél 0,935 V. A nikkel-tekercs az automatikus folyékony nitrogén utántöltő érzékelőjeként használható, ha a beavatkozó szerv (pl. a folyékony nitrogén szállítóedénybe helyezett 30 W teljesítményű párologtató tekercs) áramkörébe megfelelő adatokkal rendelkező diódát (teljesítmény csúcs 10 A, 400 Vsnyitófeszültség 0,8 V, 50–100 mA) kapcsolunk. Egyszerű szintjelzőként történő alkalmazásnál a beavatkozó szerv helyett pl. 24 V-os jelzőlámpa van az áramkörben. A szintjelzőt és a párologtató tekercset lásd a 4, ábrán.

A folyékony hélium tartályban a megengedett — nyugodt, és csak kis mértékben párolgó — felső, ill. alsó folyadékszintet a két nióbium tekercs kapcsán mérhető feszültség eltűnése jelzi. A huzal átmérője 0,1 mm, a nióbium ún. ugrási hőmérséklete $T_k = 8,7-8,9$ °K. A szintmutató igen egyszerű kapcsolását az 5. ábrán, a teflon tekercstartóra feltekercselt hélium szintindikátorokat a 6. ábrán mutatjuk be. Ismerve a nióbium ellenállásváltozását a hőmérséklet függvényében, a mért feszültség alapján a kriosztát előhűtésének menetét is ellenőrizni tudjuk: pl. az ábrán



HÉLIUM KRIOSZTÁT 2 K°-TÓL 300 K°-IG TERJEDŐ HŐMÉRSÉKLETEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

4. ábra. Folyékony nitrogén szintjelző (1) és párologtató (4) tekercs



5. ábra. A folyékony hélium szintjelző kapcsolási vázlata



6. ábra. A folyékony hélium szintjelző niobium tekercsei



7. ábra. Folyékony héljum töltőcső.

BALLA J.

vázolt kapcsolásnál $U_{\vec{E} \ 300\ ^{\circ}K} = 0,213\ V;$ $U_{\vec{E} \ 77.4\ ^{\circ}K} = 0,147\ V$ és $U_{\vec{E} \ 4,21\ ^{\circ}K} = 0\ V.$ A szintmutatók kivezetéseit a IV jelű helyen araldittal tömítettük.

2. Töltőcsövek

A cseppfolyós nitrogént szigetelés nélküli paragumi tömlőn kb. 0,1 att túlnyomással nyomjuk a szabványos szállítóedényből a kriosztát nitrogéntartályába,

A folyékony héliumot vákuumköpenyű csövön keresztül néhány torr túlnyomással töltjük át a 101 űrtartalmú szállítóedényből a kriosztát héliumtartálvába. A belső folyadékvezeték Ø4×0.2 mm méretű rozsdamentes acél cső, a külső cső sárgaréz. A két cső közötti teret meleg állapotban 1.10⁻⁵ torr nyomásig vákuumoztuk és hermetikusan zártuk. A zárási műveletet vákuumozás közben végeztük el: lágy rézcső (\emptyset 6×1 mm) szívócsonknál hidegfolvatással és lecsípéssel, kovár-üveg szívócsonknál az üveg összeolvasztásával. A belső csővel jó hőkontaktusban levő aktív szén adszorber (5-10 gr) a folvékony hélium hőmérsékletére hűlve a vákuumot

tovább javítja. A 7. ábrán látható töltőcsővel a szállítóedényben gumiballonnal létrehozható nyomásviszonyok mellett percenként 0,5---0,8 liter folyékony héliumot tudtunk kb. 20%-os veszteséggel áttölteni. A folyadékvezetékbe épített csőmembrános tűszelep a folyadékcső töltés előtti légtelenítését és a folyadékáram biztos zárását teszi lehetővé.

3. Hőmérők

a) 300 °K-tól 30 °K-ig a mintatartóra tekercselt — szobahőmérsékleten 100 ohm ellenállású — platina ellenálláshőmérőt használjuk. Bár a tiszta platina fajlagos ellenállásának hőmérsékletfüggése jól ismert és 90,2 °K-ig (a folyékony oxigén forráspontja) az általános érvényű ellenállás-hőmérséklet interpolációs egyenlet, továbbá a normál-atmoszferikus nyomástól eltérő légnyomásoknál alkalmazandó korrekciós egyenlet is rendelkezésre áll, az ennél kisebb hőmérsékletekre való tekintettel a hőmérőt a szekunder hőmérsékleti fix-pontok, továbbá hidrogén gőznyomás-hőmérő segítségével kalibrálni kell. A jelzett hőmérséklettartományban a platina ellenálláshőmérő az elektronikus hőmérsékletszabályozó érzékelőjét képezi. A platinaellenállás viszonylag kis hőmérsékletegyütthatója miatt különös gondal ügyeltünk a vezeték és kontaktusellenállásokra, továbbá a platinaellenállás és a réz hozzávezetés csatlakozásainál fellépő termoelektromos feszültség kiküszöbölésére.

b) 36 °K és 1,5 °K között az utóbbi években elterjedt Au +0,03 atom % Fe-

HÉLIUM KRIOSZTÁT 2 K°-TÓL 300 K°-IG TERJEDŐ HŐMÉRSÉKLETEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

kromel termopárt alkalmazzuk, amelynek érzékenysége jóval meghaladja az eddig ismert termopárokét. Referencia hőmérséklet 4,21 °K, pontosság 1%. 'Tájékoztatásul néhány pontra vonatkozóan az I. táblázatban megadjuk az azonos anyagból készült toldásmentes hozzávezetéseknél érvényes kalibrációt [1].

I. TÁBLÁZAT

A speciális tisztaságú	Au+0,03 atom % Fe	-kromel ter-
mopár kalibrációja	,5-36 °K-ig 4,21 °K-c	os referencia
생활하는 것 모님의 전 문법을 얻었다.	hőmérsékletnél	

Hőmér- séklet T(°K)	Érzékenység S(T) (μV/°K)	Átlagos érzékenység, f(T) (μV/°K)	Termofeszültség E(T) (μV)
1.5	10,54	12,43	- 33,70
2	11.51	12,74	- 28,17
2.5	12,16	13,00	22,24
3	12,71	13,23	16,02
3.5	13,15	13,43	' 9.55
4	13,55	13,63	- 2,88
5	14,19	13,95	11,01
6	14,62	14,21	25,42
7	15,04	14,44	40,27
8	15.33	14,63	55,43
9	15.49	14.80	70,88
10	15,65	14,92	86,37
12	15.83	15.13	117,9
14	15.74	15.28	149,6
16	15.59	15.34	. 180,9
18	15.36	15,36	211.8
20	15.14	15.35	242,4
23	14,43	15,24	286,4
26	14,10	15,11	329,2
30	13,54	14,92	384,5
33	13,29	14,76	244,9
36	13.06	14.60	464.1

4. Hőmérsékletszabályozók

a) Szívásszabályozó

A folyékony hélium és a folyékony nitrogén normál forráspontja alatti hőmérsékleteket — mint már említettük — a fürdő vákuumozásával lehet előállítani. A kívánt hőmérséklethez tartozó gőznyomásgörbe szerinti egyensúlyi nyomás beállítása és stabilizálása a vákuumszivattyú szívócsővébe iktatott síkmembrános szívásszabályozón történik. Szabályozási tartomány abszolút nyomás értékben 760—10 torr, tehát a folyékony héliummal megvalósítható hőmérséklettartomány 4,211 °K-tól, 1,738 °K-ig terjed. A szabályozás pontossága e hőmérsékletközben jobb mint $\pm 0,01$ °K. A folyékon nitrogénnel elérhető hőmérsékleteknél a szabályozás pontossága 760—600 torr között $\pm 0,1$ °K, 600 torr alatt jobb mint $\pm 0,01$ °K. A 8. ábrán bemutatott kapcsolási vázlat szerinti HÚ—106-os tipusú szívásszabályozó működése a következő:

a síkmembrános szabályozót (SR), a puffer tartályt (P) és a csővezetéket a kriosztát munkaterével együtt légtelenítjük a vákuumszivattyú segítségével;

a kriosztát héliumtartályát és a szívásszabályozót az SZ1 szelepen keresztül összeköttetésbe hozzuk a hélium gyűjtővezetékkel, és feltöltjük hélium gázzal;

a kriosztát folyékony hélium feltöltése alatt a párologtatás a szívásszabályozón keresztül történik, ehhez az SZ1 szelepet nyitni, az SZ2, SZ3 és SZ4 szelepeket pedig zárni kell:



8. ábra. A szívásszabályozó kapcsolási vázlata.

SR — síkmembrános szabályozó; P — puffer tartály, V=1 dm³; I — felső fedél; 2 — alsó fedél;
 3, 4 — sárgaréz szitaszövet, lyukméret 0,1 mm; 5, 6 — csőcsatlakozók; 7 — műselyemmel erősitett műanyag síkmembrán; 8 – szorítócsavarok, M 5;

I – csatlakozás a kriosztáthoz; II – csatlakozás a szivattyúhoz; III – csatlakozás a hélium gyűjtöhöz

a folyadékfürdő vákuumozása kezdetén SZ1, SZ2 és SZ3 szelepek zárva vannak, a vákuumozást az SZ4 szelepen keresztűl végezzük az elérendő hőmérsékletnek megfelelő egyensúlyi nyomásig:

e nyomást az SZ3 szelep nyitásával a puffertartályba és a membrán (7) feletti térbe vezetjük, zárjuk az SZ3 majd az SZ4 szelepet;

a vákuumozás czeknél a szelepállásoknál a sikmembrános szabályozón (SR) keresztül folytatódik és a beállított nyomás fenntartása az alábbiak szerint valósul meg: ha megnő a nyomás a kriosztátban, a membrán kissé kitér a szívókamra felső része felé és ezzel nő a szívási keresztmetszet; ellenkező esetben a membrán fölötti nyomás a nagyobb értékű, és a sikmembránt a szívókamra alsó felületéhez szoritva csökkenti az áramlási keresztmetszetet.

A szívásszabályozót sárgarézből készítettük, a membránnal érintkező felületeket gondosan megmunkáltuk. A membrán anyaga az ipar által előállított pneumatikus szabályozókban található membránokéval azonos.

HÉLIUM KRIOSZTÁT 2 K°-TÓL 300 K°-IG TERJEDŐ HŐMÉRSÉKLETEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

b) Elektronikus hőmérsékletszabályozó

A folyékony hélium és a folyékony nitrogén normál forráspontja feletti hőmérsékletek előállításánál a fűtőáram szabályozására a laboratóriumunkban kidolgozott hőmérsékletszabályozót (NV–218 típusú egyenfeszültségű erősítő és NV–220 típusú végfokozat) alkalmazzuk [2].

Az egyenfeszültségű erősítő nagy érzékenysége lehetővé teszi, hogy az ismertetett termopár használatánál 1,5–36 °K hőmérsékletek között az elérhető pontosság jobb mint $\pm 0,006$ °K.

Szobahőmérsékleten 100 ohm ellenállású platina hőmérővel a 30 °K-tól 300 °K-ig terjedő intervallumban 1μ W hőmérő disszipációnál a pontosság az előbbivel azonos.

A hőmérsékletszabályozóhoz csatlakoztatható NV-213 programvezérlő lehetőséget ad a hőmérséklet beállított emelkedési vagy süllyedési idővel történő lineáris változtatására.

5. Félautomatikus működésű vákuumrendszer

A kriosztát vákuumköpenyének légtelenítésére a HÜ—127 tipusú félautomatikus vákuumrendszert használjuk. Szívósebessége elővákuum üzemben 8 m³/h, nagy-vákuum üzemben az olajdiffúziós szivattyú szívócsonkján 10^{-5} torr nyomástartományban kb. 1001/sec. A rendszer a kriosztát előtti háromjáratú vákuumszelep (típus sz.: HÜ—128) segítségével a folyadékfürdőbe merülő kísérleti kamra vákuumozására is felhasználható. A vákuumrendszer kapcsolási vázlata a 11. ábra egy részletét (9-től 11-ig terjedő tételek) képezi, elektromos kapcsolását a 9. ábrán mutatjuk be. Az ábra alapján látható, hogy a vákuumrendszer teljes védelmet nyújt az előforduló zavarok ellen, és automatikusan elvégzi a leállást. Indításához külső beavatkozás szükséges.

A kriosztát üzembeállítása és használatának tapasztalatai

Az üzembeállítás eredményessége érdekében a kriosztát készítését igen nagy gonddal végeztük, és az alábbiakra különös figyelmèt fordítottunk:

1. A készülék önálló részegységeinek vákuumbiztos gáztömör keményforrasztása és a forrasztási helyek óvatos megmunkálása (csiszolása). Forrasztás előtt a felületeket pácolással fémtiszta állapotba hoztuk és zsírtalanítottuk, forrasztás után a keletkezett oxidokat leoldottuk.

2. A részegységeket összeszerelésük előtt egyenként háromszor szobahőmérsékletről a folyékony nitrogén hőmérsékletére hűtöttük. Ezt követően nyomáspróbának, hermetikussági vizsgálatnak és héliumos vákuum-lyukkeresésnek vetettük alá. A talált hibákat kijavítottuk, és a vizsgálatokat a hiba kijavítása után megismételtük.

3. A teljesen hibátlan, ellenőrzött részegységek szerelésénél gondosan ügyeltünk a koncentrikus héjak egytengelyűségére.

4. Az összeillesztett részeket forrasztás előtt teljes felületükön megtisztítottuk és zsírtalanítottuk.

5. A használat közben keletkező hibák könnyű javítása céljából a részegysége-

2 Fizikai Folyóirat XV/4

ket lágyforrasztással kötöttük egymáshoz korróziót vagy későbbi gázfelszabadulást nem okozó folyatóanyagok alkalmazásával.

A kriosztát üzembeállításánál a következő műveleteket végeztük el:

a) A köpeny vákuumozása közben az aktív szén (behelyezése előtt 900 °C-on felületnövelő hőkezelést végeztünk) melegítése 80 °C-ig. A szobahőmérsékletű rendszerben $1 \cdot 10^{-5}$ torr vákuumot értünk el.

b) A héliumtartály légtelenítése és megtöltése héliumgázzal, folyékony nitrogén betöltés a nitrogéntartályba, az árnyékoló bura és a héliumtartály lehűlési menetének felvétele.



9. ábra. A HÜ-217 típusú félautomatikus működésű vákuumrendszer elektromos kapcsolása M_1 — elektromágnessel működtetett vákuumszelep; M_2 — elektromágnessel működtetett lelevegőző szelep; I — elővákuumszivattyú; II — diffúziósszivattyú fűtés; III — hűtővízkapcsoló; IV — vákuummérő csatlakozások

Az árnyékoló burán a nitrogéntartály alsó szintjétől 100, 275 és 450 mm-re (legtávolabbi pont) réz-konstantán termopárokkal mértük a hőmérsékletet. A különböző távolságban levő pontokon azonos időben mérhető hőmérsékletkülönbséget nem tapasztaltunk. A nitrogén betöltésétől számított 1 órán belül az árnyékoló bura 77,4 °K-ra hűlt.

A héliumtartály 5 óra alatt néhány fok eltéréssel felvette a folyékony nitrogén hőmérsékletét.

A vákuumköpenyben a 77,4 °K-os hőmérsékletű előhűtés után 1.10⁻⁶ torr volt a vákuum értéke, és a kriosztáton levő vákuumszelep lezárása, tehát statikus

HÉLIUM KRIOSZTÁT 2 K°-TÓL 300 K°-IG TERJEDŐ HŐMÉRSÉKLETEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

állapotban is változatlan maradt. A későbbiek folyamán — miután a kiterjedt fémfelületeken megkötött levegőmolekulákat kiszivattyúztuk — a statikus vákuum értéke közel egy nagyságrenddel megjavult.

c) Folyékony hélium betöltés és a párolgási veszteségek mérése. A kriosztát alapveszteségének megállapítására a héliumtartály felső nyílását fémfedéllel lezártuk. A záróelemen csak a hélium betöltésére és párologtatására szükséges csőcsonkok voltak elhelyezve. A folyadék felé néző belső felületére 5 cm vastag műanyaghab hőszigetelő tárcsát, a tárcsa alsó síkjára 0,5 mm vastagságú polírozott aluminiumlemezt erősítettünk. A veszteségmérés alatt a héliumfürdő csak a nyakcsövön keresztül volt összeköttetésben a szobahőmérsékletű környezettel. A párolgási veszteség értékét sok körülmény befolyásolta: a betöltött folyadék mennyisége, az aktív szén adszorber elhelyezése (hélium v. nitrogén zónán), a légnyomás és a külső hőmérséklet nagysága, a hélium tartály meghibásodása stb.

A cseppfolyós hélium betöltésének menete a 11. ábrán követhető: 1. A szállítóedényt (1) úgy helyezzük a kriosztáthoz (2), hogy a töltőcsövet (3) kényelmesen bevezethessük és kiemelhessük. Töltés előtt a szállítóedény a nyitott H3 szorítón keresztül párolog a hélium-hálózatra. A H4 és H5 zárt állapotú szorítók az áttöltéshez szükséges túlnyomást biztosító gumiballont (5), az ugyancsak zárt állapotú H6 szorító pedig a tárolóedény szállítása közben elpárolgott héliumot összegyűjtő nagyobb méretű gumiballont (már eltávolitva) csatlakoztatják. A nyitott H2 szorítón keresztül a kriosztát hélium tartálya a hélium hálózat néhány torr túlnyomása alatt áll, H1 zárt állapotban van.

2. Záriuk H3 szorítót.

3. Kivesszük a szállítócdény (1) nyílását záró dugót, és a szabaddá vált nyílásba kb. 350-400 mm mélyen lesüllyesztjük a töltő cső szelepes végét. Ebben a helyzetben tartva 1--2 percig előhűtjük a töltőcsövet.

4. Zárjuk H2 szorítót, hogy a kriosztát töltőnyílásának nyitásakor a hálózatból ne legyen nagy héliumyeszteség.

5. A töltőcsövet leengedjük a szállítóedénybe, szelepnélküli végét ezzel egyidejűleg beillesztjük a kriosztát töltőnyilásába. A csatlakozási helyeket a szállítóedénynél és a kriosztátnál egyaránt hermetikusan eltömítjük. Erre a célra a szállítóedénynél az edény tartozékát képező menetes tömszelence, a kriosztátnál paragumitömlőből levágott csődarab szolgál.

6. Nyitjuk H2 szoritót.

A művelet közben a szállítóedényben keletkező gázt H3-on keresztül a hálózatba vezetjük.

7. Zárjuk H3 és nyitjuk H4, H5 szorítókat. A szállítóedényben a gumiballon (5) összenyomásával 80–100 torr túlnyomást létesíthetűnk. A nyomás mérésére H6 segítségével higanymanométer köthető a szállítóedény gázterére.

A töltő cső szelepének nyitását úgy szabályozzuk, hogy a kriosztátban a nyomás ne emelkedjen 100 torr fölé. Értékét a rákapcsolt higanymanométer (4) jelzi.

Az áttöltéshez szükséges nyomáskülönbséget (30–80 torr) a H1 szorítónál csatlakoztatható gáztömör elővákuumszivattyúval is előállíthatjuk. Ehhez 111-et kissé, a töltőcsövön levő szelepet nagymértékben nyitni, H2-t pedig zárni kell.

8. Az áttöltés befejezése után a szállítóedényben uralkodó túlnyomást H3-on keresztül leeresztjük a hálózatba, kiemeljük a szállítóedényen és a kriosztáton hermetikusan elzárjuk, ellenőrizzük, hogy a kriosztát akadálytalanul párologhasson a hálózatra.

2.

BALLA J.

A kriosztát felső részének visszamelegedése után a folyékony nitrogén tartályt is utántöltöttük, majd a hélium és a nitrogén párologtató vezetékekre gázórákat kapcsolva megkezdtük a veszteségmérést. A leolvasott értékeket a légköri nyomás és a hőmérséklet szerint korrigáltuk. A gázveszteségeket így normálköbméterben meghatározva számoltuk a folyadékveszteséget. A mérési eredményeket a II. táblázatban foglaltuk össze. Mérés alatt a kriosztát vákuumköpenyében zárt vákuumszeleppel sztatikus állapotban a nyomás kisebb mint 1.10⁻⁷ torr.

II. TÁBLÁZAT

A mérés sorszáma Betöltött He menr (lit)	Betöltött foly.	. Környezeti g hömérséklet (C°)	Légköri nyomás (torr)	A foly. He veszt.		A foly. N ₂ veszt	
	(lit)			lit/h	lit/2-th	lit/h	lit/24h
1	0,5	20	722	20 perc alatt elpárolgott		nem mértük	
2	1,5	20	728	0,22		0,15	
3	2,8	18	722	0,18		0,15	
4	4,0	18	724	0,144	3,5	0,17	4.1
5	5,3	18	726	0,267		0,13	
6	2,0	20	726	0,267		0,14	
7	5,3	21	720	0,24		0,145	****
8	3,4	22	730	0,065	1,56	0,24	5,8

A kriosztát párolgási vesztesége

Az 1--7 sorszámú méréseknél az aktív szén a hélium-tartály külső felületére volt helyezve, az adszorpciós hő a héliumot párologtatta, és a megengedettnél (max 0,1 l/h) nagyobb veszteséget okozott. Különösen megnőtt a veszteség az 5.-6.-7. mérésnél, ui. az 5. mérés kezdetén a héliumtartály meghibásodott, így a vákuumtérbe jutó héliummolekulák is adszorbeálódtak. A 8. mérés előtt az aktív szenet levettük a héliumtartályról és a nitrogén zónára helyeztük, a héliumtartály hibáját megszüntettük. A 8. mérésnél kapott eredményekkel (a párolgási veszteségek változását lásd a 10. ábrán) a bemérés befejeződött és megkezdődött a berendezés használata.

A mérőhely elrendezését a 11. ábrán mutatjuk be. Eddigi kb. másféléves használata közben a kriosztátnál és segédberendezéseinél meghibásodás nem történt. Mérések előtt a vákuumköpenyt meleg állapotban $1 \cdot 10^{-5}$ torr-ig vákuumozzuk, a folyékony nitrogén betöltése és a hélium zóna előhűtése után zárjuk a kriosztáton levő vákuumszelepet és kikapcsoljuk a vákuumrendszert. A hélium betöltése után a vákuum értéke tovább javul, a nyomás kisebb mint $1 \cdot 10^{-7}$ torr. $4,21^{\circ}$ K-on a kriosztát — a minta bevezetésein létrejövő hővezetés nagysága szerint — 60-80órás mérési időt biztosit hélium utántöltés nélkül. $4,21^{\circ}$ K és 65 °K közötti hőmérsékleteknél a kísérleti kamrát a háromjáratú vákuumszelepen keresztül a vákuumrendszer segítségével $1 \cdot 10^{-5}$ torr-nál kisebb nyomáson tartjuk. A párolgási veszteség ilyenkor a mintatartó alakjától, nagyságától, felületi minőségétől, hőmérsékletétől és a fűtőteljesítménytől függően alakult.

HÉLIUM KRIOSZTÁT 2 K°-TÓL 300 K°-IG TERJEDŐ HŐMÉRSÉKLETEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

A kriosztátban – többek között – különböző típusú mélyhőmérsékletek mérésére alkalmas hőmérők összehasonlítását és kalibrálását végeztük el, továbbá meghatároztuk az Fe-Rh ötvözetek antiferromágneses-ferromágneses átalakulásának hőmérsékletét az Rh koncentráció függvényében.

Más mintaelrendezéssel ill. a mérőkamra megfelelő átalakításával a kriosztát további vizsgálatoknál (alacsonyhőmérsékletű kalorimetria, szupravezető kutatás stb.) is használható.



10. ábra. A párolgási veszteségek változása az idő függvényében

A párolgási veszteségek vizsgálata

A héliumtartályban létrejövő párolgást a hőbeszivárgások okozzák. Ezek a következő módon jöhetnek létre:

a) a vákuumtérben maradt gáz hővezetése,

b) a vákuumtérben maradt gáz áramlása,

c) hősugárzás a vákuumtéren keresztül,

d) a hélium-tartály tartócsövén (nyakcső) fellépő hővezetés,

e) hősugárzás a nyakcsövön,

() a hélium-tartály vákuumtérben levő kitámasztásainak hővezetése,

g) a hélium-tartály és a nyakcső belső terében létrejövő gázáramlás és végül

h) a folyadék feletti gázoszlop termikus lengése.

BALLA J.

A kriosztátban uralkodó hőmérséklet és nyomásviszonyok, továbbá a készülék ismertetett szerkezete következtében a felsorolt tényezők egy részének hatása elhanyagolható. A folyékony hélium 4,21 °K-os hőmérséklete mellett a vákuumköpenyben igen kicsiny nyomás jön létre, így az a) és b) szerinti hatásokat nem vesszük figyelembe. A rozsdamentes (rossz hővezető) acélból készült kiskeresztmetszetű



11. ábra. A laboratóriumi mérőhely elrendezése mágneses fázisátmenetek vizsgálatánál 4,21 °K-tól 65 °K közötti hőmérsékletekre

1 --- SZD-10G típusú 10 lit űrtartalmú hélium szállítóedény; 2 -- HÚ-104 típusú kriosztát;
3 -- folyékony hélium töltő cső; 4 -- higanymanométer; 5, 6 -- kisméretű gumiballon; 7 -- cső-membrános vákuumszelep Ø 20 mm, típus: HÚ-129; 8 -- háromjáratú vákuumszelep Ø 20 mm, típus: HÚ-128; 9 -- rugalmas membráncső; 10 -- vízhűtésű gőzlecsapó; 11 -- olajdiffúziós szivattyú, v=100 lit/sec; 12 -- mágnesszelep Ø 20 mm, U=24 V; 13 -- lelevegőző szelep Ø 1,5 mm, U=24 V, típus: HÚ-97; 14 -- kétfokozatú elővákuumszivattyú; 15 -- hélium hálózat; 16 -- hőmérsékletszabályozó (NV-218 típusú egyenfeszültségű erősítő és NV-220 típusú végfokozat);

 17 – íróműves árammérő, típus: H 373-1; 18 – galvanométer
 I – csatlakozás a gázharanghoz vagy nagyméretű gumiballonhoz; II – csatlakozás a gáztömör elővákuumszivattyúhoz; III – a szállítóedény mozgatása; IV – laboratóriumi elektromágnes; V – fűtőtekeres csatlakozás; VI – platina ellenálláshőmérő csatlakozás; VII – termopár csat-

lakozás: VIII -- mérőtekercs csatlakozás

kitámasztásokon bevezetett (f), valamint a héliumtartály és a nyakcső belső terében kialakuló gázáramlásokkal szállított hő (g) hatásától az adott kriosztátnál eltekinthetünk. A héliumtartályt felfüggesztő nyakcsövön keresztül létrejövő hősugárzás (e)ellen jó védelmet nyújt az 5 cm vastag műanyaghabkorong, az alsó lapjára erősített 0,5 mm vastag polírozott alumíniumlemez és a nyakcső fényesre polírozott külső és belső felülete. A folyadék feletti gázoszlop az adott nyakcső méretek mellett egyetlen hélium szintmagasságnál sem jött lengésbe, így elmarad a nyakcső kisebb hőmérsékletű alsó szakaszán a gázlengés tágulási fázisát jellemző jelentős mértékű hőleadás (h).

A kriosztát párolgási veszteségét tehát a c) és d) szerinti hatások szabják meg, az elgőzölgő folyadékból keletkező hideg gázáram és a nyakcső közötti hőátadás pedig nagymértékben befolyásolja a héliumtartály és a nyakcső csatlakozási helyének hőmérsékletét.

E tényezők vizsgálatát a cseppfolyósított gázok szállítóedényeire kidolgozott módszer [3], [4] alkalmazásával lehet elvégezní. A 12. ábra jelöléseivel a nyakcső



12. ábra. Hőmérsékletzónák és a hőátadás vizsgálata

mentén a hőmérséklet T_1 -ről T_2 -re, majd T_2 -ről T_3 -ra növekszik. A nyakcsövön létrejövő Q hőáram a kifelé áramló hideg gáz és a cső közötti hőcsere következtében \dot{Q}_3 -ról fokozatosan \dot{Q}_2 -re, majd \dot{Q}_2 -ről \dot{Q}_1 -re csökken. A folyékony nitrogén párolgását tehát \dot{Q}_2 és a nitrogén zónára eső hősugárzás, a cseppfolyós hélium, párolgását \dot{Q}_1 és a héliumtartályba sugárzással bevitt \dot{Q}_3 hőáram szabja meg. A következőkben a héliumveszteség meghatározását mutajuk be, ennek alapján a nitrogénveszteség nehézség nélkül számolható.
A nyakcső dx hosszúságú szakaszán a felfelé áramló hideg gáz a melegebb csőfaltól egységnyi idő alatt $d\dot{Q} = nC_p dT$ hőt vesz át. Az összefüggésben n [mol] az időegység alatt elpárolgott gázmennyiség, C_p [J/mol°K] a gáz fajhője, dT [°K] a vizsgált szakasz két vége közötti hőmérsékletkülönbség. T_1 és T között integrálva (T a nyakcső tetszőlegeser választott helyének hőmérséklete)

$$\dot{Q} - \dot{Q}_1 = nC_n(T - T_1)$$
 (1)

Hővezetéssel dx szakaszon beáramló hő mennyisége

$$d\dot{Q}' = \frac{d}{dx} \,\lambda A \,\frac{dT}{dx} \,,$$

amelyből - feltételezve, hogy a cső és a gáz között tökéletes a hőcsere -

$$\dot{Q}' = \dot{Q} = \lambda A \frac{dT}{dx}$$
(2)

A (2) egyenlet a választott pontban fellépő \vec{Q} hővezetés és a hőmérsékletgradiens között ad összefüggést; A [cm²] a csőfal keresztmetszetének területe, $\lambda \left[\frac{mW}{cm \circ K} \right]$ a cső hővezetési tényezője.

Az (1) egyenletből (2) helyettesítésével

$$\lambda A \frac{dT}{dx} = nC_p(T - T_1) + \dot{Q}_1 \tag{3}$$

λ értékét rozsdamentes acél csőre 4,21,°K és 77,4°K közötti hőmérsékleteknél az alábbi összefüggéssel nyerhetjük.

$$\lambda = a + b(T - T_1) + bT_1.$$
(4)

Bevezetve még a

 $\dot{Q}_1 = g n C_p$

jelölést, amelyből $g = \frac{Q_1}{nC_p}$, a (3) egyenletből kifejezhető dx:

$$dx = \frac{\lambda A dT}{nC_{p}(T - T_{1}) + \dot{Q}_{1}} = \frac{[A(a + bT_{1}) + Ab(T - T_{1})]d(T - T_{1})}{nC_{p}(T - T_{1}) + gnC_{p}}$$

A számlálót és a nevezőt (nCp)-vel osztva

$$dx = \frac{\left[\frac{A}{nC_p} (a+bT_1) + \frac{Ab}{nC_p} (T-T_1)\right] d(T-T_1)}{T-T_1+g}, \text{ integraliva}$$
$$c = \frac{A}{nC_p} \left[(a+bT_1) \ln (T-T_1+g) + b(T-T_1) - bg \ln (T-T_1+g) \right]$$

HÉLIUM KRIOSZTÁT 2 K°-TÓL 300 K°-IG TERJEDŐ HŐMÉRSÉKLETEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

x = l helyen $T = T_2$ helyettesítéssel

$$l = \frac{A}{nC_p} \left\{ [a + b(T_1 - g)] \ln \left[1 + \frac{T_2 - T_1}{g} + b(T_2 - T_1) \right] \right\} [cm]$$
(5)

Mivel *n* arányos $(\dot{Q_1} + \dot{Q_s})$ -el, az időegység alatt elpárolgó gáz moljainak számát a párolgáshő ismeretében az alábbi összefüggéssel kapjuk

$$n = \frac{\dot{Q}_1 + \dot{Q}_s}{L} = \beta (\dot{Q}_1 + \dot{Q}_s) \, [\text{mol}]$$
(6)

ahol: $L\left[\frac{J}{\text{mol}}\right]$, a molnyi mennyiség párolgáshője;

 $\beta = \frac{1}{L} \left[\frac{\text{mol}}{J} \right]$, a párolgáshő reciproka.

 β pontosabb értéke: $\beta = \frac{1 - \frac{\varrho_g}{\varrho_f}}{L};$

$$\varrho_g \left[\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3} \right]$$
 a gáz, $\varrho_f \left[\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3} \right]$ a folyadék sűrűsége.

A (6) egyenletből $\dot{Q}_1 = gnC_p$ helyettesítéssel kifejezve:

$$\dot{Q}_s = n \left[\frac{1}{\beta} - g C_p \right] [\text{watt}] \tag{7}$$

Megjegyzendő, hogy $C_p\left[\frac{J}{\text{mol}\circ K}\right]$ egyatomos gázoknál kis nyomásoknál nem függ a hőmérséklettől.

Az eddig kapott összefüggésekkel a veszteségek számolása elvégezhető. Legérdekesebb Q_s hatásának vizsgálata. Ehhez az (5) egyenletből kifejezzük *n* értékét:

$$n = \frac{A}{lC_p} \left\{ [a + b(T_1 - g)] \ln \left[1 + \frac{T_2 - T_1}{g} + b(T_2 - T_1) \right] \right\} [mol]$$
(8)

A (8) egyenlet *n* és g közötti kapcsolatot fejezi ki. Az összetartozó *n* és g értékekből a (7) egyenlettel meghatározható \dot{Q}_s , majd a (6) egyenlettel \dot{Q}_1 , és így korrigálható *n*.

A számításokban g legnagyobb értéke $g = \frac{1}{\beta C_n}$ lehet.

Ha feltételezzük, hogy a nyakcső és a kiáramló hideg gáz között nincs hőátadás, akkor

$$\int \dot{Q}_{1} dx = A \int_{1}^{2} (a+bT) dT \quad \text{és}$$
$$\dot{Q}_{1} = \frac{A}{l} \left[a (T_{2} - T_{1}) + \frac{b}{2} (T_{2}^{2} - T_{1}^{2}) \right] [\text{mW}] \tag{9}$$

A kriosztátra vonatkozóan g legnagyobb értékével $\dot{Q}_s = 0$ feltételezés mellett

határozzuk meg \dot{Q}_1 hőáramot. Ezután \dot{Q}_s hőáramot is kiszámítjuk, és a párolgási veszteség méréssel kapott értékének ismeretében helyesbíthetjük \dot{O}_1 -et.

Kiindulási adatok:

 $A = 0,31 \text{ cm}^2; \quad l = 23 \text{ cm}; \quad a = -2,28; \quad b = 1,2; \quad C_p = 20,8 \frac{J}{\text{mol}^{\circ}\text{K}};$ $L = 81,6 \text{ J/mol} = 1,07 \text{ kcal/Nm}^3; \quad \beta = 0,0107 \text{ mol/J};$ $\varrho_g = 15,92 \text{ kg/m}^3; \quad \varrho_f = 125,56 \text{ kg/m}^3; \quad T_1 = 4,21 \text{ }^{\circ}\text{K}; \quad T_2 = 77,4 \text{ }^{\circ}\text{K};$ $g = 4,485, \text{ dim } g = [^{\circ}\text{K}].$

1. Feltételezzük, hogy a kiáramló hideg gáz és a nyakcső között nincs hőátadás, továbbá $\dot{Q}_s = 0$. A (9) egyenlettel számolva

$$\dot{O}_{1} = 4630 \cdot 10^{-2} \,\mathrm{mW} = 46.3 \cdot 10^{-3} \,\mathrm{watt}.$$

24 óra alatt bevezetett hőmennyiség:

 $O_1 = 4000$ Watt sec = 956 cal = 0.956 k cal.

Figyelembe véve, hogy 1 Nm³ hélium gáz 1,441 folyékony hélium elpárolgásával keletkezik, a párolgási veszteségre 1,29 1/24 h = 1290 cm³/24 h értéket kapjuk.

II. A gáz és a nyakcső között tökéletes hőcserét és $\dot{Q}_s = 0$ esetet feltételezve az (5) egyenlettel meghatározzuk az elpárolgó mennyiséget, majd a (6) egyenlettel \dot{Q}_1 nagyságát:

$$n = 525 \cdot 10^{-4} \text{ mol};$$

 $\dot{Q}_1 = \frac{n}{\beta} = 4900 \cdot 10^{-3} \text{ mW} = 4.9 \cdot 10^{-3} \text{ watt.}$

24 óra alatt bevezetett hőmennyiség:

 $O_1 = 424$ watt sec = 101 cal = 0,101 k cal.

Ebből a 24 óra elpárolgó folyadék mennyisége 0,1361=136 cm³.

A mért tényleges párolgási veszteség 0,065 liter folyékony hélium óránként, azaz 1,56 liter folyékony hélium 24 óra alatt. A vezetéssel és sugárzással bevitt hő valódi értéke:

 $Q_1 + Q_s = 1,16$ k cal/24 h, amely 56.10⁻³ watt hőáramnak felel meg.

Hősugárzás útján a héliumtartály felületére jutó hőáramot a Stefan-Boltzmann törvény alapján határozzuk meg, amely a kriosztát henger-, ill. gömbszimmetrikus felületeinél

$$q_s = \frac{Q_s}{A_1} = \sigma \frac{1}{\left(\frac{1}{\varepsilon_1}\right) + \left(\frac{A_1}{A_2}\right) \left[\left(\frac{1}{\varepsilon_2}\right) - 1\right]} (T_2^4 - T_1^4) \left[\text{watt/cm}^2\right]$$

alakban írható [5], [6].

Az összefüggésben szereplő mennyiségek: $A_1 = 2900 \text{ cm}^2$, a héliumtartály külső felülete; $A_2 = 3690 \text{ cm}^2$, az árnyékoló bura belső felülete; "HÉLIUM KRIOSZTÁT 2 K°-TÓL 300 K°-IG TERJEDŐ HŐMÉRSÉKLETEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

 $A_1/A_2 = 0,786$, a felületviszony; $\varepsilon_1 = 0,05$, a héliumtartály felületének emissziós tényezője [5]; $\varepsilon_2 = 0,020$, az árnyékoló bura felületének emissziós tényezője [5]; $T_1 = 4,21$ °K, a héliumtartály hőmérséklete; $T_2 = 77,4$ °K, az árnyékoló köpeny hőmérséklete; $\sigma = 4,96$ k cal/m²h °K⁴ = 5,77 · 10⁻¹² watt/cm² °K⁴.

Behelyettesítés után
$$\frac{Q_s}{A_1} = 3,50 \cdot 10^{-6}$$
 watt/cm², amelyből

$$Q_{\star} = 10,2 \cdot 10^{-3}$$
 watt.

 \dot{Q}_1 számolt értékével $\dot{Q}_1 + \dot{Q}_3 = 56,5 \cdot 10^{-3}$ watt adódik, tehát megállapítható, hogy I.-nél tett feltételezésünk a valóságos viszonyok jó közelítését jelenti.

A sugárzás hatását vizsgálva (13. ábra) látjuk, hogy a párolgási veszteség



13. ábra. A hősugárzás hatása a párolgási veszteség növekedésére

 $(\dot{Q}_1 + \dot{Q}_s)$ -el arányosan változik, és a hőcsere kedvező befolyása nem érvényesül. Ha \dot{Q}_s értéke felére csökkenne, amit a héliumtartály és a 77,4 °K-os ernyő közé helyezett további árnyékoló burával lehetne elérni —, a párolgási veszteségben kb. 10%-os csökkenés mutatkozna.

Az I. és II. szerinti feltételezés alapján meghatározott párolgási veszteség összehasonlításából megállapítható, hogy hőcsere nélkül mintegy 9,5-ször nagyobb a nyakcső hőbevezetésével elpárologtatott folyadékmennyiség. A jó hőcsere érdekében viszont fontos, hogy az elpárolgó mennyiség eleve kicsiny legyen. Ebben az esetben ugyanis a héliumtartályból távozó hideg hélium gáz áramlási sebessége kisebb, így hosszabb ideig tartózkodik a nyakcsőben, és jó hővezetőképessége révén nagyobb hőmennyiséget von el a melegebb csőfaltól.

Kicsiny párolgási veszteség elérése céliából kell a nyakcső átmérőjét és falvastagságát minimálisra megválasztani, és jó reflektáló tulajdonságú – a folyékony nitrogén hőmérsékletére hűtött ---, árnyékoló ernyőt alkalmazni a hősugárzás ellen.

O. kicsiny értékének különösen a II. esetben van nagy jelentősége: amíg $\dot{Q}_s \leq \dot{Q}_{1(\dot{Q}_s=0)}$, az elgőzölgés mértéke ($\dot{Q}_1 + \dot{Q}_s$) növekedésével csak lassan változik; $\dot{Q}_s = \dot{Q}_{1(Q_s=0)}$ határnál a párolgási veszteség csupán 20%-kal több a $\dot{Q}_s = 0$ -val kapott értékénél. Ezt az igen kedvező állapotot az ismertetett kriosztátnál a még lehetséges minimális nyakcsőméretek mellett sem lehet elérni.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki Pintér Attila, Pozsgai Gyula és Rusz Béla munkatársaimnak a kriosztát és segédberendezései elkészítésében és bemérésében kifejtett gondos munkájukért, továbbá Tarnóczy Tivadar és Tóth József fizikusoknak a berendezés használata közben szerzett tapasztalatok átadásáért.

IRODALOM

Johnson, Matthey CO. mérési eredményei, 1964.
 Balla J., Tompa K., Tóth F., Mérés és Automatika, 1966. 10.

[3] Report of the Oxigen Research Committee, London, 1923.

[4] F. E. Hoare, L. C. Jackson, N. Kurti: Experimental Cryophysics, London, 1961.

[5] Scott R. B.: Cryogenic Engineering, Boulder, Colorado 1959.

[6] Chelton, Mann: Cryogenic Data Booh, Boulder, Colorado 1956.

BATA LAJOS

Központi Fizikai Kutató Intézet

Bevezetés

A különböző sugárzásokat régóta használják az anyag tulajdonságainak fel-"derítésére. Ezek közül egyre kiemelkedőbb helyet foglalnak el a termikus neutronok. Ugyanis a neutron energiája és hullámhossza között a

$$E = \frac{0.0818}{\lambda^2} \text{ eV } \text{ vagy } \lambda = \frac{0.286}{\sqrt{E(eV)}} \text{ Å}$$
(1)

összefüggés áll fenn. A röntgen vagy fénysugár kvantumoknál pedig a

$$\hbar\omega = \frac{12,34}{\lambda(\text{\AA})}$$
 KeV

összefüggés érvényes. A termikus atomreaktor csatornáiból, vagy általánosabban egy szobahőmérsékletű moderátorból kilépő neutronok energia eloszlásának maximuma ~0 0253 eV. A hozzátartozó hullámhossz $\lambda = 1,81$ Å. Tehát a termikus neutronok energiái és impulzusai a kondenzált rendszerekre jellemző energiákkal és impulzusokkal megegyeznek. Röntgen sugaraknál az ilyen hullámhosszú kvantumok energiája 6,92 KeV. Fénysugaraknál az ilyen enetgiájú kvantumokhoz tartozó hullámhossz $\lambda \sim 5 \cdot 10^5$ Å = 50 μ . Ez a magyarázata annak, hogy a neutronokat egyre növekvő számú területen használják az anyag tulajdonságainak felderítésére.

Az eddig használt vagy tervbevett területek a következők:

1. A molekulák rotációs mozgásának vizsgálata szilárd testekben és folyadékokban.

2. Atomok, molekulák diffúziós mozgásának vizsgálata folyadékokban.

3. Szilárd testek és folyadékok frekvencia spektrumának vizsgálata különböző hőmérsékleteken.

4. Egykristályok fonon diszperziós görbéjének megállapítása.

5. A spinhullámok diszperziós görbéjének megállapítása ferro- és antiferromágneses anyagokban.

6. Vonalszélesség és eltolódás mérése, élettartam és anharmonikus effektusok vizsgálata.

7. Kritikus szórás vizsgálata mágneses anyagokban és folyadékokban.

8. Energia nívók felhasadásának mérése paramágneses sókban.

* A dolgozat a Szerzőnek a Szilárdtestfizikai Laboratórium téli iskoláján elhangzott előadásának anyaga.

1 Fizikai Folyóirat XV/1

9. Mágneses momentumok térbeli eloszlásának mérése.

10. Atomi és mágneses szerkezetek megállapítáta stb.

Ebben a dolgozatban az első 6 pontban felsorolt fizikai feladat vizsgálatának lehetséges módszereiről lesz szó.

A kísérleti technika alapfeladata, hogy monoenergiás neutron nyalábot bocsátson az anyag mintára és mérje a mintán szórt neutronok energia eloszlását, vagy mérje egy meghatározott energia vagy impulzus cserénél az anyagmintára jellemző paramétereket.

Ezeket a méréseket a következő berendezésekkel végezhetjük el:

1. Fázisban forgó szaggatókat használó impulzus üzemű spektrométerrel.

2. Polikristályos neutron szűrővel kombinált görbült (vagy egyenes) résű szaggatóval.

3. Háromtengelyű kristály spektrométerrel.

4. Forgó kristályos repülési idő spektrométerrel.

5. Berilium detektor vagy inverz szűrő módszerrel.

6. Különböző hibrid berendezésekkel.

Itt mindjárt két kérdés merül fel.

Melyik kísérleti berendezés milyen fizikai vizsgálatra alkalmas? Egy meghatározott fizikai vizsgálatra melyik a legalkalmasabb berendezés?

Az első kérdésre általánosan könnyű felelni. A mérések az anyagok kétszeres differenciális hatáskeresztmetszetét szolgáltatják. *Van Hove* [1] megmutatta, hogy ezt két tényező határozza meg. Az egyik a sugárzás fajtájától, a másik a szóró rendszer természetétől, atomjainak mozgásától függ.

Az anyagminta kétszer differenciális hatáskeresztmetszete ugyanis

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega \,d\omega} = \left(\frac{\sigma_b}{4\pi} \frac{k}{k_0}\right) S(Q, \omega)$$

ahol

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int G(\bar{r}, t) e^{i(\bar{Q}\bar{r} - \omega t)} d\bar{r} dt$$

Az első rész, — k/k_0 a mintán szórt és a mintára eső neutronok hullámvektorai abszolút értékének hányadosa, σ_b a kötött atom szórási hatáskeresztmetszete, — a neutronoktól függ.

 $S(Q, \omega)$, melyet szórás függvénynek neveznek, csak a szórási folyamat során előforduló

 $\hbar Q = \hbar k - \hbar k_0 = 2\pi \tau - q$ impulzus

és

$$\hbar\omega = E_0 - E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_0^2 - k^2) \quad \text{energia}$$

cseréktől függ. h a Planck állandó, E_0 , ill. E a neutronok energiája a szórás előtt, ill. a szórás után, m a neutron tömege.

Tehát ahhoz, hogy egy anyagról neutronszórás kísérletekkel a legteljesebb információt összegyűjtsük, a kísérleti berendezésünkkel megfelelő nagy $Q - \omega$ tartományt kell előállítani, illetve elég nagy $Q - \omega$ tartományban kell megállapítanunk a szórásfüggvényt. Hogy a felsorolt konkrét vizsgálatoknál, mekkora $Q - \omega$ teret kell elfednünk azt még II.-ben látni fogjuk. Általában azt mondhatjuk, hogy a







tartományt kell lefedni. A Q vektor hossza a

$$Q^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E_0 + E - 2\sqrt[4]{EE_0} \cos \varphi)$$

egyenlettel adható meg. Egy meghatározott E_0 -nál vagy E-nél, a különböző hor energiacserékhez és φ szórási szögekhez tartozó Q - k meghatározhatók. Két E_0 (ill. E) energiánál ezt az 1. ábrán tüntettük fel. Látható, hogy kis energiájú neutronoknál ez a tér igen korlátozott, nagy energiájú neutronokkal sokkal nagyobb tartomány fedhető le. Ebből az ábrából úgy tűnik, hogy kis energiájú neutronokkal főleg csak a szórásfüggvény $S(Q, -\omega)$ tartománya fedhető le. Valójában ez a tartomány kiterjeszthető, mert az energia nyeréséhez, vagy vesztéshez tartozó szórás függvények között a mikroszkópikus reverzibilitás (a mikroszkópikus egyensúly feltétele) az

$$S(Q, -\omega) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{K_BT}\right)S(Q, \omega)$$

összefüggést szolgáltatja. Így $S(Q, \omega)$ is meghatározható egy nagyobb tartományban.

A konkrét kisérleti berendezések használhatóságára tehát itt egy korlátot állapítottunk meg.

BATA L.

A második kérdésre, tehát hogy egy konkrét kísérlethez, melyik típusú berendezés a jobb, konkrét választ nem adhatunk. Ezt több tényező befolyásolja: felbontás, intenzitás, az adatok összegyűjtésének gyorsasága, hely a laboratóriumban. Ezekhez minden gyakorlati esetben egyéb tényezők is járulnak, rendelkezésre álló pénz, a berendezés építéséhez rendelkezésre álló tervező és kivitelező apparátus tapasztalatainak skálája, stb. mindezt mennyiségileg analizálni aligha lehet.

A további vizsgálatunkat két részre bontjuk. Az l. részben megismerkedünk a kísérleti berendezések alapegységeivel. A II. részben vázolt fizikai problémák kísérleti vizsgálatának módjaival. Itt válaszolunk arra, hogy melyik berendezés típus, melyik fizikai vizsgálatra a legalkalmasabb.

I. A kísérleti vizsgálatok eszközei

Neutron forrásul többnyire folytonos üzemű atomreaktorokat használnak. De végeznek ilyen típusú méréseket impulzus üzemű neutron forrásoknál is; gyorsítók, impulzus üzemű reaktor stb. Az atomreaktorok csatornáin hasadási, lelassulási- és Maxwell eloszlással közelíthető termikus neutronok lépnek ki. A reaktor csatornáiban a mintegy 10 MeV-tól egészen 1 meV-ig találhatunk neutronokat. A 0,005 eV-nál kisebb energiájúakat hideg, a

0.1-0.005 eV tartományba esőket termikusaknak, a

0,1-0,5 eV-ig meleg

0,5 fölöttieket egyszerűen epitermikusaknak nevezik.

Egy adott kísérletnél a kívánt energiájú neutronokon kívül előforduló nagyobb energiájú neutronokat gyorsaknak hívjuk. Mindegyik tartománynak meg van a használhatósági területe. A 0,1 eV-nál kisebb energiájú neutronok eloszlását Maxwell-eloszlással írhatjuk le. Így azon neutronok számát, melyek hullámhossza λ és $\lambda + d\lambda$ sávba esik az

$$n_{\lambda}d\lambda = \frac{2N_1}{\lambda} \left(\frac{E}{K_BT}\right)^2 e^{-\frac{E}{K_BT}} d\lambda$$

összefüggés adja meg.

Ahol N_1 a sec-ként kilépő neutronok száma, λ az E energiájú neutronok hullámhossza. A hideg neutronok energiatartományában a Maxwell-eloszlást

 $n(\lambda) d\lambda = 4\lambda_0^4 \lambda^{-5}$ azaz n(E) dE = EdE

képletekkel közelíthetjük.

Ilyen neutron spektrumból kell előállítani egy kívánt tartományban monokromatikus neutronokat. Ez azt jelenti elsődleges feladattá válik, hogy az illető tartományban cső neutronok intenzitását növeljük oly módon, hogy a nem kívánt tartományba eső neutronok intenzitása lehetőleg ne nőjön.

A Maxwell tartományba eső neutronok intenzitásának növelésére a moderátor hőmérsékletének változtatásával nyílik lehetőség. A hideg neutron tartományban, pl. a moderátor hűtésével tolhatjuk el a Maxwell eloszlás maximumát.

A kísérleti berendezések elemeit két részre oszthatjuk:

I.a. Monokromátorok.

I.b. Analizátorok.

I.a. Monokromátorok

1. Egykristály monokromátor egység

A reaktorból kilépő neutronnyaláb kollimátoron halad keresztül (általában $0,5^{\circ}$ —1°-os kollimátorokat használnak). Az egykristályt valamely síkjával (pl. alumíniumnál az (111), berilliumnál az (110)) síkkal párhuzamosan metszik el. A megfelelő síkon szórt neutronnyaláb újabb kollimátoron keresztülhaladva esik az anyagmintára. Ha a neutronnyaláb Θ_M szögben esik az egykristály (h, k, l) síkra, akkor a Bragg-egyenlet szerint

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta_M$$

a Θ_M szögbe szórt neutronok λ hullámhosszúak lesznek. A magasabb rendben (n > 1) reflektált neutronok száma nem nagy (a Maxwell spektrumban) ezek ellen egykristály szűrőkkel védekezünk. A $\Theta_M \pm d\Theta_M$ szögbe szórt neutronok tehát $\lambda \pm d\lambda = \lambda \pm 2d_{hkl} \cos \Theta_M d\Theta_M$ hullámhosszúak lesznek. $d\Theta_M$ -et a kollimátor határozza meg. Általános esetet véve $\Theta_M = 10^\circ$, $d_{hkl} = 3$ Å, így ha

$$d\Theta_{\rm M} = 0.5^{\circ} \qquad \Delta \lambda = 2d\lambda = 0.1 \text{ \AA}$$
$$= 1^{\circ} = 0.2 \text{ \AA}$$

 $\lambda = 1,81$ Å-nál a felbontásra 10% adódik. Ha a monokromátorra N_1 (kollimált) neutron esik, a monokromátor által reflektált neutronok teljes számát

$$N_2 = \frac{2N_2}{\lambda} \left(\frac{E}{K_B T}\right)^2 e^{-\frac{E}{K_B T}} 2d \cos \Theta \cdot R^{\Theta}$$

egyenlettel adhatjuk meg. Az integrálás reflexivitást a

$$R^{\Theta} = \frac{N_c \lambda^2 F}{\sin 2\Theta} \quad \text{th} \ (N_c \lambda t_0 / \sin \Theta)$$

egyenlettel adhatjuk meg. t_0 a kristály vastagsága. N_c az 1 cm³-ben levő egységcellák száma. [4]

Ha $\lambda = 1.81$ Å, azaz $E = K_B T$ energiájú neutronok intenzitás csökkenését veszszük

$$N_2 = \frac{2N_1}{e}$$
 cth $\Theta R^{\Theta} = 2 \cdot 10^{-2} N_1$

mivel $R^{\theta} \sim 15' \cong 0,004$. Az (1)-et Bragg egyenletbe helyettesítve kapjuk a (h, k, l) síkon reflektált neutronok energiája és a beesés ill. reflektálás Θ_B szöge közötti összefüggést.

$$E = \frac{0,0818n^2}{4d_{kkl}^2 \sin^2 \Theta_R} = \frac{K}{\sin^2 \Theta_R}$$

K egy adott kristálynál, és annak egy választott síkjára állandó.

BATA L.

A síkok között levő d_{hkl} távolság köbös tetragonális és ortorombos kristályoknál az

$$d_{hkl}^{-1} = \sqrt{\frac{h^2}{a_0^2} + \frac{k^2}{b_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2}}$$

egyenlettel adható meg (a három tengely merőleges egymásra).

Hexagonális kristálynál (pl. Be) az atom síkok között levő távolság

$$d_{hkl} = 1 / \sqrt{\frac{4}{3a_0^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c_0^2}}$$

egyenlettel fejezhető ki. (Be-nál pl. $a_0 = 2,2855$ Å $C_0 = 3,5830$ Å, így

$$E = \frac{1,565 \cdot 10^{-2}}{\sin^2 \Theta} \text{ eV}$$

 $5^{\circ} \leq \Theta \leq 15^{\circ}$ szögtartományban 2 eV $\rightarrow 0,2377$ eV energiájú neutronokat állíthatunk elő. 5°-nál kisebb szögeket a direkt nyaláb beszórása miatt nem használnak.)

2. Monokromáló neutron szaggatók

A monokromáló neutron szaggatók forgó résrendszerek. Tekintsünk először az egyszerűség kedvéért egy egyenes résű szaggatót. Ez pl. egy henger, melyben párhuzamosan neutronokat abszorbeálló falakat helyeztünk el. Forogjon ez a résekre merőleges irányban. Ezen a szaggatón az igen nagy energiájú neutronok áthatolhatnak, de elég kis energiájú neutronok nem, ilyen szaggató alulvágó szűrőként viselkedik. Tehát rajta csak

$$v_0 = \frac{R^2 w}{h} < v$$

sebességű neutronok haladhatnak keresztül. Párhuzamos neutronnyaláb $h/R\omega$ idő alatt halad rajta keresztül, így a szaggató nyitvatartási ideje

$$\tau_{0} = \begin{cases} \frac{h}{Rw} + \frac{\Delta\Theta_{c}}{w} & \text{ha} \quad 4v_{0} < v \\ 4\left(\frac{1}{w} + \frac{R}{w}\right) + \frac{\Delta\Theta_{c}}{w} & \text{ha} \quad v_{0} < v < 4v_{0} \end{cases}$$

R a rotor sugara, h a rés szélesség. $\Delta \Theta_c$ a kollimáció szög divergenciája. w a rotor forgássebessége. Egyenes résű szaggató minden fordulat alatt kétszer enged át, ezért a neutron impulzusok között levő időtartam π/w . Görbültrésű neutron szaggatónál a nagy sebességű neutronok nem haladhatnak át akadály nélkül a résrendszeren. Alul és felül vágó szűrőként viselkedik. Azt a sebesség tartományt, melybe eső neutronok egy w szögsebességgel forgó szaggatón áthaladhatnak

$$V_{\min} = \frac{2Rw}{\varphi + \frac{2h}{R}} - v < v_{\max} = \frac{2Rw}{\varphi - \frac{2h}{R}}$$

egyenlettel írhatjuk le. A φ szög jelentése a 2. ábrán látható. Egy ilyen szaggató a reaktor csatornán kijövő neutron spektrumból az 3. ábrán látható "monokroma-

tizált neutron nyalábot" engedi át. Ha figyelembe vesszük, hogy az áteresztési tartományba cső neutronokból nem ugyanannyi esett a szaggatóra, illetve ha a mért spektrumot állandó intenzitású neutronspektrumra korrigáljuk a szaggató transzmissziós függvényét kapjuk. A maximum helve a

$r_0 = 2\rho_0 u$

sebességnél van. Mivel azonos görbületű réseket nehéz készíteni itt g_0 a középső rés görbületi sugarait jelenti. A transzmissziós függvény félérték szélességét neutronok hullámhosszával és sebességével kifejezy

$$\left[v - \frac{h2\pi}{m\lambda}\right]$$

$$1\lambda = 1.844 \cdot \rho_0 h \lambda_0 / R^2$$

$$v_0 = 1.844 \cdot \rho_0 h v_0 / R^2$$

összefüggéssel adhatjuk meg. A szaggató felbontása

$$\frac{4\lambda}{\lambda} = 1.844 \frac{\varrho_0 h}{R^2}$$

3. ábra. A kihúzott vonal a berillium szűrön áthalaát neutronok sprektruma; pontok a berillium szűrő ntán elhelyezett görbül) résű szaggatóval mért spektrumok két különböző fordulatszánniál.

egyenlettel adható meg. Általában ez 10% körül van. Ha a szag-

gatóra párhuzamos neutron nyaláb esik az áteresztő képességét az

$$F = e^{v_{\text{trans}}} \frac{h}{d+h} \frac{h}{4\pi R} f\left(\frac{v_{\text{tr}}}{r}\right)$$







egyenlettel írhatiuk le. Ahol x a résekben helvet foglaló Al kitámasztók hossza. $h(h+d)^{-1}$ az áteresztési felület hasznosítási foka. $h/4\pi R$ a nyitvatartási idő és a zárási idő viszonyából származó gyengítési tényező. Zae az Al makroszkópikus hatáskeresztmetszete v. neutron sebességnél.

$$f\left(\frac{v_0}{v}\right) = \begin{cases} 1 - \frac{2}{3} \frac{R^2}{\varrho^2 h^2} \left(1 - \frac{v_0}{v}\right) & \text{ha } 0 \leq \left(1 - \frac{v_0}{v}\right)^2 \leq \frac{\varrho_0 h}{2R^2} \\ \frac{16}{3\sqrt{2}} \frac{R}{\sqrt{\varrho_0 h}} \sqrt{1 - \frac{v_0}{v}} - \frac{4R^2}{\varrho_0 h} \left(1 - \frac{v_0}{v}\right) + \frac{2}{3} \frac{R^2}{\varrho^2 h^2} \left(1 - \frac{v_0}{v}\right)^2 \\ & \text{ha } - \frac{\varrho_0 h}{2R^2} \leq \left(1 - \frac{v_0}{v}\right) \leq \frac{2\varrho_0 h}{R^2} \end{cases}$$

(Az előbb megállapított félérték szélesség az utóbbi formulából származtatható). Görbültrésű szaggató egy körülfordulás alatt csak egyszer enged át. Két egymásután jövő neutron impulzus között $2\pi/w$ idő telik el. Ilyen impulzus üzemű szaggatók csak olyan hosszú L repülési hosszon belül használhatók, melyen belül az egymásután jövő neutron impulzusok nem fedik át egymást. Ennek feltétele, hogy a neutron impulzus leglassúbb neutronjait a következő impulzus leggyorsabb neutronjai, azaz a leggyorsabb neutronjai az előbbi impulzus leglassúbb neutronjait ne ériék utól. Tehát a

$$\frac{L}{v_{\max}} = \frac{L\left(\varphi + \frac{2h}{R}\right)}{2R\omega} = \frac{L}{v_{\max}} + \frac{2\pi}{\omega} = \frac{L(\varphi - 2h/R)}{2R\omega} + \frac{2\pi}{\omega}$$
$$\frac{L}{v_{\max}} = \frac{L(\varphi - 2h/R)}{2R\omega} = \frac{L(\varphi + 2h/R)}{2R\omega} = \frac{2\pi}{\omega}$$

in

és

egyenlőtlenségeknek kell fennállniok. Mindkét egyenletből természetesen

Umax

$$\frac{Lh}{R^2}$$

feltétel adódik.

Egy ilyen szaggató átmérője 20-30 cm. Anyaga neutronokat jól abszorbeáló. nagy szakítási szilárdsággal rendelkező anyag. A reaktor csatornából rácső gyors neutronokat nem szória ki teljesen, igy a "monokromatizált" neutron spektrumunk egy nagy intenzitású gyors neutron háttéren ül. Egészen lassú neutronok (kis intenzitással szerepelnek a becső spektrumban) a nagy háttérben el is vésznek. Ettől a gyors neutron háttértől kétféleképpen szabadíthatjuk meg a "monokromatikus" spektrumunkat.

a) Polikristályos neutron szűrőt helyezünk eléje.

2Ro

b) Megfelelő fázisban forgó újabb szaggatókat helyezünk a "monokromator" elé.

Keskeny monokromatizált neutronnyaláb előállítása kis háttérrel neutron szaggatókkal. 4. ábra.

Egy egyenes résű gyors neutron szaggatóval (anyaga a gyors neutronokat jól szórja) elérhetjük, hogy a termikus neutron szaggatókra csak akkor essenek neutronok, amikor a rései a forgása során a neutronnyaláb útjába esnek. (Ezzel a gyors neutron hátteret két nagyságrenddel csökkenthetjük.) A gyors neutron szaggatót, azért célszerű a 4. ábrán (A és C látható) módon kiképezni (görbület), hogy viszony-



4. *ábra*. Négy szelektorral előállított keskeny neutronnyaláb szóratása az anyagmintán

lag keskeny rés mellett a lassú neutronokat ne vágja. Ez a gyors neutron szaggató minden fordulatban négyszer enged át neutronokat, így a lassú neutron szaggatónál kisebb sebességgel (negyedével) foroghat. A chalk riveri spektrométernél pl. a gyors neutron szaggató rotorjának átmérője 25 cm, a rése 3×3 cm-es. 9000 fordulat/perc esetén 250 µsec széles impulzust szolgáltat. Anyaga szerves kötőanyaggal kitöltött üveggyapot. A termikus szaggató percenként 36 000 fordulattal forgott 3 db 6 mm-es réssel.

Ez a monokromátor a következőképpen működik. Az első gyors szaggató folytonos nyalábból neutron impulzust csinál. Amíg ez a spektrum a második (lassú neutron) szaggatóhoz ér energiában széthúzódik (repülési idők különbözősége miatt). A második szaggató ezt az impulzust ketté vágja, mert a lassú neutronok közül csak az áteresztési sávjába esőket engedi át. Az impulzusok repülési idejük során jobban szétválnak.

Így érkeznek a harmadik (gyors) szaggatóhoz, ami olyan fázisban forog, hog y a lassú neutronok rést találnak, a gyorsak zárt állapotot. Ezzel máris megkaptuk tisztán a lassú neutron szaggatónkkal előállított spektrumot.

Egy újabb lassú neutron szaggatóval ezt még keskenyebbé, monokromatikusabbá tehetjük.

BATA L.

3. Polikristály neutronszűrő

A polikristályos neutronszűrő kis abszorbeiós hatáskeresztmetszettel rendelkező polikristályos anyag jó abszorbenssel körülvéve. A polikristályos neutronszűrő a Maxwell spektrum neutron nyalábból Bragg reflexióval a $2d_{max} = \lambda_c$ hullámhossznál kisebb hullámhosszú neutronokat kiszórja, így a polikristályos neutronszűrő után $\lambda \equiv \lambda_c$ hullámhosszú neutronokból álló maradék spektrumot kapunk. Pl. 40 cm hosszú Be szűrővel a reaktor spektrumból a 3. ábrán látható spektrumot állíthatunk elő.

Neutronok és a kristály között fellépő neutronszórást rugalmas és rugalmatlan koherens és inkoherens hatáskereszt-metszetek segítségével írhatjuk le. A polikristály neutronszűrők tárgyalásánál azt kell megvizsgálni, hogy ezek a folyamatok hogyan befolyásolhatják a szűrőn áthaladó neutronspektrumot. Ezt a teljes hatáskeresztmetszet segítségével írhatjuk le.

$$\sigma_t = \sigma_a + \sigma_{\rm coh}^0 + \sigma_{\rm ink}^0 + \sigma_{\rm coh}^{\pm 1} + \sigma_{\rm ink}^{\pm 1}$$

ahol σ_a az abszorbeiós hatáskeresztmetszet, mely ebben a tartományban λ -val arányos, a hőmérséklettől független mennyiség. $\sigma^{\pm 1}$ a rugalmatlan szórás hatáskeresztmetszete. Vizsgáljuk sorra ezeket a mennyiségeket.

a) Rugalmas koherens szórás. σ_{coh}^0 . A koherens rugalmas teljes szórási hatáskeresztmetszetet a szögszerinti differenciális hatáskeresztmetszetből állapíthatjuk meg. Tekintsük a polikristályunk egy mikrokristályát. A mikrokristály $\tau_{h,k,l}$ reciprokrácsú, azaz (h, k, l) Miller-indexű síkjától származó szögszerinti differenciális hatáskeresztmetszet [4]

$$\frac{d\sigma_{\rm el.\,coh}^{\tau}(k)}{d\Omega} = \frac{(2\pi)^3 e^{-2\Psi} |F|^2}{V_0} \delta(k_0 - k - 2\pi\tau)$$

egyenlettel adható meg. Ha u_0 az atom négyzetes közepes a reflektáló síkra merőleges elmozdulása, akkor

 $e^{-2W} = e^{-2W} = e^{-2u_0^2(T)\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2} = e^{-2u_0^2(T)\left(\frac{t}{2}\right)^2}$

a Debye -Waller tényező. Ismételten kihasználtuk a Bragg egyenletet.

A polikristályos anyag szögszerinti differenciális hatáskeresztmetszetét akkor kapjuk meg, ha ezt a formulát átlagoljuk az összes mikrokristály orientációkra, az összes τ irányra. Ezt a műveletet felülvonással jelöljük. Válasszuk a polár tengelyt τ vektor irányába és jelöljük a polárkoordinátákat τ , ϑ_{τ} , φ_{τ} -val. Ekkor az irányra átlagolt hatáskeresztmetszet

$$\frac{d\sigma_{\rm el.exh}^{\prime}}{d\Omega} = \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{r} \frac{d\sigma_{\rm el.exh}^{\prime}}{d\Omega} d\varphi_{1} \sin \theta_{1} d\theta_{1}$$

11

Térjünk át derékszögű koordinátákra, válasszuk a z irányt a polártengellyel megegyezően, ekkor a transzmisszió Jakobi-determinánsa

$$D(\tau_x, \tau_y | \vartheta_x, \varphi_z) = (2\pi\tau)^2 \sin \vartheta_z$$

$$\frac{d\sigma_{\text{el. ceh}}^{\tau}}{d\Omega} = \frac{2\pi}{4\pi} e^{-2w} \frac{|F|^2}{V_0 \tau^2} \int \delta(\tau_x) \delta(\tau_y) \delta(|k_0 - k| - 2\pi\tau_z) d\tau_x d\tau_y d\tau_z =$$
$$= \frac{e^{-2w} |F|^2}{2V_0 \tau^2} \delta(2k \sin \vartheta - 2\pi\tau)$$

mivel $k_0 - k$ vektorok, x és y komponense zérus, és $|k_0| = |k| |k_0 - k| = 2k \sin \theta$. Ezzel megkaptuk egy por mintán rugalmasan szórt neutronok hatáskeresztmetszetének alakját egy Debye-Scherrer gyűrű mentén.

Minden egyes gyűrű csak τ nagyságától függ. Általában több τ vektorhoz tartozik ugyanaz az abszolút érték, ezért egy gyűrű intenzitását úgy kapjuk meg, hogy a fenti hatáskeresztmetszetet megszorozzuk még a multiplicitással, azaz azzal a számmal ahányszor egy (τ) előfordulhat különböző celláknál.

Egy τ reflexióhoz tartozó teljes koherens szórási hatáskeresztmetszetet akkor kapjuk meg, ha integrálunk a szórt neutronok irányára. Mivel

$$d\Omega = 2\pi \sin 2\theta d(2\theta) \quad 0 \leq \theta \leq \pi/2$$

$$\sigma_{\text{cl. coh}}^{\tau} = \frac{1}{2} \frac{e^{-2w}}{V_0} \frac{|F^2|^2}{\tau^2} \int \delta(2k\sin\vartheta - 2\pi\tau) 2\pi\sin 2\vartheta \, d2\vartheta =$$

$$= \frac{1}{2} \frac{e^{-2w}}{V_0} \frac{|F^2|^2}{\tau^2} \int \delta(2k\sin\vartheta - 2\pi\tau) 4\pi\sin\vartheta\cos\vartheta 2 \, d\vartheta =$$

$$= \frac{4\pi}{4k^2} \frac{e^{-2w}}{V_0} \frac{|F^2|^2}{\tau^2} \int \delta(2k\sin\vartheta - 2\pi\tau) 2k\sin\vartheta \, d(2k\sin\vartheta) =$$

$$= \frac{\sigma_b^2}{V_0} \frac{\pi}{k^2} \frac{2\pi\tau}{\tau^2} \frac{e^{-2w}}{V_0} \frac{2\pi^2}{k^2} \frac{|F^2|^2}{\tau^2}$$

Ezzel megkaptuk a polikristályos állapotban levő anyag egy magjára vonatkoztatott teljes rugalmas koherens szórási hatáskeresztmetszetét, amely egymástól dtávolságban levő (h, k, l) síkok reflexiójától származik.

A polikristály összes előforduló reflexiótól származó teljes rugalmas koherens szórási hatáskeresztmetszetét az összes olyan síkra és olyan reflexiós rendre való összegezéssel kapjuk, melyek a Bragg feltétellel összhangban vannak. Azaz a ő függvény miatt csak olyan argumentumok lehetnek, melyre

BATA L.

(A két hullámvektor között levő szög 29.) Tehát

$$\overline{\sigma_{\rm cl.\,coh}} = \frac{2\pi^2}{V_0 k^2} \sum_{|\tau| \le \frac{2}{\tau}} \frac{|F|^2 e^{-2w}}{\tau} \frac{\lambda^2}{2V_0} \sum_{\tau \le \frac{2}{\tau}} \frac{|F|^2}{\tau} e^{-2w}$$

Tehát az összegezést a reciprok rács minden olyan pontjára kell elvégezni, melyek $2/\lambda$ sugarú gömbön belül vannak. A fenti* egyenletet

$$\frac{2}{\lambda} \stackrel{i}{=} \frac{1}{d_{hkl}}$$

alakba, azaz $2d_{hkl} \ge \lambda$ alakba irhatjuk.

Ekkor célszerűbb a fenti egyenletet a rácstávolsággal kifejczni!

$$\overline{\sigma}_{el, \operatorname{coh}} = \frac{\lambda^2}{2} \frac{1}{V_0} \sum_{2d_{hkl} \ge \lambda \eta} F_{hkl}^2 M_{hkl} \frac{d_{hkl}}{n} \exp\left[-2u_0\right] \left[\frac{d_{hkl}^2}{4n^2}\right]^{-1}$$

Vizsgáljunk egy konkrét polikristályos anyagot (pl. Be-ot). Írjuk egymás után sorba a $2d_{bkl}$ értékeket a maximális értéktől a kisebbek felé.

A $2d_{max} = \lambda_c$ -nál nagyobb hullámhosszú neutronokra a koherens rugalmas szórás zérus. $\lambda = \lambda_c$ levágási frekvenciánál hirtelen megemelkedik. Ezután λ^2 szerint csökken, majd a következő d_{hkl} -nél ismét hirtelen megemelkedik, majd λ csökkenésével az előbbihez hasonlóan csökken stb., amíg egész kis hullámhosszaknál oly sok sik lesz aktiv, hogy a hatáskeresztmetszet állandó lesz. Az I. táblázatban (22. oldal) néhány polikristály levágási hullámhosszát és a hozzátartozó energiát foglaltuk össze.

Ha tehát egy reaktor csatorna polienergiás neutron nyalábja útjába elég hosszú nem abszorbeáló polikristály neutronszűrőt helyezünk, a $\lambda < \lambda_c$ neutronok Braggreflexiót szenvednek, megváltoztatják mozgás irányukat, elhagyják a dugót. Ha a dugót abszorbenssel vesszük körül ott befogódnak. $\lambda > \lambda_c$ neutronok csak kis mértékben vesznek el. A 3. és 5. ábrán Be-al szűrt neutron spektrumot mutatok be. melyet a VVRSz reaktor hidegneutron csatornájánál görbültrésű szaggatóval mértűnk.

b) Inkoherens rugalmas szórás σ_{ink}^0

A rugalmas inkoherens szórás szögszerinti differenciális hatáskeresztmetszete

$$\frac{d\sigma_{\rm ink}^{\rm o}}{dQ} = \frac{\sigma_{\rm ink}}{4\pi} e^{-u_{\rm 0}^{\rm o}(T)Q_{\rm 0}^{\rm o}} = \frac{\sigma_{\rm ink}}{4\pi} e^{-u_{\rm 0}^{\rm o}(T_{\rm 0}) 4k^2 \sin^2 n}$$

mivel $Q_0^2 = 4k^2 \sin \theta$. Igy a teljes hataskeresztmetszet

$$\sigma_{\rm rug}^{\rm ink} = \frac{\sigma^{\rm ink}}{4\pi} \int_{0}^{\pi/2} e^{-\ln_0^2 (T_0) k^3 \sin^2 \theta} 2\pi \sin 2\theta \, d\, 2\theta =$$

$$-\frac{\sigma_{\rm ink}}{4K^2 n_0^2} \left\{ 1 - e^{-1K^2 n_0^2} \right\} - \frac{\sigma_{\rm ink}}{16\pi^2 n_0^2} \lambda^2 \left\{ 1 - e^{-\frac{16\pi^2 n_0^2}{2^2}} \right\}$$

Ha $\frac{16\pi^2 u_0^2}{\lambda^2} \ll 1$, az exponenciális tag sorbafejthető és az első tagnál megállhatunk. Az eredmény $\sigma_{rug}^{ink} = \sigma_{ink}$

Tehát a rugalmas inkoherens hatáskeresztmetszet sem a kristály hőmérsékletétől, sem a neutronok hullámhosszától nem függ.





c) Rugalmatlan szórás oinel.

A levágási hullámhossznál nagyobb hullámhosszra a hatáskeresztmetszet

$$\sigma_{\rm tot} = \sigma_{\rm a} + \sigma_{\rm el, \, ink} + \sigma_{\rm incl}$$

Az első az abszorbciós hatáskeresztmetszetet jelöli, mely ebben a tartományban 1/v ($\sigma_a \sim \lambda$) törvénynek engedelmeskedik és független a hőmérséklettől.

A rugalmatlan hatáskeresztmetszet hullámhossz függése igen komplikált, de ha csak a levágás feletti hullámhosszak tartományában vizsgáljuk alacsony hőmérsékleten $\sigma_{inel} \approx \sigma^{-1}$ -el adható meg, az a folyamat határozza meg a rugalmatlan hatáskeresztmetszet értékét, amelynél a neutron a rácsrezgésektől egy fonont abszorbeál. Ez a hatáskeresztmetszet is λ -val arányos. $\sigma^{-1} \sim \sigma(T^2)\lambda$, mint σ_a , de attól könnyen megkülönböztethető, mert igen erősen függ a hőmérséklettől.* Tehát, ha

* A Be teljes hatáskeresztmetszetének hőmérséklet függését a 6. ábrán mutatjuk be,



ebben a tartományban mért hatáskeresztmetszetet ($\lambda = 0$) értékre extrapoláljuk $\sigma_{el, ink}$ hatáskeresztmetszetet megállapíthatjuk. A hőmérséklet függéséből σ_a határozható meg. Pl. Be-nél $\sigma_a(10 \text{ Å}) = 0.056$ barn, 1/v függés kihasználásával $\sigma_a(0.025 \text{ eV}) = 1.81 \text{ Å}) = 10^{+3} \text{ mb}.$

Fermi, *Sturm* és *Sachs* [5] figyelmeztettek arra, hogy a polikristály mikrokristályainak kisebbnek kell lennie egy bizonyos méretnél, hogy elkerüljük ezeknek az éles éleknek az elmosódását. *Weiss* [6] vizsgálta részletesen a méretek hatását a csúcsok nagyságára és alakjára. Azt állapította meg, hogy ezeknek $\sim 10^{-3}$ cm méretűeknek kell lenni.

I.b. Analizáló rendszerek

A monokromátorral előállított neutronnyaláb az anyagmintára esik, azon különböző szögekbe szóródik, az analizáló rendszer feladata, hogy

a szórt neutronok energiáját megállapítsa. Ennek főbb módszerei:

- 1. Monokromatizált neutron impulzusnál a repülési idő mérése.
 - 2. Folytonos monokromatikus nyalábnál
 - i. Analizátor egy kristály alkalmazása.
 - ii. A detektor elé helyezett szűrő, azaz berillium detektor használata.

1. Neutron spektrum megállapítása a repülési idő mérésével

Helyezzünk el a neutron szaggatón egy vékony mágnes lapot. Helyezzünk föléje egy magnófejet. Ha a szaggató rotorjába elhelyezett mágnes a magnófej alatt áthalad, ez egy impulzust ad ki, azaz jelzi azt az időpontot, melynél a neutron a szaggató közepén tartózkodott. Azt az időpontot, melyben a neutron a detektorba ér, a detektor impulzusa jelzi. A szaggató és detektor között levő L távolság ismeretében, a *t* repülési idő mérésével a neutron sebessége

$$=\frac{L}{1}$$

meghatározható. A különböző sebességű neutronokhoz különbözö repülési idők tartoznak.

A neutronok sebesség eloszlását időanalizátorral állapítjuk meg. Időanalizátorral a neutronok repülési idő spektrumát C(t)dt-t azaz t és t + dt időpontok között. a dt időtartamban a detektorba csapódott neutronok számát határozzuk meg.

A szórt neutronok energia eloszlását a

$$C(E) = C(t) \frac{dt}{dE} \approx C(t) \frac{-t^3}{L} \approx t^3 C(t)$$

egyenlet alapján állapítjuk meg.

A szórt neutronok időmérési bizonytalansága három tényezőből tevődik össze. *a)* A neutronok véges átrepülési ideje a detektoron $\frac{x}{v}$ (5,3 cm detektoron 4 Å

hullámhosszú neutronokra és 54 µsec).

b) Az időanalizátor csatornaszélessége Δt_c . E kettőből tevődik össze a szaggatófordulatsebességétől független (elektronikából származó)

$$\delta t_2 = \sqrt{\left(\frac{x}{v}\right)^2 + \Delta t_c^2}$$

időmérési bizonytalanság.

c) Ehhez járul még a berendezés geometriájától és a fordulatsebességétől függő δt_1^{ω} időbizonytalanság, ami azt veszi figyelembe, hogy a szaggató véges ideig engedi át a v sebességű neutront. Ennek kiszámításánál figyelembe kell venni azt is, hogy a neutronok nem ideálisan párhuzamosan érik a szelektort, vagy a detektort, hanem az elrendezés geometriájától függő szögdivergenciával. A 7. ábrán látható sematikus geometriai elrendezésnek megfelelően úgy számolhatunk, hogy a szelektorra eső nyaláb szögdivergenciáját L_1 távolságra levő egyenletes fényességű



7. ábra. 1 reaktor zónaszéle, 2 csatorna vagy kollimátor, 3 szaggató, 4 a szaggató rése, 5 detektorok, 6 védelem

 D_1 átmérőjű neutronforrás határozza meg. Hasonlóan meghatározhatjuk a detektor felőli oldal szögdivergenciáját D_2/L_2 . (Állandó a hatásfok). Amelyik a jobb kollimációt adja az határozza meg az időbeli felbontóképességét.

$$\delta t_1^{\omega} = \frac{D_i}{\omega L_i}$$
 ha $\frac{D}{L} \ge \frac{h}{R}$

BATA L.

Pontosabb analízis szerint, ha $\frac{h}{R} \ge \frac{D}{L} \ge \frac{h}{2R}$

$$\delta t_1^{\omega} = \left(3 - \sqrt{3}\right) \frac{h}{2R\omega}$$

az együttes: időbizonytalanság $\delta t = \sqrt{(\delta t_1^{\omega})^2 + (\delta t_2)^2}$. Olyan detektor átmérőt és csatorna szőtességet célszerű használni, melynél

 $\delta t_1^{\omega} = \delta t_2$

A neutron nyalab amíg a detektorba ér különböző anyagon (pl. levegőn) halad át, ezért egy része kiszóródik a nyalábból. Ha a neutron áram sűrűség a szaggatónál $I_0(E)$, a detektornál $I_D(E)$, akkor

$$I_D(E) = I_0(E) \prod e^{\Sigma_t^t x}$$

összefüggés áll fenn. Tehát ahhoz, hogy a helyes szórt neutron spektrumot megkapjuk a mért $I_D(E)$ -i meg kell szoroznunk $\Pi e^{\Sigma_{ix}^{l}}$ -vel.

 $\sum_{i=1}^{l}$ a neutronok útjában levő *i*-edik x_i vastagságú anyag teljes makroszkopikus hatáskeresztmetszete. [Pl. 4,5 m hosszú levegő a hideg neutronok cca 20%-át ki-szórja.] Az anyagmintán szórt neutronokat, [ezért] cca 0,01 atmoszféra nyomásra leszívott repülési csőben vezetik a detektorba.

A detektor esetleg nem egyformán érzékeny minden neutron energiára, czért a mért spektrumot meg kell szorozni a detektor hatásfokával

$$\varepsilon(E) = 1 - e^{-\Sigma_a(E)x}$$

 $\sum_{a}(E)$ a detektor impulzust szolgáltató anyagának makrószkopikus abszorbciós hatáskeresztmetszete, x a vastagsága. Az átlagos távolság, melynél a neutron a detektorban (a faltól mérve) abszorbeálódik

$$l(E) = \frac{\int_{0}^{x} l\Sigma_{a}(E)e^{-\Sigma_{a}l} dl}{\int_{0}^{x} \Sigma_{a}(E)e^{-\Sigma_{a}l} dl}$$

Igy az effektív repülési hossz

$$L(E) = L + l(E)$$

ahol L a szaggató közepétől a detektor aktív térfogatának kezdetéig mért távolság.

2. Analizáló egykristály

Az anyagmintán szórt neutronok energiájának analizálására egykristályt is használhatunk. Az analizálás elve a Bragg-egyenletből származik. Ha $90^{\circ} - \Theta_{A}$ szögbe esik a neutron az egykristályra, akkor $90^{\circ} - \Theta_{A}$ szögbe szórt neutronok hullámhossza λ . (A neutronok iránya $2\Theta_{A}$ szöggel változik meg.) Az analizátor

egykristályra ugyan azok mondhatók el mint a monokromátorra. Egykristályt használunk monokromátornak és analizátornak a háromtengelyű kristály spektrométereknél. (Lásd I. d. 2.)

3. Analizálás berillina detektor módszerrel

A detektor elé egy cea 10 cm hosszú Be szűrőt helyezűnk el. Ekkor sak azok a neutronok szólaltatják meg a detektort, melyek energiája *E* kísebb, mint 505 eV. Tehát ha a mintára E_0 energiájú neutron esett, a detektor számol, ha a min $\hbar\omega = E_0 - 0.005$ eV energia nívó van. A berillium levágás alatti neutronok átlagos energiája ~ 0.003 eV ezért a miső energiájára $\hbar\omega = E_0 - 0.003$ eV-ot mo 50 k kinmenő energia változtatásával tehát a mintában levő energia nívókat megállapíthatjuk.

I.c. Segéd berendezések

Arról, hogy a monokromátorok és az analizátorok fizikai rendeltetésüknek megfelelően működjenek bizonyos segéd alkatrészek gondoskodnak. Ilyenek a

I. egykristály szűrő.

2. mechanikus monokromátor.

3. kollimátorok.

A neutronok jelzésére szolgálnak a

4. detektorok és a monitorok.

Az impulzus üzemű spektrométereknél a detektorok jelzéseit időanalizátorokkal tároljuk.

1. Egykristály szűrő

Egykristály teljes hatáskeresztmetszete lassú neufronokra sokkal kisebb lehet, mint az alkotó atomok hatáskeresztmetszetének összege, míg nagyobb energiájú neutronokra eV-tól keV-ig az alkotó atomok hatáskeresztmetszetének összege. Ezért egykristályok szűrőknek használhatók, átengedik a lassú energiájú neutronokat, de kiszórják a gyorsabb neutronokat és többnyire a 7 sugarakat. Követelmények ezekkel az anyagokkal szemben:

i. Az alkotó atomok kis abszorbeiós és inkoherens szórási hatáskeresztmetszettel rendelkezzenek.

ii. Ne legyen szerkezeti rendellenesség.

iii. Nagy egykristályt lehessen készíteni.

iv. Nagy energiájú neutronokra nagy hatáskeresztmetszettel rendelkezzen.

v. Lehetőleg nagy rendszámú atomból álljon, hogy y sugarakra nagy hatáskercsztmetszettel rendelkezzen.

vi. Debye-hőmérséklete és olvadási pontja magas legyen, hogy a Debye-tényezője kicsiny legyen, és ne kelljen lehúteni alacsony hőmérsékletre. Ilyen anyag a Be. Bi és a kvare.

10 -20 cm kvare kristályokat lehet a természetben találni, és a gyakorlati céloknak igen megfelelnek. Sőt a transzmissziós hatáskeresztmetszetük független a kristály orientációjától [7]. A 8, ábrából látható, hogy 0,05 eV-nál nagyobb neut-

2 Liz" d Lolyóirat XV/L

ronokra egészen jó diszkriminációt biztosít. Pl. amikor egy monokromáló kristály 0,013 eV – 0,03 eV tartományban dolgozik a $\lambda/2$ második rendű reflexiót erősen lecsökkenti. Pl. 0,02 eV-nál 20 cm kvarc a másodrendűt 11-szeres, az elsőrendűt 2,5-szeresére csökkenti. Ezzel 4,5-szeres nyereségünk lett.



 ábra. Kvarc egykristály abszorbciós együtthatója lassú-, gyors neutronokra és y sugarakra

2. Mechanikus monokromátor [8]

A nem kívánatos gyors neutron és gammaháttér csökkentése céljából, egykristályoknál a magasabb reflexiók kiszűrése céljából gyakran használnak mecha-



9. ábra. Mechanikus monokromátor sematikus rajza

nikus monokromátorokat. Ez lényegében egy henger palástjára helyezett soller kollimátor. Folyamatosan engedik át a neutronokat, melyek energiája egy bizonyos keskeny sávba esik. A kalsruhei spektrométer monokromátorának külső átmérője 42 cm, a rotor hossza 50 cm, 288 rést tartalmaz, melyek 0,3 cm magasak. A résfalak 0,03 cm vastag (gyakran kadmiumozott) rozsdamentes acélból készültek. A fordulatszáma 3600–7000 fordulat percenként között változott.

A monokromátor forgórészét a következő paraméterek jellemzik. 9. ábra.

L a forgórész hossza, R a sugara, h a rések magassága, d a szélességük, Φ a görbült rések elhajlása, η a neutronnyaláb iránya és a monokromátor tengelye által bezárt szög. A tengely irányában haladó neutronok közül csak azok tudnak áthaladni az ω szögsebességgel forgó monokromátoron, melyek sebessége

$$v_0 = \frac{L\omega}{\Phi}$$

A réseket gyakran radiálisan helyezik el. Az átengedett legnagyobb sebességű neutronokat ekkor a

$$v_{\max} = \frac{L\omega}{\Phi - (2d\Phi + \beta)} = \frac{1}{1 - \frac{2d\Phi + \beta}{\Phi}}; \quad \beta = \frac{\Theta L}{R} \quad 2d\Phi \approx d$$

egyenlettel írhatjuk le. A Θ a neutronok szögdivergenciáját jelöli (a kollimátortal együtt). A monokromátor fordulatszámának kisebb lell lenni, mint

$$\omega_{\max} = \omega \left(1 + \frac{2d\Phi + \beta}{\Phi} \right)$$

mert ekkor neutronok nem haladhatnak át a monokromátoron. Egy ilyen spirál résekkel rendelkező monokromátor a görbült résű szaggatókhoz hasonlóan monokromál. Igaz, hogy egyenes résű mechanikus monokromátorral is lehet szűrni a gyors neutronokat, de ehhez a monokromátor tengelyét η szögbe kell állítani a nyaláb irányához. A nyaláb irányát soller kollimátorok jelölik ki. A spirál résű monokronátornál is jelentősen eltolhatjuk az áteresztési függvény helyét, ha a tengelyt kifordítjuk a nyaláb tengelyéből.

Az eltolódás mértékét

$$\lambda_0 = \lambda_0 \left(1 - \frac{\eta}{\Phi} \frac{2L}{2R - h} \right)$$

egyenlet írja le, ahol λ_0 a v_0 -nak megfelelő hullámhossz. Ha a résfalakat csiszolt acéllemezből készítik, az ezeken történő totál reflexió kiszélesíti a monokromátor transzmissziós függvényét; szélesebb energia sávú neutronnyalábot enged át.

3. Kollimátorok

A kollimátorok a neutronnyaláb útját jelölik ki. Kétféle kollimátort szokás használni:

i. Lyukkollimátort és

ii. Rés (soller) kollimátort.

A lyukkollimátorokat akkor használjuk, ha csak a térszöget jelöljük ki, és a neutronnyaláb irányában nagy (fokos) divergenciákat is megengedhetünk. Ha a neutronnyalábban csak kis szögdivergenciákat (pl. egykristályok előtt) engedhetünk meg, (tíz perces) rés kollimátort használunk. A lyukkollimátorok néhány centis átmérőjű lyukat, réskollimátorok milliméteres réseket (néhány tizedmilliméteres résfalakat) tartalmaznak. A gamma sugarak kollimálására vasat, ólmot, a neutron sugaraké ra B_4 C-ot és Cd-ot használunk. A réskollimátorok résfalai többnyire kadmiumožott rozsdamentes acéllapokból készülnek.

BATA L.

4. Detektorok és a monitorok

A mintán szórt neutronok detektálására BF_3 számlálócsöveket, szcintillációs számlálókat és He³ számlálókat használnak. Tekintve, hogy a helybeli adottságok döntik el, hogy hol, melyiket használják és mindegyik típus jól használható, itt csak néhány példát adunk meg.

A Chalk River forgókristályos spektrométernél két db 6,5 cm átmérőjű, 50 cm hosszú, 60 cm-es nyomású 96%-ra dúsított BF₃ számlálóval mértek egy szögnél. Amikor Q térben nagyobb felbontást akartak elérni 12 cm hosszú detektorokat használtak. Ezeknek a csöveknek a hatásfoka 4 Å-ös neutronokra 40%. A fázisban forgó spektrométereknél az NRU reaktornál B¹⁰O₃—ZnS és Li⁶F—ZnS keverékes szcintillátort használtak 5 inches átmérőjű EMI multiplierrel. A szcintillátorok 0,5 mm vastagok. Ugyanilyen típusú berendezésnél az amerikai MTR reaktornál 2,5 cm átmérőjű, 45 cm hosszú és 120 cm-es nyomású 10 db BF₃ számlálócsővel mértek egy szögben. A He³ számlálók 2,5 cm átmérőjűek és 20 cm hosszúak a karlsruhei spektrométernél.

Ezeknél a detektoroknál a detektálás alapjául a neutron befogás után keletkező alfarészecskék ionizációját használják fel a beérkező neutronok jelzésére. A többi spektrométernél is ezeket a detektorokat használják, legfeljebb a BF_a csövek átmérője kisebb, viszont sok esetben azért két sorban egymás mögött helyezik el a detektorokat.

Abból a célból, hogy különböző időben, vagy különböző szögekben, vagy a háttérméréseket, vagy más paraméterrel (hőmérséklet, mágnesestér stb.) végzett méréseket összenormálják, monitorokat használnak. Ezeket az anyagminta elé helyezik el, hogy a monokromáló rendszer és a reaktor teljesítmény ingadozását kizárják.

Monitornak szinte mindenütt vékony urán hasadási kamrákat használnak. A detektorokat és a repülési csövet a háttér csökkentése céljából cca 3 cm B₄C-vel és 20-30 cm, boros parafinnal veszik körül.

I.d. Neutron spektrométerek

A működő spektrométereket két csoportba oszthatjuk:

1. Impulzus üzemű spektrométerek.

2. Folyamatos neutronnyalábbal dolgozó spektrométerek.

1. Az impulzus üzemű neutron spektrométerek

Ezeknek a spektrométereknek a monokromátora a reaktor folytonos nyalábjából neutron impulzůsokat állít elő. Ezek esnek az anyagmintára és repülési idő módszerrel mérjük egyszerre több szögben a mintán szórt neutronok energia eloszlását. Ezeknek a spektrométereknek a főbb típusai a következők:

a) Fázisban forgó szaggatókat használó spektrométer

llyen típusú a kanadai [3] (Chalk Riverben) NRU reaktornál és az amerikai [9] (Phylips Petroleum Company) MTR reaktornál épített spektrométer. Sematikus rajzuk a 3. ábrán térbeli rajzuk a 10*a* és 10*b* ábrán látható. A harwelli spektrométer



¹⁰b ábra. Az amerikai Phillips Petroleum Company neutron spektrométerének rajza

két neu tron szaggatót használ fel. Ilyen spektrométer monokromátorának működési elvét a I. 2. fejezetben írtuk le. Az egymás után jövő szaggatókkal előállított spektrum a 4. ábrán, a szaggatók felett látható. A szaggatók fordulatszámának változtatásával az anyagmintára eső neutronok energiája változtatható. A szórt neutronok energia eloszlását egyszerre 10°–150°-ig mérik. Ezzel a spektrométerrel tetszőleges $Q-\omega$ tartomány lefedhető, így vele szinte tetszőleges fizikai vizsgálatot vegezhetünk, de különösen alkalmas az inkoherens neutron szóráson alapuló vizsgálatok elvégzésére, energia nívók, frekvencia spektrumok, (reaktorfizikai szempontból fontos), szórástörvények, saját korrelációs függvények stb. megállapítására. Több ágú diszperziós görbék vizsgálatára nem a legoptimálisabb módszer.

b) Polikrist ályos neutronszűrőt és neutronszaggatót felhasználó spektrométer [10]

Polikristályos neutronszűrőnek leggyakrabban Be-t használnak, mert a levágási hullámhossza a legkisebb. Mint a I. 3. pontban megállapítottuk polikristály λ_c -nél kisebb hullámhosszúságú neutronokat kiszórja a nyalábból, rajta csak λ_c -nél nagyobb hullámhosszú neutronok haladhatnak át. Fontosabb neutronszűrők levágási paraméterei az I. táblázatban találhatók.

I. TABLAZAI			
λ _c (Å)	E_c (eV)		
3,95	0,0052		
4,67	0,00375		
5,7	0,0025		
6,69	0,00183		
6,5	0,00192		
	2. (Å) 3,95 4,67 5,7 6,69 6,5		

I. TÁBLÁZAT

Polikristályos Be-szűrő és neutron szaggató kombinációjából áll a VVRSz reaktor hidegneutron spektrométere, a Brookhaveni Laboratórium, a stockholmi reaktor spektrométere, a moszkvai Kurcsatov intézet spektrométere (a szög változtatását nem teszi lehetővé) és még sok más spektrométer.

A szaggatóból és a polikristályos szűrőből kétféle összeállításban építettek spektrométert.

a) A szaggató az anyagminta után

b) A szaggató az anyagminta előtt

helyezkedett el. Az előbbi elrendezés fő hibája egyrészt, hogy az anyagmintán szórt spektrumot a szaggató eltorzítja és erre pontos korrekciót, transzmissziós függvény pontatlan ismerete miatt nehéz végezni, másrészt egyszerre csak egy szögben végezhetjük el a mérést. Ezért újabban az utóbbi típusú elrendezést használják. Ennek működési elve a következő:

Polikristályos Be szűrő a reaktor Maxwell spektrumából csak az \mathcal{E}_c -nál kisebb energiájú neutronokat engedi tovább. Ezt egy görbült résű szaggatóval még keskenyebbé tesszük és megszaggatjuk. Így impulzus üzemben egy energiában keskeny nyalábot (11. ábra) engedünk az anyagmintára és repülési idő mérésével mérjük a mintán szórt neutronok energia eloszlását. A VVRSz reaktorunk spektrométerének sematikus rajzát a 12. ábrán láthatjuk. A gamma és a gyors neutron háttér csökke ntése céljából a Be elé Bi vagy kvarc kristályt is szokás elhelyezni.

Polikristályos neutronszűrőt használó spektrométereknél a szűrőn átengedett neutron intenzitás növelése céljából a szűrőt nitrogén hőmérsékletre hűtik le. A I. 3. c. pontban láttuk, hogy σ^{-1} igen erősen (Be esetében négyzetesen) függ a hőmérséklettől. Azaz, a szűrő hűtésével a szűrő fononjain a neutronok rugalmatlan szóródását jelentősen lecsökkenthetjük, amivel igen nagy (Be esetén cca tízszeres) intenzitás nyereségét érhetünk el. (Lásd a 6. ábrát is.) A VVRSz reaktorunk hideg-



11. ábra. 10% sávszélességű görbültrésű szaggatóval és Be szűrővel előállított spektrumok

neutron spektrométerénél a szűrő hűtésével nyert intenzitás nyereséget a 13. ábrán igen jól láthatjuk. [Itt jegyezzük meg, hogy a nálunk kidolgozott hűtőberendezés nitrogén fogyasztása 0,7 liter/óra.]



12. ábra. A KFKI hidegneutron spektrométere

a reaktor aktív zónája, 2. reaktortest, 3. vízzár, 4. grafit hengerek,
 vas kollimátor, 6. nitrogénnel hűtött Be szűrő, 7. vastárcsák, 8. ólom kollimátor, 9. B4C edénytárcsa, 10. neutron szaggató, 11. anyagminta,
 vaskollimátorok a szórási szögek változtatására, 13. zár, 14. detektor, 15. monitorok

Ilyen spektrométerrel a mintára eső neutronok energiáját csak korlátozott (E_c -nél kisebb) tartományban változtathatjuk, ezért vele csak kisebb $Q - \omega$ tartomány fedhető le. (Lásd 1. ábrát.) Az a fizikai problémakör, mely ilyen spektrométerrel vizsgálható azonban még igen széles. Pl. transzlációs módusok, energia nívók, azaz frekvencia spektrumok, egyágú diszperziós görbék, paramágneses neutronszórás stb. vizsgálata. A kis energia cserék vizsgálatának egyik legjobb módszere.

c) Forgó kristályos repülési idő spektrométer. [11]

Ez a spektrométer egy normális kristály monokromátorhoz hasonlít. Sollerkollimátor helyezkedik el az egykristály előtt és utána. A két kollimátor viszonylagos helyzete olyan, (olyan szögben vannak egymáshoz) hogy az egykristály utáni kolla

mátoron a kívánt hullámhosszú neutronok haladjanak át, ha a kristály reflektáló síkja a megfelelő helyzetbe kerül. Az egykristályt egy motor igen nagy sebességgel forgatja. A forgó kristály minden fordulatnál kerül olyan helyzetbe, hogy a beeső neutronnyalábból Bragg-reflexióval a kívánt hullámhosszú monoenergiás neutron impulzusokat (energiáját a Bragg törvény adja meg) szórjon az anyagmintára.



13. ábra. A berillium szűrő hűtésével nyert intenzitás növekedés

A mintán szórt neutronok energiáját a különböző szórási szögekbe elhelyezett detektorokkal, a repülési idő mérésével állapítjuk meg. Egy ilyen mérési elrendezés sematikus rajzát a 14. ábrán láthatjuk.

Ilyen egykristály pl. egy 3,5 cm átmérőjű, 8 cm magas alumínium henger. A karlsruhei spektrométernél ezt közvetlenül egy 75 wattos 4 pólusú szinkronmotor tengelyéhez erősítették. A motorok fordulata percenként 8000-15000 között változott. A forgó kristály nyilvánvalóan rendelkezik a következő előnyökkel a neutron szaggatókhoz képest:

i. A monokromatikus nyaláb kihajlik a csatorna nyaláb irányából, ami háttér szempontjából igen fontos.



14. ábra. Forgókristálvos spektrométer vázlata

ii. Különböző reflektálási irányokba más-más energiájú monokromatikus nyaláb állítható elő egyidejűleg. Ez nagyban növeli a csatorna felhasználhatóságának hatásfokát és az egész spektrométer teljesítő képességét. A kristály cseréjével a mintára eső neutron energiát is széles tartományban változtathatjuk. Tekintsük példaképpen, hogy Al (111) síkjával milyen monoenergiás neutronnyaláb állítható elő különböző szögekben.

/ ==	$\frac{a}{\sqrt{3}} = 2,34$	$\lambda = 4,68 \sin \Theta_M$
	Θ_M	λ(Å)
	1.5%	1,22
	600	4,05

Tehát, ha

A detektor rendszernek és a repülési csőnek ekkor a target változó helye körül forgathatónak kell lennie. Ez függőleges írányban könnyen megvalósítható.

A forgó kristály hátránya, hogy a kristály mozgásából származó Dopplereffektus befolyásolja a kis energia cserés méréseket, továbbá hogy nem csak a kivánt energiájú neutronokat reflektálja, hanem a magasabb rendű reflexiónak megfelelő energiákat is. Ezektől

i, nagy kvarc vagy Bi egykristállyal

ii, csiszolt fémfelületen történő totál reflexióval

iii, mechanikus neutron monokromátorral

iv, fázisban forgó kollimátorral, vagy fázisban forgó másik egykristállyal, v, polikristályos neutron szűrővel

szabadulhatunk meg.

Magasabb energiák felé, általában 0,01 felett mechanikus szelektort, forgó kollimátort, 0,01–0,005 eV tartományban csiszolt fémfelületet (hatásfoka nagyban függ a csiszolt fémfelület minőségétől, de egy nagyságrendnyi javulást a két rend intenzitásának viszonyában, 50% intenzitás csökkenés mellett már sikerült elérni) szok ás használni. A kvarc egykristály szűrőképességét a 4. pontban mutattuk meg. 0.005 eV alatt jól beváltak a polikristályos neutron szűrők.

d) Impulzus reaktor mellett működtethető spektrométerek [12]

Az eddig tárgyalt impulzus üzemű spektrométer bármelyike megvalósítható impulzus üzemű reaktornál. Impulzus üzemű reaktor Dubnában működik. Ez a reaktor percenként 800 impulzust ad, szélességük 135μ sec, 5 cm víz lássító közeg után jönnek ki a csatornából. Ha egy ilyen nyalábba Be szűrőt helyezünk, impulzus üzemben kapjuk a Be szűrt neutronokat. Ez a berendezés Be szűrő és széles felbontású szaggatóval működő spektrométerrel egyező típusú. Ennél az elrendezésnél igen széles energia tartomány esik az anyagmintára, így csak inkoherens rugalmatlan effektusok vizsgálatára előnyös igazán. Ha a mintára eső neutronnyalábot energiában keskenyebbé akarjuk tenni, akkor a reaktor impulzusok-kal fázisban forgó kis sávszélességű görbültrésű szaggatót kell használni.

Impulzus üzemű reaktor mellett elsősorban egykristályokkal működő spektrométer látszik előnyösnek. Egy ilyen csatorna elé helyezett egykristály forgó kristállyal ekvivalens. A felbontóképessége jobb, mint amit szaggatókkal állíthatunk elő. A hasznos nyaláb méretét az elkészíthető egykristály mérete határozza meg. Az impulzus üzemű reaktor nagy előnye abban van, hogy a hátteret nem termeli folyamatosan, és igen nagy intenzitású neutron impulzusokat állít elő.

2. Folyamatos neutron nyalábbal üzemelő spektrométerek

Ezek a spektrométerek a mintára eső neutron nyalábot egykristályokkal állítják elő. A mintán szórt neutronok energia eloszlását egykristállyal, vagy a detektor elé helyezett Be szűrő segítségével analizálják. E szerint két fontosabb fajtáját különböztetjük meg.

a) Három tengelyű kristály spektrométer

Há rom tengely elnevezés onnan származik, hogy a monokromátornak egy tengely körül kell forognia ahhoz, hogy különböző mintára eső neutron energiákat tudjon előállítani, egy másik tengely körül kell forognia az anyagmintának, (ez egykristályok vizsgálatához nélkülözhetetlen) és külön kell forognia az analizáló egykristálynak is, hogy a mintán szórt neutronok energia eloszlását megállapíthassa. A monokromátor egykristálya a különböző hullámhosszú neutronokat különböző $2\Theta_M$ szögekbe szórja. Az anyagmintának és az utána következő rendszernek a monokromátor körül egy sínen kell mozognia ahhoz, hogy ezekbe az irányokba beálljon. Az analizáló egykristály a targetet járja körbe, a detektor az analizáló egykristályt. Ez határozza meg a mintán szórt neutronok energia eloszlását. A szögek helyzetét a kollimátorok jelölik ki. Ilyen berendezés sematikus rajzát a 15. ábra mutatja. Ez a spektrométer nem versenyezhetne a repülési idő spektrométerekkel, ha nem nyújtana lehetőséget bizonyos speciális mérési módszerek elvégzésére. Ezek a speciális módszerek elsősorban egykristályok diszperziós görbéinek vizsgálatával kapcsolatosak.



15. ábra. Három tengelyű kristály spektrométer c1, c2, c3, c4 és c5 a kollimátorokat, M1, M2 a monitort, H1, H2 a védelem X1, X2 az egykristályokat, S az anyagmintát jelöli.

Az energia és az impulzus megmaradás törvénye a neutronok és a kvázi részecskék kölcsönhatásakor is érvényes, azaz

$$E_0 - E = \pm \hbar \omega_j(q) \qquad k_0^2 - k^2 = \frac{2m}{\hbar} \omega \quad \text{és} \quad Q = k_0 - k = 2\pi \tau - q$$

j itt a polarizációs indexet jelöli, ω_j annak a normálmodusnak a frekvenciája, melyhez a kvázi részecske tartozik. Az energia változásból a normál módus energiája, a szórási szögekből $k_0 - k$ meghatározható: Így

 $\omega \equiv \omega_i(q)$

diszperziós összefüggés meghatározható.

Ezt a meghatározást bonyolítja az, hogy minden q-hoz több energia csere tartozik. Lásd részletesebben II. 4. a.

Ezért egy több ágú diszperziós összefüggésnél problémát jelenthet annak a megállapítása, hogy mely intenzitás csúcsok tartoznak egy diszperziós görbe ághoz. Ilyenkor célszerű speciális mérési módszereket választani. Erre ez a spektrométer lehetőséget tud nyújtani, mivel négy független paraméterrel

$$Q_M(E_0K_0), \psi, \varphi$$
 és $\Theta_M(E, k)$

dolgozik.

Ha egy fixált E_0 energiánál φ szórási szögnél különböző minta orientációnál mérjük a szórt neutronok energia eloszlását, akkor Q az energia cserének megfelelően változik. A diszperziós görbék mérésével pedig célszerű előre lerögzíteni Q vektort (vagy csak az irányát) vagy a $\hbar \omega$ energia cserét.

Tekintsük egy reciprok rácstérben a k_0 , k, τ vektorokat 16. ábra. A spektrométer síkjában a Q vektor τ -val párhuzamos Q_1 és rá merőleges Q_2 komponensei

 $Q_1 = k_0 \cos \psi + k \cos[180^\circ - (\varphi + \psi)] =$

 $= K_0 \cos \psi - k \cos(\varphi + \psi)$

 $Q_2 = k_0 \sin \psi - k \sin (\varphi + \psi)$



16. ábra

Konstans Q módszer

Ha a szórt neutronok E energiájával változtatjuk φ és ψ szögeket elérhetjük, hogy Q állandó maradjon, azaz állandó Q értéknél mérjük az energia eloszlást. Ezt természetesen csak kristály spektrométerrel érhetjük el.

Adjuk meg Q_1 és Q_2 értékeit, rögzítsük le k_0 (vagy k) értéket. Ezek állandók maradnak. 17. ábra.



17. ábra. Konstans Q módszer

Válasszuk meg az analizátor $2\Theta_A$ (vagy $2\Theta_M$) értékét, számítsuk ki a hozzájuk tartozó φ, ψ értékeket. Ugyanis

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = 2d\sin\Theta_A$$

egyenlet alapján k meghatározható. Ezekkel az értékekkel hajtsuk végre a méréseket. Mérjük a szórt neutronok intenzitását egy választott monitor beütéséig.

Helyezzünk Cd lapot a monokromátor után és mérjük a gyors neutron hátteret (ugyan azon monitor beütésszámig). Vonjuk ki a két értéket egymásból. Változtassuk meg Θ_A (vagy Θ_M)-értéket (pl. 1/8°-al). Számítsuk ki a hozzátartozó φ és ψ értékeket, állítsuk be, mérjünk, s. i. t. Ezt az cgész eljárást programozhatjuk pl. 26 lépésre. Egy állandó Q, azaz q mellett az energia eloszlásra 26 pontot kapunk. Így minden q-hoz meghatározhatjuk az energiát azaz a diszperziós görbét. Erre a mérési módszerre a II. 4. a. pontban mutatunk példát.

> Konstans q, azaz Q irányba történő mérés k és φ változtatásával k_0 és φ állandónak

> k_0 és ψ változtatásával k és φ állandónak



18. ábra. Konstans irányú mérés

tartásával elérhetjük, hogy q azaz Q egy meghatározott irányban maradjon. Tekintsük a 18. ábrát.

Konstans energia csere módszere

Az előbbiekhez hasonlóan, most k_0 és k, azaz E_0 és E-t tehát $E_0 - E = \hbar \omega$ energia cserét rögzítsünk le, ekkor φ -t és ψ -t együttesen úgy változik, hogy Q egy meghatározott irányba mozog.

b) Be-detektor módszer

Két változó

Ennél a módszernél a monokromatikus neutronnyalábot egykristállyal állítjuk elő és a detektor elé helyezett Be-szűrővel analizáljuk a mintán szórt neutronokat,



ahogy a 1.b. 3. pontban már leirtuk. A berendezés elrendezése a 19. ábrán látható. Bocsássunk az anyagmintára E_0 energiájú neutronokat és mérjük E_0 függvényében a detektor beütésszámát. Alakítsuk át az E_0 skálát $E_0 - 0,003$ eV egyenlet alapján energia cserére. Így megkaptuk a mintán szórt neutron intenzitást az energia csere függvényében. Ez a módszer a folyadékok

kvázi rugalmas tartományának vizsgálatára nehézkesebb a többi módszernél, de kiválóan alkalmas a minta karakterisztikus frekvenciáinak meghatározására a hőmérséklet függvényében. Ezt a módszert sikerrel alkalmazták pl. az amonium halidok problémájának vizsgálatára. Mi ennek a módszernek a használhatóságát a II. 1. pontban mutatjuk be.

A módszer előnyei:

1. Az analizáló rendszer hatásfoka állandó, ezért a mért intenzitást nem kell korrigálni az analizáló rendszer érzékenységére, mint a kristályoknál és a detektoroknál különben.

2. A neutron energiát veszít, (fonont, magnont emittál) a nagy frekvenciájú átmenet valószínűsége a Boltzman tényező miatt nem olyan kicsiny. Alacsony hőmérsékleten is lehet méréseket végezni.

3. A monokromátor kristály magasabb rendű reflexiói nem zavarnak (a. Be kiszórja, analizáló kristálynál ez lényeges).

4. A detektornak csak az alacsony energiájú neutronokra kell érzékenynek lennie. (Csökkenthető a BF_3 gáz nyomása, kevésbé lesz érzékeny gyors neutronokra).

5. A detektor felé nagy térszög használható, az intenzitás nagy lesz.

6. Ha a monitor 1/v érzékenységű a mérés közvetlenül az $S(Q, \omega)$ szórásfüggvényt szolgáltatja a k/k_0 tényező kiesik.

II. Néhány fizikai probléma vizsgálata neutronspektrométerrel

Ennek a fejezetnek a célkitűzése kettős. Egyrészt konkrét példákat szolgáltat a különböző mérési módszerekre, másrészt bemutatja a lassú neutron spektrométerek hasznosságát különböző fizikai problémák megoldására. Az utóbbi vonatkozásban ez a fejezet megközelítően sem teljes. Hiszen az itt felvetett problémák mindegyikéről közel hasonló terjedelmű dolgozatot lehet írni.

1. Molekulák kvantumos nívóinak vizsgálata [13]

Amónium halidok fajhőjének λ pontját már régen megállapították. De anomáliák vannak a dielektromos állandóban, piezóeffektusban, kiterjedési együtt hatóban is. Erre két magyarázat volt:

Pauli szerint alacsony hőmérsékleten az NH⁴ ion torziós rezgést végez a szomszédos halogén ionok terében. A hőmérséklet növekedésével az oszcillációk amplitúdója nő míg végül szabad rotációt végeznek. Az oszcillációs mozgásból szabad rotációs mozgásba való átmenet okozza a fajhő anomáliát.

Frenkel szerint az ionok torziós oszcillációt végeznek a λ pont felett is, az anomáliát az okozza, hogy az ionok rendezett állapotból, (azaz minden cellában azonos orientációval állnak,) rendezetlen állapotba (azaz orientációjuk a szomszédos cellákban véletlenszerűen alakul ki) megy át. 20. ábra.

Difrakciós kísérletek azt mutatták, hogy a Frenkel-modell helyes, azaz rendrendezetlen átmenet van, de annak eldöntésére, hogy az ión torziós rezgést végez-e λ pont felett is és alatt is, ismerni kellene a rezgés frekvenciáját és az élettartamát. Erre dinamikai kísérletet kell elvégezni. Ezeket rugalmatlan neutronszórás kísérletekkel meg lehet állapítani.
Amónium halidok kristályai molekula kristályok, így a fonon spektrumok a szokásos optikai és akusztikus ág mellett négy vibrációs csúcsot (négy hidrogén atom) és torziós csúcsot tartalmaz. Neutron spektroszkópiával ezek tanulmányozhatók.



Kísérletek NH₄Cl-re azt mutatták, hogy torziós oszcilláció van a λ pont felett és alatt is. Mert ha szabad rotáció lenne ennek a csúcsnak el kellene tűrnie és kisebb frekvenciáknál kellene egy csúcsnak jelentkeznie. 21. ábra.

2. Az atomok vagy molekulák diffúziós mozgásának vizsgálata

Ez kétféleképpen történhet:

i. Az atomok mozgását az eddigi ismereteink alapján valamilyen modell segítségével próbáljuk leírni, másszóval valamilyen modell segítségével megadjuk n KONDENZÁLT RENDSZEREK MIKRODINAMIKÁJÁNAK KÍSÉRLETI VIZSGÁLATA NEUTRONOKKAL

 $G_s(r, t)$ függvényt és az így számolt szórásfüggvényt hasonlítjuk össze a kísérleti eredményekkel.

ii. A korrelációs függvény mérésével.

Itt két fontos határmodellt említhetünk meg. (Részletesen 14.)

Ideális gáz modell

Ha az impulzus és energia csere nagy, a folyadék részecskéinek a neutronokra gyakorolt hatását az ideális gáz modellel írhatjuk le.

Már Van Hove [1] megmutatta, hogy

i, minden rendszere (bármilyen típusú atomokból is álljon),

ii, a rendszer állapotától függetlenül (szilárd, cseppfolyós, gáz) elég kis időknél (nagy energia cserénél), ha az impulzus csere is nagy, (nagy szórási szögeknél) a saját korrelációs függvény az ideális gáz modellével

$$G_{S}(r,t) = \left[2\pi t (k_{B}T - i\hbar) M^{-1}\right]^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{Mr^{2}}{2t(k_{B}Tt - i\hbar)}}$$

adható meg. Ezek után a szórás függvény

$$S(Q,\omega) = \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{2k_{B}T}} 2\hbar\pi}{\sqrt[4]{4\pi\alpha} k_{B}T} e^{-\frac{1}{4\alpha}(\alpha^{2}+\beta^{2})} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_{B}T}} e^{-\frac{\hbar^{2}Q^{2}}{8Mk_{B}T}} S^{kl}(Q,\omega)$$

$$\beta = \frac{\hbar\omega}{k_{\rm B}T}, \qquad \alpha = \frac{\hbar^2 \omega^2}{2Mk_{\rm B}T}$$

 $S^{kl}(Q\omega)$ a klasszikus ideális gáz szórásfüggvénye. Kis t értékeknél az atomok pályája kölcsönhatás alatt egyenesnek tekinthető, melyen állandó sebességgel mozognak. Az atomokat ekkor az ideális gáz részecskéinek tekinthetjük és a saját korrelációs függvényt a Maxwell-eloszlás adja meg.

$$G_{S}(r,t) = \pi^{-\frac{3}{2}} v_{0}^{-3} |t|^{-3} e^{-\frac{r^{2}}{(v_{0}t)^{2}}}$$

ahol $v_0^2 = 2k_B T/M$ az atomok átlagos sebessége egy dimenzios mozgás során. A szórás függvény pedig

$$S^{kl}(Q,\omega) = \{2\pi^{1/2}/Qr_0\} e^{-\frac{\omega}{(Qr_0)^2}}$$

w-ben Gauss-eloszlás, melynek szélessége

$$\Delta \omega = Q v_0 = \left\{ 2Q^2 \frac{k_B T}{M} \right\}^{1/2}$$

a hömérséklet gyökével arányos.

Ezt a szórásfüggvényt, ill. hőmérsékletfüggést mutatja Pelah (7) mérései nagy szórási szögnél folyékony ólomnál.

3 Fizikai Folyóirat XV/1

284

BATA L.

Diffúziós modell

Ha a vizsgálandó folyadékban az atom oszcillációjának periódus ideje t elhanyagolhatóan kicsiny, akkor az atom mozgását egyszerű bolyongási problémával modellizálhatjuk. Az atom sebessége a véletlen ütközések következtében rendszertelenül változik. A kis elmozdulások eloszlásfüggvényét, az elmozdulásuk valószínűségét a klasszikus diffúziós egyenletből származtatjuk

$$D\Delta G_{S}(r,t) = \frac{\partial G_{S}(r,t)}{\partial t}$$

D a diffúziós állandó, Δ a Laplace operátor. Ennek megoldása, ha a t=0 pillanatban az origóból indulnak ki az atomok (pontforrás)

$$G_{s}(r,t) = \left\{4\pi Dt\right\}^{\frac{3}{2}} e^{\frac{r^{2}}{4Dt}}$$

Ekkor az az átlagos négyzetes távolság, melyet az atomok t idő alatt megtesznek

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt$$

 $t \ge 0$ értékekre a szórásfüggvényt a Fourier-transzformációk elvégzésével kapjuk.

$$S(Q, w) = \frac{1}{\pi} \frac{DQ^2}{(DQ^2)^2 + \omega^2}$$

Negatív t értékekre G_s szimmetria tulajdonságából következtethetünk.

A szórásfüggvény, Lorentz formájú függvény, melynek félérték szélessége $\Delta \epsilon = 2\hbar DQ^2$ a szórás szögével változik.

Ez a modell csak igen kis energia és impulzus cserékre szolgáltat szórásfüggvényt.

A diffúziós modell nem veszi tekintetbe, hogy az atom kezdetben oszcillálhat is. Rövid időtartamokra nem írja le helyesen az atomok mozgását.

Ha a molekula diffúziós és oszcillációs mozgást is végez, akkor a saját korrelációs függvényt pl. a

$$G_{S}(r,t) = e^{-\frac{t}{\tau}} e^{-2W} + \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) e^{-\frac{r^{2}}{4Dt}}$$

összefüggéssel írhatjuk le. Itt τ -val jelöltük azt az átlagos időtartamot, mely alatt az atom rezgő mozgást végez. Tényleges idő természetesen nagyobb vagy kisebb lehet

ennél. Annak valószínűsége, hogy t ideig mégtartsa rezgő mozgását e^{-t} . Ez alatt az egyensúlyi helyzete körül R sugarú gömbben rezgőmozgást végez. Annak valószínűsége, hogy ebben a gömbben r helyen legyen $\frac{e^{-2W}}{R^3} = R^{-3}e^{-\frac{3}{2}\frac{R^2}{R^2}}$. A t=0 időpont környékén persze nem feltétlen rezgő mozgást végez, hanem pl. egyszerű diffúziós mozgást. Ezt írja le a második tag. Ekkor a modell szórásfüggvénye

$$S(Q, \omega) = e^{-2W} \frac{\frac{1}{\tau}}{\left(\frac{1}{\tau}\right)^2 + \omega^2} + \frac{Q^2 D}{(Q^2 D)^2 + \omega^2} - \frac{\frac{1}{\tau} + Q^2 D}{\left(\frac{1}{\tau} + Q^2 D\right)^2 + \omega^2}$$

lesz.

Ha $\tau^{-1} \ll O^2 D$, akkor

$$S(Q, \omega) = e^{-2W} - \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Ennek félérték szélessége $AE = 2\hbar/\tau$ független Q^2 -től.

Ha $Q^2 D \tau \ll 1$, akkor

$$S(Q,\omega) = \frac{Q^2 D}{(Q^2 D)^2 + \omega^2}$$

mig félérték szélessége $\Delta E = 2hQ^2D$.

A ΔE félérték szélességek Q függvényében víznél a 22. ábrán láthatók. A görbe vízszintes szakaszából $\tau = 2 \cdot 10^{-12}$ sec adódik.

A korrelációs függvény mérése

A szórásfüggvény méréséből inverz Fourier-transzformációval a tér-idő korrelációs függvényt megállapíthatjuk. Ugyanis

$$G_s(r,t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i(Qr-\omega t)} S(Q,\omega) d^3 Q d\omega$$

egvenlettel adható meg. Izotróp rendszereknél

$$G(r,t) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty I(Q,t) \frac{\sin Qr}{Qr} Q^2 dQ; \quad I(Q,t) = \int_0^1 S(Q,\omega) \cos \omega t \, d\omega$$

A kisérleteknek megfelelő nagy $Q - \omega$ térben kell szolgáltatni a szórásfüggvényt. Bár véges tartományban megállapított $S(Q, \omega)$ függvényből ezt a transzformációt végrehajtani nem lehet, a korrelációs függvény megállapítására mégis van mód. Mivel nagy impulzus és energia csere, azaz nagy Q, ω esetében a saját korrelációs függvényt az ideális gázmodellel, kis Q, ω esetében az egyszerű diflúziós modellel leírhatjuk. Az elég nagy Q, ω tartományban megállapított szórásfüggvénye ket ezekkel a modellekkel kiextrapolálhatjuk.

A vízen mért kvázi rugalmas tartomány szórásfüggvényeit a 23. ábrán, a belőlük megállapított különböző időpontoknak megfelelő saját korrelációs függvényeket a 24. ábrán láthatjuk. Ezekből megállapíthatjuk azt a négyzetes közép távolságot, melyet az atom t idő alatt megtesz. (25. ábra.) Láthatjuk, hogy szobahőmérsékleten 3-10⁻¹² sec után az egyszerű diflúziós mozgással leírhatjuk a mozgásait. Magasabb hőmérsékleten már előbb. Ilyen típusú mérésekre az impulzus üzemű spektrométerek igen alkalmasak. A kvázi rugalmas tartomány vizsgálatára csak a hideg neutron spektrométer használható.





BATA L.



23. ábra. A víz $S(Q, \omega)$ szórásfüggvénye 25 °C és 75 °C hőmérsékleteken. A szaggatott görbék a felbontás-függvényt jelzik









KONDENZÁLT RENDSZEREK MIKRODINAMIKÁJÁNAK KÍSÉRLETI VIZSGÁLATA NEUTRONOKKAL

3. A frekvencia spektrum mérése szilárd testekben és folyadékokban

A szilárd testek frekvencia spektrumát a fonon sorfejtés egy fonon cserés tagjából állapíthatjuk meg [18]. Ugyanis izotróp rendszernél az inkoherens egyfonon cserés szórásfüggvény

$$S^{1}(Q,\omega) = Q^{2}e^{-2w} \exp (\hbar\omega/k_{B}T) \frac{f(\omega)}{2\omega \sinh (\hbar\omega/2k_{B}T)}$$

Kérdés $S(Q, \omega)$ méréséből $S^1(Q, \omega)Q^{-2}$ függvényt hogy állapítjuk meg. $S(Q, \omega)$ tartalmazza még a rugalmas és a magasabb fonon cserés tagokat. A mintára eső spektrum ismeretében a rugalmas tag egyszerűen leválasztható. A magasabb fonon cserés tagok Q^4 , Q^6 stb. szorzótényezőt tartalmaznak. Tehát ha képezzük az

$$\begin{bmatrix} \underline{S(Q, \omega)} \\ Q^2 \end{bmatrix}_{Q^2 \to 0} \quad \text{kifejezést, akkor}$$

ebből $\begin{bmatrix} \underline{S(Q, \omega)} \\ Q^2 \end{bmatrix}_{Q^2 \to 0} = e^{-\beta\omega} \frac{f(\omega)}{2\omega \text{ sh } \beta\omega} \quad \text{azaz}$
 $f(\omega) = \begin{bmatrix} \underline{S(Q, \omega)} \\ Q^2 \end{bmatrix}_{Q^2 = 0} e^{\beta\omega} 2\omega \text{ sh } \beta\omega; \quad \beta = \frac{\hbar}{2k_BT}$

megállapítható.

Kérdés hogyan állapítjuk meg az

$$\left[\frac{S(Q,\omega)}{Q^2}\right]_{Q^2=0}$$
 mennyiségeket.

A frekvencia spektrum mérésére az impulzus üzemű spektrométerek igen alkalmasak.

Ezeknél a monokromatizált neutron impulzust bocsátunk az anyagmintára és mérjük a különböző szögekbe szórt neutronok energia spektrumát. Ezekből a spektrumokból összeszedjük egy-egy $\hbar\omega_1, \hbar\omega_2, \ldots$ energia cserékhez a különböző szórási szögeknél különböző Q értékekhez tartozó neutron intenzitásokat. Azaz az időanalizátor egyes csatornáiban különböző szórási szögeknél mért neutron intenzitásokat leírjuk. (Minden csa-

tornához egy $\hbar\omega$ tartozik). A szórási szög és az energia csere ismeretében meghatározzuk a hozzátartozó Q_i értékeket. Az intenzitást elosztjuk Q_i^2 -el. Ábrázolják ezeket minden csatornánál ($\hbar\omega$ -nál) és nullára extrapolálják. Így minden ω hoz kapunk egy

$$\left[\frac{S(Q,\omega)}{Q^2}\right]_{Q^2=0} \quad \text{értéket.}$$

Behelyettesítve a fenti formulába, megkaptuk a kívánt frekvencia spektrumot.



26. ábra. A vanádium fonon frekvencia eloszlása

A vanádium frekvencia spektrumát a 26. ábrán mutatjuk be. [15]. A folyadékok frekvencia spektrumát a sebesség korrelációs függvény ismeretében meghatározhatjuk: [16]



27. ábra. A víz frekvencia spektruma szoba- és 150 °C hőmérsékleteken

ahol $\langle v(0)v(t)\rangle_T$ a rendszer sebesség korrelációs függvénye. Folyadékoknál a sebesség korrelációs függvény $\omega = 0$ pontban nem nulla, hanem $f(o) = \frac{2M}{3\pi K_B T}$ $\int_0^\infty \operatorname{Re} \langle v(o)v(t)\rangle T \, dt = \frac{2MD}{\pi K_B T}$, azaz a diffúziós állandóval $D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \operatorname{Re} \langle v(0)v(t)\rangle_T \, dt$

meghatározott mennyiség.

Könnyen megmutatható, hogy folyadékoknál is [16]

$$\omega^2 \left[\frac{S(Q,\omega)}{Q^2} \right]_{Q^2 \to 0} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{3} \int \langle v(0) v(t) \rangle_T e^{-i\omega t} dt = \frac{\hbar}{4M} \omega f(\omega) \left(1 + \coth 2\beta \omega\right)$$

ami a szilárd testeknél megállapított formulával egyezik meg. Tehát megállapítása ugyan olyan formulával történik. Folyadékoknál a frekvencia spektrum mégis jellegében különbözik a szilárd testek frekvencia spektrumától. A víz frekvencia spektrumát a 27. ábrán mutatjuk be.

4. Egykristályok vizsgálata

Ha egy kristály N atomot tartalmaz, harmonikus közelítésben 3N független oszcillátor rendszereként vizsgáljuk. Klasszikusan az oszcillátorok mindegyike egy olyan normál módusnak felel meg, melyben az atomok elmozdulása az egyensúlyi helyzetükből v frekvenciájú q hullámvektorú síkhullámmal irható le. Azonban csak

a reciprokrács egységcelláján levő hullámvektorok adnak különböző hullámokat. Következésképpen ha *n* atom van a primitív egységcellában, minden *q* hullámvektorhoz 3*n* módus tartozik. Ezeket v_j frekvenciával és ξ_{jk} polarizációs vektorral jellemezzük. A polarizációs vektor a cella *k*-adik atomja mozgásának irányát és relatív amplitúdóját adja meg. *j* index 1-től 3*n*-ig fut.

Alacsony hőmérsékletű mágneses anyagoknál a spinek mozgását spinhullámokkal írjuk le. A magnonokra a fononokéhoz teljesen hasonló kvázienergia és impulzus tétel áll fenn. A diszperziós görbé teljesen hasonlóan állapítható meg, de a diszperziós görbének csak annyi ága van ahány mágneses iont tartalmaz az egységcella.

Egyfonon emissziós vagy abszorbciós koherens szórási hatáskeresztmetszetet (egységnyi térszög és energiacsere) a

$$\frac{d\sigma^1}{d\Omega \, d\varepsilon} = \frac{2\pi^2 \hbar}{B} \frac{N_j}{N_j + 1} \frac{k}{k_0} |g_i(q, \tau)|^2 \delta(Q + q - 2\pi \underline{\tau}) \delta(E_0 - E \pm \hbar \omega)$$

egycnlet írja le, ahol $N_j = \left(\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1\right)$ és

$$g_j(q,\tau) = \sum_k \frac{b_k Q\xi_{ik}}{\sqrt[j]{(M_k v)}} e^{-w_k} e^{iQR_k}$$

B az egységcella térfogata, *k*-adik atom tömege M_k , szórási hossza b_k . Mint látható a neutron csoportok intenzitása Q és ξ_{ik} skalár szorzatától függ.

A neutronok koherens rugalmatlan (egy fonon vagy magnoneserés) szóródásából a következő mennyiségeket határozhatjuk meg:

a) A $v_j(q)$ diszperziós összefüggést. Mivel fononoknál 3*n* módus tartozik mindenegyes *q*-hoz, így a diszperziós görbének 3*n* ága van. Ezek közül hármat (melyek az origóból indulnak ki) akusztikus, a többit optikai ágaknak hívjuk.

b) A normál módusok polarizációs vektorát (a különböző neutron csoportok intenzitás viszonyaiból állapíthatjuk meg).

c) A normál módusok q(v) frekvencia eloszlását. Különösen egyszerű a frekvencia spektrum megállapítása egyszerű köbös polikristályokban, mert ekkor ez egyszerűen a szórt intenzitással arányos.

a) Diszperziós görbék mérése

Ahol a kvázi részecskék kölcsönhatásakor érvényes (kvázi) energia és impulzus megmaradás törvény, azaz

$$E_0 - E = \pm \hbar \omega_j(q); \quad k_0^2 - k^2 = \frac{2m}{\hbar} \omega_j$$

és

teljesül, a szórt neutron intenzitásban csúcsok lépnek fel. A csúcsokhoz
$$\omega$$
 és Q ,
azaz q rendelhető. Ebből $\omega = \omega_j(q)$ diszperziós összefüggés megállapítható. j itt
a polarizációs indexet jelöli, ω_i annak a normálmódusnak a frekvenciája, mely-

hez a kvázi részecske tartozik. Az energia változásból a normálmodus energiája $\hbar\omega_j$, a szórási szögekből $Q = \underline{k}_0 - \underline{k}$ meghatározható. $\underline{\tau}$ -t a kristály reflektáló síkja rögzíti.

A diszperziós görbék mérésére több módszer áll rendelkezésre. A különböző



28. ábra. Két 40° és 90° szögnél Al egykristályon mért szórásfelületek

módszereket egy lapcentrált köbös kristály reciprokrácsának (110) síkján mutattuk be 16, 17, 18. ábra.

a) A repülési idő spektrométereknél a szuccesszív aproximáció módszerét használjuk egy diszperziós görbe ág meghatározására. Ennél kiválasztjuk k_0, φ, ψ paramétereket úgy, hogy a szórt neutronok hullámvektora (-k) lehetőleg átmenien a B ponton. Ha a szórt nyalábban talált neutron intenzitás csúcshoz -k = AB'hullámvektor tartozik, a mérést új paraméterekkel megismételjük mindaddig, amíg a kívánt pontra nem jutunk. Ez a közelítő eljárás az impulzus üzemű módszerek nagy hátrányát jelentette, de ma már az időanalizátorok csatornaszámának növekedésével, nagyszámú detektorok alkalmazásával eltűnőben van, mert a várt intenzitás csúcsok hamar megtalálhatók valamely szórási szögnél.

b) Diszperziós görbék mérése impulzus spektrométerrel. Ennél a spektrométernél rögzítjük k_0 -t, és (és ha kevés detektorunk van a szórás szögét) különböző kristály orientációknál végigmérjük a szórt neutronok energia



29. ábra. Konstans Q módszerrel ólom egykristályon mért neutron csoportok az analizáló egykristály szöghelyzetének függvényében

40

KONDENZÁLT RENDSZEREK MIKRODINAMIKÁJÁNAK KÍSÉRLETI VIZSGÁLATA NEUTRONOKKAL

eloszlását, ekkor a reciprokrács különböző pontjaiban kapunk intenzitás csúcsokat. Ezeket berajzoljuk a reciprokrácsba. Így az egész reciprokrácsot feltérképezzük. Ezek után a megfelelő ágakhoz tartozókat összeválogatjuk és felrajzoljuk a görbéket. Kezdetben csak egy szórási szögnél tudtak egyszerre mérni. Ilyen esetre mutatunk példát a 28. ábrán. Ez az ábra két 40°-os és 90°-os szórási szögek esetén mutatja az Al egykristály (001) síkján (azaz a [001] irány vízszintes volt, a spektrométer forgás tengelyével egyezett meg) mért szórás felületeket. Ilyen szórás felületekből a diszperziós görbe felrajzolható.



30. ábra. 100 K hőmérsékletű ólom egykristályon a szimmetria irányokban mért diszpenziós görbék konstans Q módszerrel és a egyéb módszerekkel



31. ábra. Kbr-n 90 °K-en különböző irányokban mért diszperziós görbék

c) A konstans Q módszerrel, (háromtengelyű kristályspektrométerrel) biz tosíthatjuk a diszperziós görbék könnyű megállapíthatóságát. A 17. ábrán a CD diagram mutatja azt az állapotot, amikor k_0 rögzített φ és ψ egyidejűleg változik

BATA L.

k-val. Az *EF* diagram azt a helyzetet, amikor *k* rögzített φ, ψ és k_0 változik egyidejűleg. Példának tekintsük a lapcentrált köbös ólom egykristályon végzett mérést [17]. A minta átmérője 6 cm. A monokromátor Al (111), 2,26 Å hullámhosszú neutronokat állított elő. Analizátornak Al (200)-át használtak. Az így mért neutron csoportokat az analizátor szöghelyzete (szórt energia) függvényében a 29. ábrán láthatjuk. E csúcsok központjai határozzák meg ω és *q* értékét. Ilyen mérésekből megállapított diszperziós görbét a 30. ábrán láthatjuk. Mint láttuk [18] a neutron csoportok intenzitása $(Q \cdot \xi_j)^2$ -el arányos, így a longitudinális fononokat (Q, 0, 0)irányban észleliük, mivel transzverzális fononokra ekkor $(Q \cdot \xi)^2 = 0$.

Hasonló görbét mutatunk be a 31. ábrán, amit KBr-on [17] végeztek. Ennél a mérésnél kihasználták, hogy a konstans Q módszer lehetővé teszi, hogy a diszperziós görbét bizonyos szimmetria irányban mérjék.

b) Vonalszélességek, közepes élettartamok, anharmonikus effektusok vizsgálata

A neutronok szóródásának elméletét véges élettartalmú fononokon még nem dolgozták ki teljesen. Félklasszikusan úgy értelmezhetjük, hogy a fononokat csillapított hullámokkal reprezentáljuk, azaz $e^{-i\omega_0 t}$ helyett $\exp[-i\omega_0 t - t/\tau]$ hullámokkal írjuk le. Ez arra vezet, hogy a rugalmatlan intenzitás csúcsokat deltafüggvény helyett



Lorentz-formájú függvénnyel írjuk le, melynek szélességéből τ közepes élettartamot meghatározhatjuk. Szokás magfizikai analógia alapján egyszerűen a határozatlansági reláció $\Delta E = \hbar/\tau$ segítségével értelmezni a közepes élettartamot.

Az anharmonikus effektusok vizsgálatai [19] azt mutatják, hogy a hőmérséklet növekedésével a diszkrét fonon csúcsok kiszélesednek és kisebb energiák felé eltolódnak. Kísérletileg ezeket az effektusokat úgy vizsgálhatjuk, hogy különböző hőmérsékletnél mérjük az egyes diszkrét fonon csúcsok helyét és szélességét. Az ólmon végzett ilyen méréseket a 32. ábrán mutatjuk meg. A félértékszélességnek vagy a közepes élettartamnak a hullámvektortól való függését a 33. ábrán láthatjuk. Be-al szűrt neutronok AI egykristályon rugalmatlanul szóródott neutron intenzitás esúcsait a hőmérséklet függvényében az olvadás pontig a 34. ábrán láthatjuk. (A szórt neutronokat repülési idő mérésével analizálták). Ezen az ábrán igen jól látható, hogy

i, az egyfonon vonal kisebb energia cserék felé (nagyobb hullámhosszak felé) tolódik el,

ii, az egyfonon vonalak kiszélcsednek,

iii, a többfononos intenzitás erősen növekszik. 35. ábrán láthatjuk a különböző hőmérsékleteken mért diszperziós görbéket. A frekvenciának a hőmérséklettől való függését a 36. ábrán láthatjuk. Ezek a mérések azt mutatják, hogy a frekvencia lineárisan változik a hőmérséklettel, azaz

$$\omega(q, T) = \omega(q, T_0) - (9.5 \pm 1) \cdot 10^9 (T - T_0)$$

A közepes élettartam és a közepes szabad úthossz hőmérséklet függését a 37. es

KONDENZÁLT RE NDSZEREK MIKRODINAMIKÁJÁNAK KÍSÉRLETI VIZSGÁLATA NEUTRONOKKAL

4



32. ábra. Ólom egykristály [100] T zónahatáránál különböző hömérsékleten mért neutron intenzitás csúcsai. (A betöltési tényezőre korrigáltuk)



33. ábra. A fonon élettartamok hullámhossz függése ólom egykristályban

38. ábrán láthatjuk. A közepes szabad úthosszat úgy határoztuk meg, hogy a közepes élettartamot megszoroztuk a hullámsebességgel. Ezek a mérések azt mutatják, hogy BATA L.



34. ábra. Al egykristály fonon csúcsai a hőmérséklet függvényében







295

KONDENZÁLT RENDSZEREK MIKRODINAMIKÁJÁNAK KÍSÉRLETI VIZSGÁLATA NEUTRONOKKAL

a fonon hullámok 600° felett már igen csillapítottak és a harmonikus közelítés alkalmazása ekkor már kétséges. 600 °K-ig a mért spektrum szélessége nem változott. Ezt használhatjuk fel a félértékszélességek megállapítására. Az ekkor mért szélesség $\delta \lambda_f$ ugyanis a rendszer felbontásából származik. Ha a görbék alakja Gauss-típusú a természetes kiszélesedés

$$\delta \lambda_n = \sqrt{\delta \lambda_m^2 - \delta \lambda_f^2}$$

összefüggésből határozható meg. $\delta \lambda_m$ a mért teljes kiszélesedés.

5. Folyékony hélium vizsgálata hideg neutronokkal

Már több mint 50 éve vizsgálják a folyékony hélium fizikai sajátságait. 1932ben [20] megállapították, hogy a fajhőnek T = 2.2 °K-nél szinguláritása van, mivel



37. ábra. Közepes élettartam hömérséklet függése Al-ban



38. ábra. A szabad úthossz hőmérséklet függése Al egykristályban

a függvény alakja a λ betűre emlékeztetett λ pontnak nevezték el. A lambda pont alatti hélium (HeII) nagy hővezetőképességgel rendelkezik (1936). 1938ban [21] nagy viszkozitás csökkenést észleltek. Tisza [22] ezt keltős folyadék modellel értelmezte, azaz a HeII, normál és szuper folyadékból áll.

A szuperfolyadék zérő entropiáiú kondenzált Bose-Einstein rendszer. A normálfolyadék az összes termikus gerjesztést tartalmazza. Ez azt eredményezte, hogy a közönséges hanghullámok mellett (a két folyadék fázisban mozog) egy más típusú hullámmozgás is létezik (a két folyadék ellentétes fázisban mozog), de a lokális tömegsűrűség állandó marad. Landau (1941) [23] megalkotta a kvantumhidrodinamikai elméletét, amelyben posztulálta, hogy a Hell. kvázikontinuum, amelynek gerjesztései éppúgy kvantáltak, mint a megfelelő szilárdtestté. A longitudinális módusokat a lineáris energia momentum összefüggésű E = cp fononok, a "transzverzális" modusokat négyzetes diszperziós összefüggésű

$$E = \Delta + p^2/2\mu$$

rotonok jellemzik. Itt c a hangterjedést, μ a roton mozgások effektív tömegét, p az impulzusát jelöli. Az alacsony energiájú roton állapotokat Δ energia gap választja el az alacsony fonon állapotoktól. A két elméletet *Feynman* [24] fejlesztette tovább. de *Landauéhoz* hasonló diszperziós összefüggést állapított meg (és közben értelmezte Δ -t).

A He probléma neutronfizikai vizsgálatai 1953-ban kezdődtek el. *Hurst* és *Henshaw* [25] megállapították az atomi sűrűség eloszlás (sztatikus párkorr elációs) függvényt. Ez azt mutatta, hogy az atomok geometriai elrendezésében nincs különbség a λ pont alatt és felett.

Cohen és Feynman [26] azt javasolták, hogy a diszperziós összefüggést neutron spektrométerekkel vizsgálják meg, mert a szórt neutron intenzitásokban ha tározott csúcsoknak kell fellépni. A vonalak energiájának a szórás szögétől való függése megadia a diszperziós összefüggést. A megjelenő intenzitás csúcsokat a

$$Q \equiv (k_0 - k) = Q_E$$
 és $E_0 - E = \hbar \omega$

impulzus és energia megmaradás írja le. A viszonylag alacsony energiák és hullámszámok miatt ezt csak hideg neutronokkal lehet tanulmányozni (ez technikailag



39. ábra. A hélium gerjesztések energiái impulzusok függvényében

akkor igen előnyös volt). Három intézetben szinte egyidejűleg megindult a probléma vizsgálata.

Stockholmban Palevszky et. al. [27] Be-szűrővel, és neutronszaggatóval, Los Alamosban Yarnell et. al, [28] kristályspektrométerrel, Chalk Riverben Henshaw et. al. [29] forgó kristályspektrométerrel végezték a mérést. A különböző helyeken végzett mérések jól egyeztek, amint ez a 39. ábrán is jól látható. Különböző helyeken végzett mérési pontokat másképpen jelöltük.

Ebből a görbéből a Landauroton egyenletének

$$\Sigma = \Delta + \frac{(p - p_0)^2}{2\mu}$$

paramétereire a következőket kapjuk.

$$\frac{\Delta}{K_B} = 8,57 \pm 0.1^{\circ} \text{K}$$

$$p_0/\hbar = 1,92 \pm 0.01 \, \text{A}^{-1}$$

$$\mu = (0,16 \pm 0.01) \, \mu_{H_e}$$

KONDENZÁLT RENDSZEREK MIKRODINAMIKÁJÁNAK KÍSÉRLETI VIZSGÁLATA NEUTRONOKKAL

A minimum a diszperziós görbében a diffrakciós csúcs helyén lép fel, (mint ahogy a szilárd testnél az első Brillouin-zóna határánál). Piatevski [30] szerint a diszperziós görbének akkor van vége, amikor a kvantum kettéhasadhat, azaz

$$\hbar\omega \ge 2\hbar\omega_A Q_E < 2Q_A$$
, abol $\hbar\omega_A$ és Q_A

a diszperziós görbe minimumánál levő kvantum energiája és hullámvektora.



40. ábra. A ∆ minimális energiánál a neutron csúcsok vonalszélessége és átlagos energiája a hőmérséklet függvényében

A mérések azt mutatják, hogy a hőmérséklet növekedésével a csúcsok kiszélesednek. A roton vonalak szélessége a hőmérséklet függvényében a 40. ábrán látható. Igen érdekes az, hogy a λ pont felett is megmaradnak a diszkrét intenzitás csúcsok, ami azt eredményezi, a λ pont felett is van diszperziós görbe. A mérési eredmények kvalitatíve jól egyeznek az elméleti eredményekkel. A mért diszperziós görbéből számolt fajhő jól egyezik a klasszikus fajhő méréssel kapott diszperziós görbével. Pontos intenzitás mérések azonban még sok érdekes felvilágosítással szolgálhatnak

BATA L.

IRODALOM

- [1] L. Van Hove, Phys. Rev. 95, 249, 1954.
- M. Nelkin: Inelastiv Scattering of Neutrons in Solids and Liquids. Vienna, 1960. p. 9. I. M. Cassel: Progress Nuclear Physics, Vol. 1, p. 185. London Butteroworth-Springer 1950.
- [2] Stone, Slovaiek, Nucl. Sci. and Eng. 6, 466, 1959.
- [3] P. A. Egelstaff. ISNSL. Vienna 1960. p. 309.
- [4] G. E. Bacon., Neutron Diffraction, Oxford Clarendon Press. E. Amaldi: Handbuch Der Physik XXXVIII/2. 1959. D. I. Hughes: Pile Neutron Research Cambridge Mass. Addison Wesley, 1953.
- [5] E. Fermi et al., Phys. Rev. 71, 589, 1947.
- [6] R. I. Weiss, Phys. Rev. 86, 271, 1952. L. Windsberg et al., Phys. Rev. 75, 975, 1949.
- 17] B. N. Brockhouse, I. S. N. S. L. Vienna, 1960, p. 113. I. Pelah, Phys. Rev. 113, 767, 1959. I. G. Dash, H. S. Sommers, Rev. Sci. Instr. 24, 91, 1953. D. Bally et al., Rev. Sci. Instr. 24, 297, 1961.
- [9] R. M. Brugger, I. E. Evans: I. S. N. S. L. Vienna, 1960, p. 277.
- [10] H. Palevsky, Phys. Rev. 119, 878, 1960. K. F. Larsson et al.: I. S. N. S. L. Vienna. 1960. p. 587., 329.
- [11] B. N. Brockhouse: I. S. N. S. L. Vienna. 1960. p. 113.
- [12] В. В. Галиков, et al.: I. S. N. S. L. 1963. p. 119.
- [13] G. Venkataroman, et al.: I. S. N. S. L. Vienna, 1963. II. p. 253.
- K. Mikke, A. Kroh: I. S. N. S. L. Vienna, 1963. II. p. 237.
- [14] Bata L .: KFKI jegyzet. 1963.
- [15] R. Maas et al.: I. S. N. S. L. Vienna. 1963. II. p. 145. P. C. Fine, Phys. Rev. 56, 355, 1939.
- [16] A. Rahman, K. S. Singwi, Phys. Rev. 126, 986, 1962.
- [17] B. N. Brockhouse: I. S. N. S. L. Vienna. 1963. II. p. 23. B. N. Brockhouse: I. S. N. S. L. Vienna. 1960. p. 531. A. D. B. Woods, Phys. Rev. 131. 1025, 1963.
- [18] G. Placzek, L. Van Hove, Phys. Rev. 93, 1207, 1954. R. Weinstock, Phys. Rev. 65, 1, 1944. L. S. Kothari, K. S. Singwi: Solid. State. Physics. Vol. 8. Academic Press., Inc. New York. 1959.
 - A. Sjölander, Arkiv. Fysik. 14, 315, 1958.
- [19] H. Hahn., I. S. N. S. L. Vienna. 1963. I. 37. K. E. Larsson, I. S. N. S. L. Vienna. 1960. I. 587.
- [20] W. H. Keesom, Proc. Roy. Acad. Amsterdam. 35. 307, 1932.
- W. H. Keesom, Physica. 3. 359, 1936.
- [21] P. Kapitsa, I. F. Allen, Nature Lond. 141. 74, 1938. F. London, Phys. Rev. 54, 947, 1938.
- [22] L. Tisza, Nature Lond, 141, 913, 1938.
- [23] L. D. Landau, J. Phys. USSR. 5. 71, (1941., 8, 1, 1949.
- [24] R. P. Feynman, Phys. Rev. 91, 1291, 1953. Phys. Rev. 91, 1301, 1953.
 - - Phys. Rev. 94, 262, 1954.
- [25] D. G. Hurst, D. G. Henshaw, Phys. Rev. 100, 994, 1955.
- [26] M. Cohen, R. P. Feynman, Phys. Rev. 107, 13, 1957.
- [27] H. Palevsky, et al., Phys. Rev. 108, 1346, 1959.
- [28] I. L. Yarnell, et al., Phys. Rev. 113, 1379, 1959.
- [29] D. G. Henshaw, Phys. Rev. Letters, 1. 127, 1958.
- [30] L. P. Piaterskii, Sovjet Phys. JETP 9. 830, 1959.

VIZSGÁLATOK KOCKA-TEXTURÁS RÉZ FÓLIÁKON

Irta: Bene Edit^{*/}, Szabó Pál, Tompa Kálmán

Összefoglalás

A magrezonancia spektrum anizotrópiájának tanulmányozásához használt réz fóliák texturáját határoztuk meg röntgen-diffrakciós módszerrel. A kétféle felhasznált alapanyagnak megfelelően két azonos tipusu, de kvantitative különböző kocka-texturát találtunk. A texturák röntgen-diffrakciós módszerrel talált jellemzői alátámasztják a magrezonancia módszerrel kapott eredményeket.

1. Bevezetés

A magrezonancia mérésekhez általában használt porminták helyett anyagmintáinkat fóliákból állitottuk össze [1] . A fóliák vastagsága kisébb volt szkinmélységnél. A hideghengerléssel és hőkezeléssel előállitott fóliák általában texturás szerkezetűek. A magrezonancia spektrum értelmezése csak a szerkezet ismeretében végezhető el. Ismert textura alapján viszont a spektrum anizotrópiája tanulmányozható, ami a szkineffektus és a fólia-egykristályok előállitásának nehézségei következtében - egy-két kivételtől eltekintve - nem vizsgált terület a fémek és ötvözetek esetében.

Természetesen lehetőleg minél egyszerűbb és tökéletesebb texturák előállitása és anyagmintaként való felhasználása a cél. Ilyen a kocka-textura, amelynél az (100) sik párhuzamos a fólia-sikkal, a [010] irány pedig a hengerlési iránnyal. Igy a legkisebb Miller indexű kristálytani sikokban tanulmányozhatjuk a spektrum anizotrópiáját, továbbá – eléggé tökéletes struktura esetén – az egykristályok jó megközelitését érjűk el.

Az MMR vizsgálatok modellanyagául a rezet választottuk, amely közismerten jó kocka-texturát ad [2]. A textura tökéletessége a hideghengerlés mértékétől és a hőkezeléstől függ. A 99 %-nál nagyobb vastagságcsökkenéssel

×/ Csepel Vas- és Fémmüvek Központi Anyagvizsgáló Laboratórium.

hengerelt fóllákat 550 C⁰-on 6 óráig nagy vákuumban hőkezeltük. Alapanyagul kétféle rezet használtunk: American Smelting and Refining Company /A tipus/ és Johnson - Matthew /B tipus/ gyártmányut. Ezek fémes szennyezettsége ~ 20, ill. 10 ppm.*/

2. Röntgen-diffrakciós mérések

*/

Kitüntetett orientációk, krisztallit irány-eloszlások röntgendiffrakciós vizsgálatánál a legnagyobb nehézséget az abszorpciós korrekció bizonytalansága okozza. Schulz dolgozott ki egy olyan röntgen-diffraktométeres módszert [3], amellyel lemezek, ill. fóliák texturája ugy vizsgálható, hogy abszorpciós korrekcióra nincs szükség.

A Schulz által javasolt eljáráshoz ma már kommerciálisan is kapható megfelelő minta-mozgató berendezés. Ezt egy modern diffraktométerre szerelve, a mérés elvégezhető.

A mérés elve a következő. A diffraktométer számlálócsövét és az ebbe jutó szórt sugárzás irányát meghatározó réseket a diffraktométeren olyan szöghelyzetbe állítjuk, hogy a számlálócső a minta egy meghatározott reflexiójának intenzitását mérje. A különböző helyzetekbe állított mintáról kapott intenzitások megadják a mért reflexióval kapcsolatos krisztallográfiai siknormális irányainak relativ gyakoriságait, azaz e normális térbeli irány-eloszlását.

Egykristály minta esetén természetesen a mintának csak néhány speciális helyzetében kapnánk a háttérből kiemelkedő intenzitást. Ezek az egykristály un. reflexiós helyzetei. Jó minőségű egykristály esetén az ezekben mért irány-eloszlás igen éles, mert az egykristályt a reflexiós helyzettől néhány szögperccel, vagy esetleg néhány szög-másodperccel elforgatva, a reflektált intenzitás gyakorlatilag nullára csökken. Teljesen rendezetlen polikristályos minta esetén ezzel szemben annak minden helyzetében ugyanakkora számu krisztallit van éppen megfelelő orientációban ahhoz, hogy a kiválasztott reflexiót szolgáltassa. Másszóval ilyen minta irányeloszlása az érdektelen konstansnak adódna az intenzitás-mérésből.

Polikristályos lemezek, fóliák a megmunkálástól és hőkezeléstől függően e két határeset közti irány-eloszlásokat mutatnak. A mi fóliáinkra koctexturát vártunk. A fóliákban lévő krisztallitok (100) és [010] krisztallográfiai irányai bizonyos szögtartományon belül a fólia normálisa, ill. a hen-

Az analizist Kelen Tiborné, a Magkémiai Főosztály tudományos munkatársa végezte.

gerlési irány körül helyezkednek el. Ha ezen irány-eloszlás szélessége nem tul nagy, akkor a polikristályos fólia alkalmas a mag helyén lévő mágneses tér anizotrópiájának magrezonancia módszerrel történő vizsgálatára.

Technikai okok miatt éppen kocka-textura esetén sokkal nagyobb pontosság érhető el a kocka-texturát ugyancsak jól jellemző (111) irány-eloszlás mérésében, mint az (100) irány-eloszlás meghatározásában. Ezért utóbbit csak ellenőrzésképpen mértük.

Az [100] iránytól 54⁰44' szögtávolságra 4 darab [111] irány helyezkedik el szimmetrikusan minden krisztallitban. Kocka-textura esetén tehát a lapnormálistól 54⁰44'-re és a hengerlési irányhoz képest szimmetrikusan kell találnunk 4 diffrakciós intenzitás-csucsot.Az ezek körüli irány-eloszlást mértük ki.

A mérésekhez Fe K \propto sugárzást használtunk. Ezzel a [111] reflexióra technikai szempontból kényelmes reflexiós szögérték /27,6°/ adódik. Mindkét fajta fóliánkon valóban a mondott szimmetrikus irányeloszlást kaptuk, tehát mindegyik kocka-texturás. Az eloszlások mégis lényegesen különböznek a két fajta fólia esetében.

Az A tipusu fóliákban az eloszlások a maximum körül minden irányban .6,5° félértékszélességüek.

A B tipusu fóliákban az eloszlások félértékszélessége nem egyforma a különböző irányokban. A lapnormális és az irány-eloszlások maximumának iránya által meghatározott sikban mérve, a félértékszélesség 9[°], és ugyanekkora a félértékszélesség az irányeloszlás maximumán át az előbbi sikra merőlegesen fektetett sikban is. Az irány-eloszlások e két, 9-9[°] félértékszélességű metszete között szimmetrikusan képezett két metszet közül viszont az egyikben 25-30[°] a félértékszélesség, mig a másikban csak 7[°].

Az eloszlás tehát a B tipusu fóliákban jóval szélesebb, mint az A tipusu fóliákban, és az eloszlás szimmetriája is egészen más a két esetben.

3. Következtetések

Az A tipúsu fóliák texturája /100/-[001] tipusu kocka-textura, a krisztallit-irányok szög-eloszlásának átlagos szélessége 6,5°. A rezonancia mérések tanusága szerint (1) második momentum mérés szempontjából a textura kvázi egykristálynak tekinthető, rajta a spektrum anizotrópiája tanulmányozható.

A B tipusu anyagmintákban a krisztallítok irányszórása nagyobb, bár a textura még mindig kocka-textura, kevert textura nem lép fel. Az A és B minták texturája eltérésének oka nem ismert, és a rendelkezésre álló adatok birt kában nem is magyarázható. Ami a röntgen-diffrakciós és a magrezonancia

[1] módszerekkel levont következtetéseket illeti, az egyezés kvalitativ. Kvantitativ összehasonlítást a texturák MMR spektrumára kidolgozott modell tulságosan leegyszerűsített megoldása mellett nem lehet végezni. Ehhez a texturák MMR spektrumára kevésbé leegyszerűsített számításra volna szükség.

Köszönetünket fejezzűk ki Pál Lénárd elvtársnak, a MTA levelező tagjának a probléma-felvetéssel kapcsolatós tanácsalért,és Szeyman Sándor elvtársnak, a csepeli Központi Anyagvizsgáló Laboratóriumban a röntgen-diffrakciós mérések elvégzéséhez nyujtott támogatásáért.

Irodalom

- [1] Tompa K.: Magy.Fiz.F., megjelenés alatt.
- [2] Barrett, C.: Structure of Metals, McGraw Hill /1952/
- [3] Schulz, L.G.: J. Appl. Phys. 20, 1030 és 1033 /1949/

Érkezett 1967. szept. 28. KFKI Közl. 15.év. 6.szám, 1967.

GYÖKREKOMBINÁCIÓ ÉS MOLEKULÁRIS MOZGÁSOK VIZSGÁLATA ESR ÉS MMR MÓDSZERREL

Irta: Erő Jánosné, Grüner György, Tompa Kálmán és Tóth Ferenc

Összefoglalás

Szabad gyökök rekombinációját vizsgáltuk 77 K^O-on besugárzott 1-4diciklohexil-ciklohexán /1-4-DCHCH/, 1-4-diciklohexil-benzol /1-4-DCHB/ és p-ciklohexil-difenil /p-CHDF/ mintákban ESR módszerrel, a molekuláris mozgásokat MMR módszerrel, a besugárzás nélküli mintákban, a 77 K^O-tól o.p.-ig terjedő hőmérséklettartományban.

Az MMR mérésekből 1-4-DCHCH-ban a molekulák torziós lengésére, magasabb hőmérsékleten hossztengelyük körüli forgására következtethetünk, 1-4-DCHB-ban fázisátalakulás zajlik le, p-CHDF-ben pedig torziós lengés lép fel. A gyöktermékek ESR módszerrel meghatározott rekombinációs folyamatai részben magyarázhatók a molekuláris mozgásokkal. A két utóbbi vegyület esetén intramolekuláris eltünési mechanizmus tapasztalható.

Bevezetés

Szerves anyagok alacsony hőmérsékleten történő radiolizisekor smabad gyökök képződnek. A gyökök hőmérséklettől függő rekombinációját és egyes esetekben a gyökhozamot is elsősorban nem a gyökök kémiai felépítése, hanem a szilárd fázis tulajdonságai, a molekuláris mözgások határozzák meg [1]. Az együttesen végzett ESR és MMR mérések célja a gyökrekombináció tulajdonságainak vizsgálata: a besugárzás nélküli anyagon végzett MMR vizsgálatok fázisátalakulásra, a molekulák mozgására adnak felvilágosítást. A besugárzott mintákon ESR módszerrel felvett "kifagyasztási" görbék, és a relativ gyökkoncentráció hőmérsékletfüggése az MMR módszerrel kapott információk alapján magyarázható, eldönthető, milyen molekuláris mozgás okozza a rekombinációt, következtetni lehet a gyökkoncentráció csökkenésének mechanizmusára.

Az MMR módszerrel a rezonanciajel két paraméterének, a második momentumnak és a jelszélességnek hőmérsékletfüggését vizsgálva következtethetünk a molekuláris mozgásokra. Szilárdtestekben ezeket a paramétereket főleg a környező atommagok által keltett dipól tér határozza meg, mely a molekula és kristályszerkezettől függ. A rezonanciajel második momentuma [2]

$$M_{2} = \frac{3}{4} J(J+1) r^{2} \pi^{2} \frac{1}{N} \sum_{j,k} (3\cos^{2}\theta_{jk} - 1)^{2} r_{jk}^{-6} \quad gauss^{2}$$

ahol θ a két atommagot összekötő vektor és a H_o külső mágneses tér által bezárt szög, J az atommag spinje, r a giromágneses faktor, N a rezonanciában résztvevő atommagok száma, r_{jk} a j -edik és k -adik atommag közötti távolság. Porminták esetén a θ_{jk} -tól függő mennyiség átlagát képezve, és behelyettesitve az H magokra megfelelő számértékeket

$$M_2 = 358 \frac{1}{N} \sum_{j,k} m_{j,k}^{-6} gauss^2$$

 r_{jk} -t Å egységekben mérve. Az atommagok mozgása következtében a lokális tér időben változik. Ha a mozgás frekvenciája kicsi, ugy az a rezonanciajelre nincs hatással, a rács merevnek tekinthető. Gyors mozgás esetén viszont a lokális tér kiátlagolódik, mig egy kritikus frekvencia környezetében /amely a *C/s* egységekben mért jelszélesség nagyságrendje, mintegy 10⁴ *c/s* / egy átmeneti tartományt kapunk. A második momentum értékét gyors mozgáskor a $(3\cos^{a}\theta_{jk} - 1)r_{jk} - 3$ lokális tér átlaga határozza meg. Ez az átlag, amelyet a g = meterete meterete meterete atom számolható. Igy a kisérleti adatokkal való összevetésből a mozgástipust határozhatjuk meg. A.jelszélesség változásából az*E*aktiválási energiára következtethetünk. Feltételezve, hogy a mozgás frekvenciáját a

 $v = v_{m} e^{-E/kT}$

Arrhenius egyenlettel irhatjuk le /ami termikusan aktivált mozgásra jó közelités/, az E aktiválási energiára

$$E \sim 37T_c$$
 /kcal/mól/

adódik [3], ahol T_C az átmeneti tartomány közepéhez tartozó hőmérséklet.

Az ESR módszerrel gyöktermékek relativ koncentrációjának hőmérsékletfüggése, rekombinációs tartományai vizsgálhatók. Ermolajev [4] a gyökrekombináció szempontjából három csoportot különböztetett meg. Az első csoporthoz tartozó, könnyen kristályosodó anyagoknál a gyors rekombináció közvetlenül az o.p. alatt, könnyen tulhüthető anyagoknál az üvegesedési, ill. lágyulási pontnál /0,6-0,7 o.p./ következik be, tehát a kristályfázis megszűnésével, a molekulák közötti kötés erősségének csökkenésével van kapcsolatban. A második csoporthoz tartozó vegyületek az o.p. alatt rekombinálódnak, polimorf átalakulási pontjuk közelében. Ez a változás latens hő felszabadulásával jár,és a rács fellazulását kisérő öndiffuzió okozza a gyökrekombinációt /ciklopentán, ciklohexán [5] /. A harmadik csoportnál a molek láris mozgás megindulása okoz gyökeltünést, az előbbieknél jóval szélesebb hőmérséklettartományban. Amennyiben a mozgás megindulásakor nem lép fel öndiffuzió, a rekombináció részleges, csak a közeli szomszédos gyökök reagálnak /hexametilbenzol [6] /. Egyes esetekben a mozgással kapcsolatos lassu "kimenetnél" a jelalak irreverzibilisen megváltozik, ami arra utal, hogy többféle gyök keletkezik, és ezek közül csak egyik tipus kerül megfelelő helyzetbe, hogy másik gyökkel rekombinálódjék, vagy szomszédos molekulával ujabb gyököt hozzon létre [7].

A vizsgálatok három-c"ürüs vegyületeken, 1-4 diciklohexil ciklohexánon /1-4 DCHCH/, 1-4 diciklohexil benzolon /1-4 DCHB/ és p-ciklohexil difenilen /p-CHDF/ történtek. Az anyagminták elkészítésének ismertetése [8] -ban található.

MMR vizsgálatok

1/ Mérőberendezés, mérési eredmények

A méréseket a [9] és [10] -ben ismertetett szélesjelű MMR spektrométerrel végeztűk. Az alkalmazott külső mágneses tér H ~ 4000 gauss, a modulációs tér értéke H_m = 1,4 ... 2,5 gauss a vizsgált anyagok jelszélességétől függően változott. Az anyagminták hőmérsékletének változtatása a [11]-ben leirt gázáramlásos hőmérsékletszabályozó rendszerrel történt, a hőmérséklet mérések becsült pontossága \pm 1 C⁰. Egy-egy mérés 4-8 spektrum felvételéből állt.

Az MMR spektrumok finomszerkezetet nem mutatnak. A különböző anyagmintákon mért jelszélességek /a derivált görbe "csucstól-csucsig" mért távolsága/ hőmérsékletfüggése az 1-3. ábrákon látható. A 2. ábrán feltüntet-





tük, hogy a spektrumok felvétele milyen körülmények között történt. A második momentumot azokban a hőmérséklettartományokban határoztuk meg, ahol a jelszélesség nem változott.

2/ <u>A mérési eredmények értel</u>-mezése

Mindhárom vizsgált anyagmintában a jelszélesség változásából a molekulák mozgására vagy fázisátalakulásra következtethetünk. Mivel az



2. ábra Az MMR jel szélességének hőmérsékletfüggése 1-4-DCHB-ban



3. ábra Az MMR jel szélességének hőmérsékletfüggése p-CHDF-ben egyes anya jok különbözően viselkednek a vizsgált hőmérséklettartományban, a mért eredményeket külön-külön értelmezzük. Az 1-4-DCHCH és p-CHDF mintákon a mért má odik momentum értékeit különböző mozgástipusokra számolt értékekkel összehasonlitva következtetünk a mozgás jellegére. Az 1-4-DCHB-on végzett mérések értelmezése a rendelkezésünkre álló adatok alapján nem volt lehetséges, igy csak azok közlésére szoritkozunk.

a/ 1-4-DCHCH

A jelszélesség hőmérsékletfüggése két különböző tipusu mozgásra utal: az egyik rezonanciajelre gyakorolt hatása 310 K^O-nál kezdődik, és 335 K^O-nál a mozgás frekvenciája olyan nagy, hogy a lokális tér kiátlagolódik. A jelszélesség 344 K^O-nál bekövetkező hirtelen csökkenése egy rácsszerkezetváltozással egybekötött mozgás megindulását jelzi.

1/ Merev rács

310 K^O alatt a jelszélesség és második momentum a hőmérséklettől független, igy feltételezhető, hogy a molekulák mozdulatlanok, a kristályrács merev.

A második momentum az S₁ molekulán belüli és S₂ molekulák közötti járulékok összege. A molekulán belüli járulék a molekula geometriai adatai alapján mindig meghatározható, S₂ meghatározásánál viszont - még a rács paraméterek ismeretében is - általában közelitő megoldásokra vagyunk utalva. Most a második momentum számolásánál az ugyanazon ciklohexil gyürühöz tartozó ¹H magok járulékát tekintjük S₁-nek, mig az ugyanahhoz a molekulához, de más ciklohexil gyürühöz tartozó ¹H magok járulékát tekintjük S₁-nek, mig az ugyanahhoz a molekulához, de más ciklohexin molekulára /2/ alapján S₁ = S₁^{HH} + S_{1M} = 11,2 + 6,4 = 17,6 gauss², ahol S₁^{HH} az ugyanazon szénatomhoz kapcsolódó ¹H magok, S_{1M} pedig más szénatomhoz kapcsolódó ¹H magok járuléka. /A második momentumot a molekula "szék" konfigurációjára számoltuk ki, mível ennek energiája kisebb, mint a "kád" konfigurációé [12] /. Az 1-4-DCHCH molekulán belüli járuléka a számolt értéktől abban különbözik, hogy a ciklohexil gyürük 2/3 részénél egy, 1/3 részénél pedig két ¹H mag hiányzik. Figyelembe véve ezt a változást és átlagolva különböző tipusu ciklohexil gyürükre, S₁ = 15,4 gauss² adódik.

A molekulák közötti járulék meghatározására – mivel a rácsszerkezet nem ismert – nincs lehetőség. Ciklohexánban és n-hexánban a molekulák közötti járulék 9,6 gauss² [14]. Feltételezve, hogy az 1-4-DCHCH molekulák közötti járuléka nem nagyon tér el ettől az értéktől, a merev rácsra számolt második momentum az első táblázat 2. sorában van feltüntetve a mért értékkel együtt, a H_m modulációs tértől függő korrekció [13] elvégzése után. A jó egyezés alapján 310 K⁰ alatt a molekulák mozdulatlanoknak, a kristályrács merevnek tekinthető.

2/ Második momentum a 335-344 K^O tartományban

A második momentum és jelszélesség 310 K^o hőmérsékletnél csökken, és a 335-344 K^o tartományban a második momentum mért értéke 15,8 gauss². A C_nH_{2n+1} sorozat egyes tagjainál a hőmérséklet növekedésével a rács paraméterei és szimmetriája ugrásszerűen megváltoznak. Müller [15] szerint ezt a láncmolekula tengely körüli forgása okozza, alacsonyabb hőmérsékleten a molekula torziós lengést végez. Andrew [6] oktadekánon és dicetilen végzett MMR vizsgálatai ezt a feltételezést igazolták. Hasonió tipusu mozgás várható az általunk vizsgált anyagban is. A második momentum redukciós faktora a torziós lengés szögamplitudójától függ [6], és $\gamma = 40-50^{\circ}$ szögű torziós lengés esetén a második momentum számolt és mért értéke egyezik.

Az átmeneti tartomány középpontjának hőmérséklete T $_{C}$ = 310 K^O, igy a torziós lengés aktivációs energiája /3/ alapján E = 13 kcal/mol.

A szék-szék konverzió frekvenciája olyan kicsi, hogy az a rezonanciajelre nincs hatással.^{*}

3/ Második momentum 344 K^O felett

344 K^O-on a második momentum hirtelen lecsökken, értéke 6,8 gauss², az olvadáspontig nem változik. Feltételezve, hogy a molekulák hossztengelyük körül forognak, S^{HH}₁ redukcióját [16] modellje alapján számoltuk ki, és S^{HH}₁ = 2 gauss² adódott. S_{IM} és S₂ redukciója láncmolekulák forgásákor 1/3 és ugyanennyi a számolt érték a benzol molekula C₂ tengely körüli forgásakor is. Feltételezve, hogy ez jó közelités, M₂ = 2 + 15,2 x 1/3 = 7,1 gauss²xx A mért és számolt érték közötti jó egyezés valószinüleg véletlen, mivel feltételeztük, hogy a szénatomok egy sikban vannak é a molekulák közötti járulék redukciójára csak durva becslést alkalmaztunk.

XX

Ha H-H kicserélődés is, tengely körüli forgás is fellép, $S_1^{HH} = 0.4 \text{ gauss}^2$, mig a molekulák közötti járulék és S_{1M} redukciója l/3-nál flagyobb. A be-csült $M_2 \leq 5.5 \text{ gauss}^2$ nem egyeztethető össze a mért értékkel.

Ha feltételezzük az azonos szénatomhoz tartozó ¹H magok kicserélődését, a második momentum egyes járulékai a következőképpen változnak meg: ha a reorientáció tengelye merőleges a két ¹H magot összekötő egyenesre, ugy n ² 3 esetében g = 1/4 [16]. R. Chujo szerint [17] n = 2 esetben /ez felel meg a H - H kicserélődésnek/ egy enyhe hőmérsékletfüggéstől eltekintve ugyanezt az eredményt kapjuk, igy S^HH = 2.5 gauss². S₁M redukcióját más szerzők CH, csoport forgásakor kapott redukciós faktorainak alapján becsülhetjük [18], és az S₁M = 4 gauss² érték jó közelítésnek látszik. A molekulák közötti járulék valószinüleg nem nagyon csökken a kis amplitudóju mozgás miatt, igy továbbra is S₂ = 9,6 gauss². A számolt érték tehát M₂ = 16,1 gauss².

Összefoglalva az eredményeket megállapíthatjuk, hogy alacsony hőmérsékleteken a kristályrács merev, magasabb hőmérsékleteken a molekulák torziós lengése, majd hossztengelyük körüli forgása valószinü, az azonos szénatomhoz tartozó ¹H magok kicserélődésének feltételezése pedig a kisérlettel össze nem egyeztethető eredményre vezet.

b/ 1-4-DCHB

A jelszélesség hőmérsékletfüggése a 2. ábrán látható. A mért érték a spektrum felvételének körülményeitől függ: 183 K^O-ról növekvő hőmérsékleteknél a dH jelszélesség 14 gauss értékről csökken, majd 263 K^O környezetében mintegy két óra alatt az eredeti értékre nő. További hőmérsékletnöveléskor 305 K^O környékén dH ujra csökken, majd az o.p.-ig nem változik. Innen csökkenő hőmérsékletek esetén, ellentétben a növekvő hőmérséklettel mért jelszélességgel, egy széles hőmérséklettartományban folytonosan változik, és éri el 170 K^O környékén a 14 gauss értéket. 153 K^O-ról melegitve az anyagmintát, a dH 280 K^O-ig nem változik, és ugyanigy nem észlelünk jelszélességváltozást az anyagminta 280 K^O-ról / dH = 14 gauss-szal jellemzett állapot/ való lehütésekor sem.

A jelszélesség változásából több fázisu rendszerre következtethetünk. • Kellő számu fázis és folyamat feltételezésével a 2. ábra magyarázható, azonban egyéb információk hiányában a magyarázat nem rendelkezne kellő bizonyitóerővel.

A második momentum számolásánál feltételezzük, hogy a ciklohexil és benzolgyürük második momentuma a molekulák előfordulási arányában adódik öszsze:

$$M_{2} = AM_{2} / benzol / + / 1-A / M_{2} / ciklohexán / /5/$$

ahol A az egy molekulára eső benzolgyűrűk hányada. /5/ helyes a molekulán belüli járulékokra,és közelítőleg helyesnek tételezzük fel a molekulák közötti járulékra is. Az egyik fázisban /amelyre jellemző jelszélesség 14 gauss/ a második momentum mért értéke jó egyezésbén van a merev rácsra az /5/ egyenlet alapján számolt értékkel /1. táblázat 3. sor/. Közvetlenül az o.p. alatt a második momentum mért értéke 9,6 gauss². A molekulaszerkezet, igy S₁ is a fázistól független. A mért érték kisebb a merev rácsra számolt molekulán belüli járuléknál, igy az csak mozgó molekulákkal egyeztethető össze.

c/ p-CHDF

A jelszélesség hőmérsékletfüggése – amely a 3. ábrán látható – 240 K^O hőmérsékleten meginduló mozgási folyamatra utal. Ez alatt a hőmérséklet alatt a jelszélesség nem változik, igy feltételezhető, hogy a kristályrács. merev. Az /5/ egyenlet alapján számolt érték a mért értékkel együtt az 1. táblázat 4. sorában található.

1. táblázat

A második momentum számolt és mért értéke merev kristályrács esetén

Anyag	M ₂ számolt /gauss ² /	M ₂ mért /gauss ² /
1-4-DCHCH	25	25,9
1-4-DCHB	19,7	19,8
p-CHDF	14,7	14,4
Benzol ^{*/}	9,7	9,7

x/Andrew, E.R., Eades, R.G.: Proc. Roy. Soc. A 218, 537 /1953/

Várható, hogy a jelszélesség változását okozó mozgás ugyanolyan jellegű, mint az 1-4-DCHCH molekulában. Alkalmazva az /5/ egyenletet, $M_2 = 2/3 \times 9,7 + 1/3 \times 15,8 = 11,9 \text{ gauss}^2$ adódik, ha a benzolgyűrűk mozdulatlanok, a ciklohexilgyűrű torziós lengést végez. A mért 11,1 gauss² második momentum jó egyezésben van a számolt értékkel.

A /4/ egyenlet alapján számolt aktivációs energia E = 12 kcal/mol, mivel az átmeneti tartomány közepének hőmérséklete T = 310 K°.

ESR vizsgálatok

1/ Mérési módszer, mérési eredmények

A besugárzás körülményeit és az ESR mérőberendezést már előző munkánkban ismertettük [8],. A gyökök hőmérsékleti stabilitását az un. "kifagyasztási" módszerrel vizsgáltuk [4] : a mérést mindig azonos 113 K^O hőmérsékleten végeztűk, a mintákat háromszor két percre helyezve a magasabb hőmérsékletű termosztátba /folyamatos hőmérsékletemelésnél a szuszceptibilitás hőmérsékletfüggését is tekintetbe kell venni/. Középpontba helyezett termoelemmel ellenőriztűk a megfelelő hőmérséklet felvételét. Egy-egy anyagon négy parallel vizsgálatot végeztűnk, a gyökkoncentrációt 4-6 görbe területéből határoztuk meg \pm 5 % pontossággal. A vizsgált anyagok kifagyasztási görbéit a 4. ábrán tüntettűk fel, a gyökkoncentrációt a mérési hőmérsékletnek megfelelő n_o gyökszámra vonatkoztatva. Az anyagok o.p.-jét és rekombinációs tartományait a MMR módszerrel detektálható molekuláris mozgások megindulásának, és fázisátalakulásoknak hőmérsékletével együtt a 2. táblázatba foglaltuk össze.



 ábra Relativ gyökkoncentráció-változás a hőmérséklet függvényében

2. táblázat

A vízsgált anyagok o.p.-je, rekombinációs hőmérséklettartományok, torziós mozgások megindulásának, fázisátalakulásoknak hőmérséklete

Anyag	о.р. /к ^о /	Rekombinációs tartományok /K ^O /	Torziós len- gés megindu- lása /K ^O /	Fázisátala- kulások /K ^O /
1-4-DCHCH	483	193-253 <u>333</u>	310	344
1-4-DCHB .	375	153-193 310-315	-	305
p-CHDF	347	220-240	240	-

2/ Mérési eredmények értelmezése

A kétfajta módszer eredményeinek összevetése azt mutatja, hogy több gyürüből álló, összetett molekulák esetén a rekombinációs folyamatok nem mindig magyarázhatók egyértelműen, mint a bevezetésben említett egyszerű modellvegyületek esetén. Ennek egyik oka lehet, hogy a nagy molekuláknál többféle bomlási folyamat játszódik le, többfajta gyök keletkezik, és ezeknek közvetlen környezete különböző és más strukturáju, mint az eredeti /MMR módszerrel vizsgált/ anyagé. Másfelől reagálhatnak a gyökök alacsonyabb frekvenciáju, nem detektálható strukturális változások hatására. Azokat a rekombinációs tartományokat, amelyek molekuláris mozgással magyarázhatók, a 2. táblázatban aláhuzással tüntettük fel. a/ 1-4-DCHCH esetén az első széles rekombinációs tartomány a többféle bomlástermék eltünésével magyarázható. Ezt alátámasztja, hogy ebben az intervallumban az ESR jelalak irreverzibilis változáson megy át, a szuperponált jelek eltünnek, egy ciklohexil tipusu stabilabb termék marad az MMR jelszélesség-változásnak megfelelő hőmérsékletig /1. ábra/, ahol a molekula torziós lengése megindul. A gyökök teljes rekombinációja az ugyancsak 1. ábrán látható fázisátalakulási pont előtt végbemegy.

b/ 1-4-DCHB első rekombinációs tartománya hasonlóképpen többféle gyöktermék eltünésével magyarázható, ill. a MMR momentum mérésnél tapasztalható anomális viselkedés nem nyujt elegendő támpontot további következtetés levonására. A jelalak a 310 K^O-nál bekövetkező változásig dienil tipusu: a telitetlen gyürün bekövetkező H-addició következménye. Itt szük hőmérsékleti tartományban a jelalak jellege megváltozik [8], a 3 x 3 triplet arra enged következtetni, hogy a mozgás következtében a gyök intramolekulárisan átalakul, a dienil H-atomja a szomszédos telitett gyürü é helyzetü Hjével reagálva ciklohexil tipusu gyököt ad. Ezt bizonyitja, hogy a benzolszármazékok 47 gauss-os tripletjével szemben a főhasadás 42 gauss.

c/ p-CDHF-nél a 240 K^o körüli tartományban fellépő torziós lengés okozza a dienilgyök ciklohexil tipusuvá való átalakulását. A megváltozott jelalak főtriplet hasadása [8] itt is a fentiével azonos, mig a difenil származékok hasadása ennél kisebb /38 gauss/ értékü.

Mindhárom anyag ESR spektrumát [8] -ban közöltük, ahol a benzol és difenil spektrumával is összevetettük.

Eredményeinket összefoglalva megállapithatjuk :

- Az ESR gyökkoncentráció csökkenés nem minden esetben jár együtt detektálható MMR jelszélesség-változással.
- 2/ Azok a rekombinációs hőmérséklettartományok, melyekben MMR módszerrel jelszélesség-változás detektálható, a jelen esetben vizsgált többgyűrüs vegyületeknél hossztengely körüli torziós lengés megindulásával kapcsolatosak.
- 3/ A telitetlen gyűrűt is tartalmazó két molekula esetén az ESR jelalak-változás alapján az eddigiektől eltérő intramolekuláris gyökátalakulás tételezhető fel, amelyet a leirt tipusu mozgás, a torziós lengés segit elő.

Köszönetnyilvánitás

Köszönetet mondunk Roder Magdának, aki az anyagokat rendelkezésünkre bocsátotta, valamint Tóth Gyulának és Bánki Péternek a mérések elvégzésében nyujtott segitségükért.

Irodalom

[1]	Воеводский, В.В., Блуменфельд,Л.А., Семенов, А.Г.: Применение электронного парамагнитного резонанса в хи-							
	мии,							
	Издательство Сибирского Отделения АН СССР Новосибирск /1962/							
[2]	Van Vleck, J.H.: Phys. Rev. 74, 1168 /1948/							
[3]	Во, И.Ш., Федин, Е.И.: Физ. твердого тела 4, 2233 /1962/							
[4]	Ермолаев, В.К., Молин, И.Н., Бубен, И.Н.: Кинетика и катализ 3, 58 /1962/							
[5]	Rushworth, F.A.: Proc. Roy. Soc.222 A, 526 /1954/							
[6]	Andrew, E.R.: J. Chem. Phys. 18, 607 /1950/							
[7]	Молин, И.Н., Чхеидзе, И.И., Бубен, И.Н., Воеводский, В.В.: Ж. Структурной Химии 2, 293 /1961/							
[8]	Erő J-né: KFKI Közl. /megjelenés alatt/							
[9]	Tompa, K., Tóth, F.: Magy.Fiz. F. <u>11</u> , 177 /1963/							
[10]	Tompa, K., Tóth, F.: KFKI Közl. 11, 215 /1963/							
[11]	Balla, J., Tompa, K., Tóth, F.: Mérés és Automatika 302 /1966/							
[12]	Eliel, S.L.: Stereochemistry of Carbon Compounds. McGraw-Hill /1962/							
[13]	Andrew, E.R.: Phys. Rev. <u>91</u> , 455 /1953/							
[14]	Andrew, E.R., Eades, R.G.: Proc. Roy. Soc. /London/ 216, 398 /1953/							
[15]	Müller, A.: Proc. Roy. Soc. <u>A 174</u> , 137 /1940/							
[16]	Gutowsky, H.S., Pake, G.E.: J. Chem. Phys. 18, 162 /1950/							
[17]	Chujo, R.: J. Phys. Soc. Jap. <u>15</u> , 201 /1960/							
[18]	Grüner, Gy., Tompa, K.: Kémiai Közl. /megjelenés alatt/							

Érkezett 1967 aug. 15. KFKI Közl. 15. évf. 6.szám, 1967.

ALUMINIUM TISZTASÁGÁNAK VIZSGÁLATA A HÉLIUM FORRÁSPONTJA KÖRNYEZETÉBEN VÉGZETT ELLENÁLLÁSMÉRÉSEKKEL

Irta: Kovács Istvánné^{*/}, Tóth József és Vassel K.Róbert^{*/}

Összefoglalás

A maradékellenállás mérés a fémek tisztaságának meghatározására alkalmas gyors minősitési eljárás, amely jól kiegészíti a kémiai elemzési módszereket. A Fémipari Kutató Intézetben gyártott nagytisztaságu aluminiumon mért maradékellenállás alapján azt mondhatjuk, hogy a hazai aluminium 99.999 - 99.9999 % közötti tisztaságu.

A jövő elektromos iparában a szupravezetők alkalmazása mellett előreláthatólag széleskörü felhasználáshoz jutnak az egyéb nagytisztaságu fémek. A tisztaság növelésével alacsonv hőmérsékleten elérhető a vezetőképesség 1 000-10 000-szeres megnövelése. Ez a tény. mint 1ehetőség magán tartja mind a tudomány, mind az ipar érdeklődését. Figyelembe kell venni azt is, hogy az acélipar nagy oxigénigénye miatt bőven áll rendelkezésre cseppfolyós nitrogén, ami előnyösen befolyásolja a többi hütőközeg /neon, hidrogén, hélium/ termelésének alakulását. A hütőgépek hatásfokának javitásával párhuzamosan mind nagyobb cseppfolyósitókat épitenek. és a hiltött berendezések is mind nagyobbá válnak. Elképzelhető, hogy az abszolut zérushoz közeli hőmérsékleten müködő dinamó, transzformátor és egyéb berendezés a nem nagyon távoli jövőben realitássá válik. Az ipar más területeken már jelenleg is igényli a nagytisztaságu fémeket, pl. az elektronikus ipar fémrétegek párologtatásához, anyagvizsgálatnál spektroszkópiai standardok anyagául. stb. A KFKI az igen alacsony hőmérsékletet igénylő problémák vizsgálatában több tudományos intézménnyel és gyári fejlesztő laboratóriummal működik együtt. Ez a dolgozat közös kutatások első eredményeit tartalmazza; amelyet hazánk egyik legfontosabb ipari nyersanyagán, az aluminiumon a Fémipari Kutató Intézettel együtt végeztünk.

Fémipari Kutató Intézet

R/

315

A minták előállitása és elemzése

A vizsgált nagytisztaságu mintákat a Fémipari Kutató Intézetben állították elő. Tatabányai, kétszer elektrolizált aluminiumból kiindulva tizszeren zónás átolvasztással készült a minták egy része. Zónás olvasztással eltávolithatók a fémből azok a szennyezők, amelyek oldékonysága folyadékfázisban nagyobb, mint a szilárd fázisban. Az olvadékzónát a rud mentén végighuzva, ezek a szennyezők a rud végén gyülnek össze. Azon szenynyezők, amelyek szilárd fázisban jobban oldódnak, a rud elején feldusulnak. Igy a tapasztalattal egyezően a zónázott rud közepe a legtisztább. A zónázás részletes leirására itt csak útalunk [1]. A minták másik részének tisztitása az un. szubfluoridos desztilláció módszerével történt. A módszer lényege a következő: 800-1100 C⁰ hőmérsékleten a háromvegyértékü Al fluoridjának folyékony fémaluminiummal való érintkezésénél a következő megforditható reakció játszódik le:

ALF, /goz/ + 2 AL/ON/ = 3 ALF/goz/

Vagyis a közönséges aluminiumfluoridból csak gőzállapotban létező szubfluorid képződik. A reakció 600-800 C⁰-os tartományban az ellenkező irányban megy végbe. Mivel az aluminium fémszennyezői számára a szubvegyület képződése eltérő energetikai viszonyokat igényel, a reakció két irányát térben szétválasztva a kiindulónál nagyobb tisztaságu aluminium nyerhető [2].

A zónázott rudakat és a desztillációval nyert öntecseket 10 mm átmérőjü rudakká öntötték. A rudakat szobahőmérsékleten közbenső izzitás és maratás alkalmazása nélkül huzták 1e 0,3 mm átmérőre. A kapott huzalokat spirál alakban csillámlapra szereltük, miután 0,1 mm Ø arany potenciál és áramvezetékeket hegesztettünk hozzá /ponthegesztés/. Montirozás után a mintákat a tartóval együtt vákuumkályhába helyeztük, és 300 C⁰-on fél óráig hőkezeltük. Ez a hőkezelés elegendő ahhoz, hogy az alakitással és a szereléssel bevitt rácshibák eltünjenek a fémből [3].

A tisztaság fokozásával uj nagyérzékenységü elemzési módszerekre van szükség. Ilyenek a spektrofotometria, polarográfia, szinképelemzés és az aktivációs analizis. A Fémipari Kutató Intézetben szinképelemzéssel /*Fe*, C_U , S_i , M_g / és aktivációs analizissel / Z_n , S_c , A_U , A_g , C_d , C_o , U, W / határozták meg az aluminium legfontosabb szennyezőit [4]. Az analizis eredményeit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

I. táblázat

Különböző ti	sztaságu Al	mintál	k fajl	Lagos	ellenállása	és
ellenál	láshányadosa	4,2;	78 és	273 K	o-on	

A minta		4.2 K°		78 K°		273 K°	Szennyezők			Vizsgált szennyezés	
Jele	Eredete, tisztitásának módja	\$/10 ¹⁰ 2 cm R _{273/R}	R273/R, 2	\$/10 ⁻⁶ cm/	R _{273/R77}	\$1 10 ^{−6} Ωcm	ppm/súly/			Σc	
ga %			4,2				Fe	Si	Cu	Mg	, mag
99,5	lx elektrolizált	720	36	0,330	7,80	2,57	3400	1800	10	50	5260
2 99,993	2x elektrolizált	40	600	0,230	10,55	2,42	25 ^x	6	20 ^x	20	.73
3 99,9991	Szubhalogenides	8,6	2800	0,228	-10,68	2,42	3	41	<1	41	29
4 99,9992	Közepes szelvényü lox zónázott	6,8	3500	0,226	10,70	2,42	.2	<1	<1	<2	< 8
5 99,9992	Nagyszelvényü lox zónázott	4,3	4900	0,224	10,73	2,40	1,8 [%]	<1	< 1	<2	< 8

Egyéb szennyezők: Zn×<1ppm, Sc×<0,3 Aux, Agx, Cdx, Cox Ux, W×<0,1ppm

x Alivációs elemzéssel kapott értékek

317

Mérési módszer

A mérések üvegkriosztátban történtek. A nyomáscsökkentéssel elérhető legalacsonyabb hőmérséklet 1,8 K⁰ volt. A minták egy vörösréz hengerben voltak elhelyezve, melynek hőmérséklete nagy hőkapacitása miatt a folyadékszint felett lassan növekedett, és igy lehetőség volt az ellenállás hőmérsékletfüggésének mérésére is. A hőmérsékletet 6 K⁰-ig szénellenállás, afelett termopár /arany + vas szennyezés - kromel/ segitségével mértük. A potenciométeres ellenállásmérésre R-306-os tipusu kompenzátort használtunk, melynek nullmüszere F-116-os tipusú regisztrálóval felszerelt galvanométer. Ezzel az időben folytonos mérésre is volt lehetőség. Mértük a minta ellenállását 273 K⁰-on /olvadó jégben/ és az un. maradékellenállást 4,2 K⁰-on /hélium forráspontja/. A kettő hányadosa a maradékhányados vagy maradékviszony a tisztaságra jellemző adat, és felhasználható az alacsony hőmérsékletekhez tartozó fajlagos ellenállás kiszámítására. Ugyanis

$$\frac{R_{273}}{R_{4,2}} = \propto = \frac{S_{273}}{S_{4,2}} \frac{\ell_{273}}{q_{273}}}{S_{4,2}},$$

ahol ℓ a minta hosszusága, q a keresztmetszete. Reich [5] szerint, ha $\frac{\ell_T}{q_T}$ értékét állandónak tekintjük, akkor az igy elkövetett hiba l %-nál kisebb. Tehát a szobahőmérsékleti fajlagos ellenállás ismeretében $g_{4,2}$ is meghatározható. Folyékony héliumban a mintákon eső néhány μ V-nyi feszültséget $\pm 0,02$ V eltéréssel tudtuk meghatározni. Tipikus értéknek lehet tekinteni a 10 μ R -os mintákon 0,1 A áramnál eső 1 μ V feszültséget. A fajlagos ellenállás meghatározásánál ehhez még hozzá kell számitani a g_{273} mérésének hibáját, ami ~ 1 %, valamint az $\ell_{/q}$ változásából adódó 1 %-ot. Tehát fajlagos ellenállásmérésünk pontossága a méreteffektus elhanyagolása mellett ~ 4 %. A méreteffektust nem tudtuk figyelembevenni, de az összes aluminium huzalunk átmérője azonos volt, ezért a maradékellenállás valódi értéke a mért adatoktól közel azonos faktorral tér el.

Mérési eredmények

A mérési eredmények értelmezéséhez feltételezzük a Matthiessen szabály érvényességét. Eszerint a fémek fajlagos ellenállása két részből tevődik össze

$$g(T) = g_o(T) + g_h.$$

 \mathcal{G} jelenti az ellenállás hőmérsékletfüggő részét, vagyis az elektronoknak az atomok termikus rezgésein történő szóródásából adódó járulékot. $\mathcal{G}_{\mathcal{G}}$ -t a kémiai /szennyezők/ és fizikai hibák együttesen hozzák létre: $\mathcal{G}_{\mathcal{G}} = \mathcal{G}_{\mathcal{G}} + \mathcal{G}_{\mathcal{G}}$.
Ha a fizikai hibákat /vakancia, intersticiális atom, diszlokáció/ hőkezeléssel eltávolitjuk a fémből, a szennyezések hatása mérhetővé válik. Elegendően alacsony hőmérsékleten $g_o(T) << g_h$. Igy a hélium forráspontján, 4,2K⁰-on mért ellenállás a szennyezések hatásának tulajdonitható. Mint az előzőkben már emlitettük. célszerü az

$$\alpha = \frac{R_{273} - R_{4,2}}{R_{4,2}}$$

maradékviszonyt meghatároznunk, mivel ebben a geometriai adatok bizonytalansága nem szerepel. Minél nagyobb az ∝, annál tisztál) a fém.

Az 1. táblázatban a különböző eredetü hőkezelt mintákon mért ρ fajlagos ellenállást és a 4,2, ill. 78 K⁰-on mért R₂₇₃/R_T értékeket tüntettük fel. Szobahőmérsékleten a különböző mintákban alig mutatkozik eltérés. Ezzel szemben 78 K⁰-on ~ 50 %-os, 4,2 K⁰-on pedig több, mint két nagyságrend eltérést tapasztaltunk a minták ellenállásában. A táblázatban feltüntettük az elemzési adatokat is. Abban a szennyezési tartományban, ahol szinképelemzéssel már nem adódtak különbségek, a maradékellenállás értékében lényeges eltérést találunk. Ez a hatás a többi, elemzéssel meg nem határozott szennyező különböző mennyiségének tulajdonitható. Igy a maradékellenállás mérés kiegésziti a kémiai elemzési módszereket, de önmagában is jó tájékoztatást nyujt a fém teljes /globális/ tisztaságára vonatkozóan.

Összehasonlitásul közöljük Pawlek és Rogalla [7] különböző tisztaságu Al mintákra vonatkozó eredményeit /II. táblázat/. A két táblázat

II.	tábla	izat
and a second sec		the second se

A különböző hőmérsékleteken mért og fajlagos ellenállás és szennyező tartalom kapcsolata /Pawlek és Rogalla [7]/

Minta jeles		10 ⁻⁹ <i>S</i> cm-bėn							
tisztasága %	S 4,2	S 77	S 273	Σc	S273 S4,2				
A1. 99,7 kohó	87	341	2460	1860	28,2				
Al. 999 tiszta	43,9	270	2420	1327	55,2				
A1. 999 szupertiszta	5,75	224	2300	56	. 40,0				
Al. 99999 spec.tiszta	1,11	221	2260	9	2210				



adatait összevetve megállapithatjuk, hogy a Fémipari Kutató Intézetben előállitott nagytisztaságu minták mindegyike kisebb ellenállásu az általuk 99,999 %-os mintán mért ellenállásnál.

A maradékviszony és a szennyezéstartalom között igyekeznek kapcsolatot találni. Ekkor az összes szennyező hatását additivnak tekintik, ami csak közelités, mivel a különböző szennyezők ellenállásjá-

ruléka nem azonos. Caron [8] adatait 4,2 K⁰-on Al-ban oldott Cu, Fe, Si, Zn-re sorrendben a következők: 1,22; 1,4; 1,02; 0,5 μ cm/atom %. Természetesen ez a közelitő additivitás is csak a szilárd oldat határáig érvényes. Nagyobb koncentrációknál a kiválások csökkentik a maradékellenállást /1. ábra szaggatott vonal/.

Alekszandrov dolgozata [8] alapján log-log léptékben ábrázoltuk saját, valamint Pawlek [7] $R_{273}/R_{4,2}$ -re kapott értékeit a Σ_c függvényében. A mérési pontok \approx 0,8 iránytangensü egyenes mentén fekszenek. Tehát a maradékhányados és az össz szennyezés koncentráció közötti összefüggés $R_{273}/R_{4,2} \approx (\Sigma_c) \cdot 0.8$ alakban irható.



2. ábra

A legtisztább 5 jelü mintán vizsgáltuk az ellenállás hőmérsékletfüggését 1,8 - 35 K⁰-ig. A 2. ábrából látható, hogy 10 K⁰-ig az ellenállás alig változik, majd erősen növekedni kezd. Ha a hőmérsékletfüggő "ideális" ellenállásról $g_{o}(\tau) = g(\tau) - g_{sz}$ feltételezzük, hogy $g_{o}(\tau) = \alpha \tau^{2}$ alaku, akkor n-re 3,3 értéket kapunk. Erre az értékre Reich [6] $R_{273}/R_{52} = 6,5.10^{3}$ tisztaságu mintánál n = 3,7 értéket kapott.

Irodalom

[1]	Ferencz J.: Kohászati Lapok, 99, 132 /1966/
[2]	Pozsgal V., Balázs E.: Kohászati Lapok, 99, 227 /1966/
[3]	Kovács-Csetényi, E., Vassel, C.R., Kovács, I.: Acta Phys. 21,
	195 /1966/
[4]	Kotsis Tivadarné, Kovács B-né: Kohászati Lapok, <u>98</u> , 157 /1965/
[5]	Miskei M.: Kohászati Lapok, 99, 74 /1966/
[6]	Reich, R.: Revue de Metallurgie, 62, /1965/
[7]	Pawlek, F., Rogalla, D.: Metall , 20, 949 /1966/
[8]	Caron, M.: "Conductibilité electrique" Conf. Paris, 1957. II. 584
[9]	Б.Н. Александров: Физ. металлов и металловедения 15, 156 /1963/

Érkezett: 1967. jan. 24. KFKI Közl., 15.évf. 2. szám, 1967.

Digitális készülékek korrelációs függvények felvételére

PELLIONISZ PÉTER --- SZLÁVIK FERENC MTA Közponił Fizikaj Kutató Intézet

Dk.: 681.32:519.272

A cikk a Központi Fizikai Kutató Intézetben kilejlesztett KORALL-A és KORALL-B digitális korrelátort ismerteti.

D ugranus korrendort ismertett. A KORALL-B a polaritáskorrelációs elv alapján működik. A korrelációs időtartományban tág határok között alkalmas mind auto- mind keresztkorrelációs függvények felvételére. A berendezés a korrelációs függvényt a méréssel egyidőben, időkiesés nélkül képezi.

A KORALL-A különféle rendszerek átviteli tulajdonságainak gyors és szemléletes meghatározására alkalmas. A készülék különösen alkalmas nagy zajháttérű mérések elvégzésére.

Az autokorrelációs függvény meghatározására a műszaki gyakorlatban többnyire akkor van szükség, ha azt kutatjuk, hogy valamely függvény tetszőleges szakaszának értékei milyen valószínűségekkel állíthatók elő a megelőző függvényszakaszok ismeretében; a keresztkorrelációs függvény pedig két függvény egymás által való meghatározottságának mértékét és jellegét írja le. Ennek megfelelően az auto-, ill. a keresztkorrelációs függvények meghatározásának igénye gyakran merül fel a korszerű híradás-, mérés- és szabályozástechnikában.

Legyen adott két tetszőleges folyamatot leíró függvény: x(t) és y(t). Amennyiben e folyamatok stacionáriusak és átlagértékük $\overline{x}(t) = \overline{y}(t) = 0$, a két függvény közötti keresztkorrelációs függvény az ismert definíció szerint:

$$c_{xy}(\tau) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T_{\bullet}} \int_{0}^{T} x(t)y(t-\tau) \,\mathrm{d}t \tag{1}$$

Valamely x(t) folyamat autokorrelációs függvénye pedig:

$$c_{xx}(\tau) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{0}^{T} x(t)x(t-\tau) \,\mathrm{d}t$$
(2)

A gyakorlatban a határátmenet-képzéstől eltekintünk; műszakilag használható közelítést kapunk, ha $T \gg \tau$. Ennek megfelelően az alábbiakban a

$$c_{xy}(\tau) = \frac{1}{T'} \int_0^T x(t)y(t-\tau) \,\mathrm{d}t, \qquad T' \gg \tau \qquad (3)$$

és a

$$c_{xx}(\tau) = \frac{1}{T'} \int_0^T x(t)x(t-\tau) \,\mathrm{d}t, \qquad T \gg \tau \qquad (4)$$

függvényeket tekintjük kereszt-, ill. autokorrelációs függvényeknek.

A korrelációs függvény előállítása a műszaki gyakorlatban általában a (3), illetőleg a (4) kifejezés alapján történik [1], azzal a további közelítéssel, hogy e függvényeknek csupán bizonyos diszkrét, ekvidisztáns τ értékeknél felvett értékei kerülnek meghatározásra.

A korrelációs függvények előállítására szolgáló készülékek - az ún, korrelátorok - azon csoportjánál, amelyek közvetlenül a (3), ill. a (4) definíció alapján működnek, a korrelációs függvény bármely pontjának felvétele T időtartamot vesz igénybe. Ezért a gyakorlatban sokszor szükséges nagy T értékek és/vagy nagyszámú r érték esetén a korrelációs függvény előállításához tetemes mérési és/yagy adatfeldolgozási idő válik szükségessé. Az adatfeldolgozás gyorsítására gyakran felhasznált megoldás a folyamatok T hosszúságú szakaszának mágnesszalagra, lyukszalagra vagy filmszalagra történő felvétele, majd a felvételi szalagsebességnél nagyobb szalagsebességgel történő, sorozatos visszajátszása. Minden egyes visszajátszás alkalmával más τ érték kerül beállításra, többnyire elektromechanikus úton. Az effajta készülékek szerkezeti felépítéséből, ill. az analóg műveletvégzésből adódó frekvencia- és sebességkorlátok azonban az adatfeldolgozási időt még így is viszonylag magas szinten tartják (pontonként általában 1--10 see) és a módszer lényegéből következik, hogy a korrelációs függvény csak jóval a mérés befejczése után áll rendelkezésre.

Ezek a tények, továbbá a fenti megoldásokra többnyire jellemző aránylag magas ráfordítások, korlátozott pontosság stb. a korrelációs méréstechnika fejlődési vonalát a digitális korrelátorok irányába terelték.

E korrelátoroknál a vizsgálandó folyamatokat leíró feszültség-idő függvényeket az ismert mintavételi szabályoknak megfelelően mintavételnek és kvantálásnak vetjük alá; a továbbiakban mind az adattárolás, mind az adatfeldolgozás digitális módon megy végbe. Ez az analóg korrelátorokhoz képest jelentősen nagy számítási pontosságot tesz lehetővé.

A digitális korrelátorok fejlesztésének napirendre tűzését hazai viszonyok között az is indokolta, hogy a digitális technikában az egyéb eljárásokhoz képest jóval nagyobb tervezői rutin, valamint alkatelem- és alapkészülék- bázis áll, ipari szinten, rendelkezésre.

Az alábbiakban egy általános célú digitális korrelátor — az ún. KORALL-B — és egy speciális,

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XV. évfolyam, 1967. 7-8. szám

átviteli rendszerek vizsgálatára alkalmas digitális korrelátor — az ún. KORALL-A — kerül ismertetésre.

I. Korall-B

A KORALL-B digitális korrelátor kereszt- és autokorrelációs függvények felvételére alkalmas. A berendezés a bemenetére érkező analóg jeleket a következőképpen alakítja digitális formájúvá.

A kvantálás során szükséges szintek számát az határozza meg, hogy milyen mértékben különbözik a kvantált folyamatból képzett korrelációs függvény a ténylegestől. Kimutatható [2], hogy ha a vizsgálni kívánt folyamatok Gauss-eloszlásúak, már két kvantálási érték (azaz csupán a pillanatnyi előjel ismerete) is elégséges, ugyanis az ennek alapján képzett úgynevezett polaritáskorrelációs függvény, $r_{xy}(\tau)$ és a tényleges korrelációs függvény között egyértelmű és jóldefiniált kapcsolat lótezik:

$$r_{xy}(\tau) = \frac{2}{\pi} \arcsin \frac{c_{xy}(\tau)}{\sqrt{c_{xx}(0)c_{yy}(0)}}$$
(5)

Általános esetben azonban a polaritáskorrelációs függvény és a tényleges között csak akkor van ilyen egyértelmű összefüggés, ha az eredeti folyamatot leíró jelekhez, egymástól és az eredeti folyamatoktól független, téglalap alakú amplitúdósűrűség-eloszlással rendelkező jeleket adunk hozzá. Kimutatható, hogy az így nyert polaritáskorrelációs függvény [r'_{xy} (τ)] a vizsgálandó folyamatok valószínűségi eloszlásától függetlenül a tényleges korrelációs függvényel arányos:

$$r'_{xy}(\tau) = \text{const.} c_{xy}(\tau) \tag{6}$$

Ennek az eljárásnak szembetűnő előnye, hogy mintavételenként csak 1 bit tárolására van szükség, továbbá az, hogy a szorzás és az integrálás művelete rendszertechnikailag, ill. áramkörileg igen egyszerűen, olcsón hajtható végre.

A KORALL-B korrelátort ennek megfelelően alakítottuk ki, elsősorban azért, hogy a hazai műszerpiacon rendelkezésre álló ferritgyűrűs operatív tárolót, ill. az azt magában foglaló KFKI-NTA 512 típusú sokcsatornás analizátor törzskészülékét, optimálisan kihasználjuk. Kedvező körülmény, hogy e törzskészülék a tárolón, s az azt közvetlenül kiszol-



1. ábra. A KORALL-B blokkvázlata

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XV. évfolyam, 1967. 7-8. szám

gáló egységeken kívül adatmegjelenítő egységet, időalapgenerátort stb. is tartalmaz, amelyek a korrelátor kialakításánál jól felhasználhatók.

A berendezés működési elvének lényege, hogy a készülék a polaritáskorrelációs elv alapján működve, két szomszédos mintavétel között az egyik mérőcsatornáról érkező jelből utoljára mintavett értéket a másik csatornáhól érkező jelből az utolsó 512 alkalommal mintavett értékek mindegyikével összeszorozza és a szorzások eredményeit rendre elhelyezi az analizátor tárolójának csatornáiban. Az egymást követő ilyen ciklusok során a tároló valamely csatornájába irányított szorzási eredmények előjelre helyesen összegeződnek, így a méréssel egyidejűleg a tároló különböző késleltetésekhez tartozó értékei képződnek.

A konstrukciót és a működést az *I. ábra* illusztrálja.

A jelforrások és a véletlengenerátorok jelét összegező áramkörök rendre összegezik. Véletlengenerátorokként az irodalomból is ismert felépítésű bináris pszeudovéletlen típusú generátorokat alkalmaztunk [3], amelyek a maximális « értékhez képest hosszú periódusidőn belül csekély belső korrelációval rendelkező segédjelet állítanak elő. Az ütemjelgenerátor által kijelölt időpontokban mindkét mintavevő és polaritásvizsgáló egység a folyamatok pillanatnyi értékének megfelelő egy-egy bites in formációt juttat a léptető regiszter és tároló egységbe, ill. az átmeneti tárolóba. Igy a léptető regiszter utolsó tárolóelemébe és az átmeneti tárolóba a két esatornából származó utolsó mintavétel eredményei kerülnek.

A léptető regiszter és tároló a sokesatornás operatív tároló esatornaszámával megegyezően 512 elemet tartalmaz. Egyszerűen elérhető, hogy a fenti eljárisi ismótelt alkalmazása esetén és legalább 512 mintavétel után, a léptető regiszter és tároló egységben az utolsó 512 mintavétel eredménye helyezkedik elj a következő mintavételkor a legrégebbi mintavétel eredménye felejtődik és az új információ befródik; így a léptető regiszter és tároló egység az egyik mérőcsatornáról származó bitek közül mindig az időrendben utolsó 512 bitet tárolja. Két mintavétel között a léptető regiszter és tároló egység az egyik mérőcsatornáról származó bitek közül mindig az időrendben utolsó 512 bitet tárolja. Két mintavétel között a léptető regiszter és tároló egy teve, a szorzó áramkör kimenetén rendre képződik a két mérőesatorna mintavett értékeinek 512, a különböző τ értékek szerinti részletzsorzata. Ezek az értékek az analizátor tárolójának egymásra következő csatornáiba kerülnek — a megfelelő előz értékekkel összegezve így tehát a korrelációs függvény 512 különböző τ -hoz tartozó értéke a mérésidő alatt, azzal egyidejíleg képződik a tároló csatornáiban, oly módon, hogy az 1. csatornában a τ = 0-hoz, a 2. csatornában a τ = dt-hez (1/dt = mintavételi frekvencia), az 512. csatornában az

Külön említést érdemel az 512 elemes léptető regiszter és tároló áramköri realizálása, tekintettel arra, hogy a szokásos módon felépített regiszterek gyakorlatilag elfogadhatatlan méreteket eredményeztek volna. A KORALL-B esetében a léptető regiszter és tároló szerepét a sokcsatornás analizátor tárolójának eímregisztere és a ferritgyűrűs tároló mátrix utolsó síkja tölti be megfelelő ilesztő logika segítségével, amely biztosítja, hogy valamely csatorna ezen síkhoz tartozó bithelyére mindig az a mintavételi polaritásbit kerüljön beírásra, amellyel a következő ciklus során az ezen tárolócsatornába kerülő — a másik jelforrásból származó, mintavett és kvantált — értéket szorozni kell.

A berendezés fő műszaki adatait (maximális mintavételi frekvencia, késleltetési értékek stb.) elsősorban a tároló csatornaszáma és mintavételi eiklusideje szabja meg. Az NTA-512 tip. analizátorra épülő KORALL-B esetén a műveleti ciklusidő 20 µsec. Az összetartozó adatokat, n számú analizátor-csatorna igénybevétele mellett, az I. *táblízat* adja meg.

1. táblázat A KORALL-B fő műszaki adatai

Igénybevett csatornák száma	Max. mintavételi frekvencia	Késleltetés [msec]	
n	[Hz]	τmin	τmax
512	100	10	5100
256	200	5,12	1300
128	400	2,56	320
64	780	1,28	82

II. Korall-A

A KFKI-ban folytatott szilárdtestfizikai kutatásokban a közelmúltban olyan berendezés létrehozására merült fel igény, amelynek segítségével erősen zajos rendszerek átviteli tulajdonságai is rövid idő alatt, nagy statisztikus értékességgel meghatározhatók.

Megoldásul ismét a korrelációs technika alkalmazása kínálkozott.

Ismeretes, hogy ha egy lineáris átviteli rendszer bemenetére adott x(t) jel olyan tulajdonságú, hogy autokorrelációs függvénye arányos a Diracféle δ -függvénnyel, akkor az átviteli rendszer erre adott válaszát y(t)-vel jelölve, x(t) és y(t) keresztkorrelációs függvénye a rendszer h(t) súlyfüggvényével (a bemenetre juttatott Dirac-féle δ -impulzusra adott válasszal) lesz arányos:

1

6

ha

$$y_{x}(\tau) = \operatorname{const} \cdot h(\tau),$$

$$d_{xx}(\tau) = \operatorname{const} \cdot \delta(\tau).$$
 (8)

(7)

Az átviteli tulajdonságok jellemzésére a súlyfüggvény kiválóan alkalmas. Az a körülmény pedig, hogy e függvény meghatározását korrelációs eljárással végezzük, egyrészt megengedi nagy zajháttér jelenlétét - amint ez a későbbiekben bemutatott mérés eredményéből is kitűnik -, másrészt lehetővé teszi, hogy "üzemközben", tehát az átviteli rendszer eredeti funkciójának végzése közben is ellenőrizhessük az átviteli tulajdonságokat. Ez utóbbi esetben a vizsgálójel ---, amely az üzemszerű bemenőjelhez képest igen kicsi lehet - az jizemet lényegében nem befolvásoló zaj; az átviteli mérés szempontjából ezzel szemben az üzemszerű bemenőjel tekintendő "zajnak", amelynek szimultán jelenléte azonban, a korrelációs technika lényegéből következően, az átviteli mérés eredményét tág határok között alig befolyásolja.

A (8) feltételt kielégítő és reprodukálható x(t) vizsgálójel előállítása a legegyszerűbben bináris pszeudo-véletlengenerátor segítségével történhet [3], mely adott ütemidővel kétféle feszültségérték véletlenszerűen, vagyis a periódusidőn belül kis

belső korrelációval váltakozó sorozatát küldi — a szükség szerint valamely, a rendszer gerjesztésére képes átalakító révén — a vizsgálandó átviteli rendszer bemenetére. A pszeudo-véletlen sorozat periódusideje nem lehet kisebb, mint a korrelációs függvényben szereplő τ késleltetés szükséges maximális értéke, az ütemidő pedig első közelítésben nem lehet nagyobb, mint az átviteli rendszer felső határfrekvenciájának reciproka.

A súlyfüggvények meghatározására szolgáló nagy sebességű digitális berendezések közül azok a legkorszerűbbek — adott műszaki jellemzők mellett a leggazdaságosabbak —, melyek a mérési adatok közbülső tárolására sokcsatornás operatív tárolót alkalmaznak. Egy ismert megoldásnál [4]. a pszeudo-véletlenjelgenerátort és a sokcsatornás tároló címregiszterét a mérési idő alatt közös ütemgenerátor lépteti. A pszeudo-véletlengenerátor kimenőjele megfelelő átalakitón keresztül az átviteli rendszer bemenetére jut. Az átviteli rendszer kimenőjele impulzusszámosság formájában van a sokcsatornás tárolónak a címregiszter által éppen kijelölt csatornájába továbbítva (2. ábra).



2. ábra. Az adatgyűjtési elrendezés idődiagrammja (KORALL-A)

Mivel a címregiszter és a pszeudo-véletlengenerátor azonos periodicitásúra van kiképezve, a mérés befejeztekor a sokcsatornás tároló csatornáiban a rendszer válaszfüggvénye célszerűen rendezett formában rendelkezésre áll. A gerjesztő függvény az utólagos kiértékeléshez egyszerűen — pl. a bináris pszeudo-véletlengenerátor léptetésével reprodukálható.

A KFKI-ban kifejlesztett súlvfüggvénv-meghatározó digitális korrelátorhoz, a KORALL-A-hoz alapkészülékként az előző fejezetben kifejtett előnyös tulajdonságai miatt ismét az NTA-512 típusú, 512 csatornás tranzisztoros analizátor került alkalmazásra. Az analizátor nyújtotta rendszertechnikaj és áramköri lehetőségeket maximálisan kihasználva sikerült elérni, hogy a 2. ábra szerint végrehajtott adatgyűjtési üzemmód befejezése után --- mely alatt a rendszer válaszfüggvénye az 512 csatornás operatív tároló második 256 csatornájában került tárolásra --- a berendezés nagy sebességgel és mindamellett kevésszámú és nem költséges áramköri egységet felhasználva automatikusan képezi és a sokcsatornás tároló első 256 csatornájában helvezi el a korrelációs függvény értékeit. Az adatgyűjtési szakasz befejeztekor a KORALL-A automatikusan elindítja az adatok feldolgozását.

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XV. évfolyam, 1967. 7-8. szám



3. ábra. A KORALL-A blokkvázlata

Az adatfeldolgozás az azt megelőző mérés időtartamától függetlenül, s bármilyen további adatfeldolgozó berendezés (pl. digitális számítógép) nélkül, igen rövid idő alatt megy végbe; tekintettel arra, hogy az analizátor tárolójának műveleti ciklusideje kb. 20 μ sec, a teljes adatfeldolgozási idő kisebb, mint 3 sec. A berendezés adatfeldolgozási üzemmódját a 3. ábra alapján ismertetjük.

A felhasznált pszeudo-véletlen sorozat periódusideje 256.4%; Al-vel jelölve az ütemjelgenerátor ütemidejét, amely 20 µsec—1000 see határok között tetszésszerinti értékre beállítható. Az adatgyűjtési idő alatt felvett válaszfüggvény-értőkek az 512 csatornás operatfy tárolónak az 1. címregiszter által felkereslető, második felében, 256 csatornában állnak rendelkezésre. Az adatfeldolgozás megkezdésekor az ütemjelgenerátor az 1. címregisztert a második tárolófél első efmére, a 2. címregisztert az első tárolófél első efmére, a pszeudo-véletlen generátort az első tárolófél első efmére, a pszeudo-véletlen generátort az első ütemhez tartozó állapotába lépteti, a kommutátor pedig az 1. címregiszter által kiválasztott címet továbbítja. Az így kiválasztott csatorna tartalma az aritmetikai regiszterbe törlés nélkül átíródik, majd akommutátor vált, és az aritmetikai regiszterben tárolt, a pszeudo-véletlengenerátor által megszabott előjelő érték a 2. címregizeter által kiválasztott csatornába átíródik. (Ha a pszeudo-véletlengenerátor ísterben tárolt, a nyől szintet veszi fel, akkor pozitív előjellel, ha a "0" szintet, akkor negatív előjelle kerül átírásra a csatornatratlom.)

A következő ütemben az 1. eímregiszter a második címre, a pszeudo-véletlengenerátor a második ütemhez tartozó állapotába lép — a 2. eímregiszter változatlan állapotan marad — ezután újra az előbb leírt proceszszus zajlik le. Egy teljes ciklus 266 ütemet tartalmaz. Belátható, hogy az első ciklus alatt az első tárolófél első csatornájában a két függvény időben összetartozó értékeinek szorzataiból alkotott előjelhelyes összeg képződik, amely nem más, mint a két függvény keresztkorrelációs függvényének a $\tau = 0$ -hoz tartozó értéke. Az első ciklus befejezése után az ütemjelgenerátor a második ciklus befejezése után az ütemjelgenerátor a második ciklus tarlótja oly módon, hogy az 1. címregisztert lépteti az első tárolófél 256, címéről az első címre lépteti; az első címregiszter tilfolyásjele a 2. címregisztert lépteti az első tárolófél második címére; a léptetésvezérlő egysség pedig gondoskodik arról, hogy a pszeudo-véletlengenerátor egy további ütemidőre megmaradjon eddigi, azaz a 256. ütemhez tartozó állapotában.

A továbbiakban a teljes ciklus lefolytatási módja megegyezik a fontebb leírttal, e ciklus alatt tehát az első tárolófól második csatornájában a két fügyvény egymástól $\tau = At$ idővel eltolt értékeinek szorzataiból alkotott előjelhelyes összeg képződik, amely megegyezik a két fügyvény keresztkorrelációs fügyvényének a $\tau = At$ késleítetéshez tartozó értékével. Belátható, hogy 256 teljes eiklus után az első tárolófél csatornáiban rendelkezésre áll a pszoudo-véletlenjellel gerjesztett rendszer kimenetéről szármuzó függvény és a gerjesztő függvény közötti keresztkorrelációs függvény 256 számú, ekvidisztáns τ értéknél felvett értéke.

Megemlítendő, hogy – mivel a második tárolórész az adatfeldolgozási ciklus végén is sérületlenül őrzi a mé-



1. ábra. A KORALL-A plug-in műszerfiók

rési ciklus során összegyűjtött adatokat — az adatfeldolgozási ciklus után szükség szerint újabb mérési ciklus kezdhető az előző mérési ciklus során gyűjtött adatok kiegószítésére. Mivel az adatfeldolgozás rövid idó alatt megy végbe, a gyakorlati esetek nagy többségénél ezen egymásra következő iterációs fázisok alatt a vizsgált átviteli rendszer jellemzőinek lassú — drift-jellegű megváltozásával még nem kell számolni.

Ami a készülék konkrét kivitelét illeti, a berendezés az NTA-512 tip. analizátorral közös egységet alkot.

Az analizátor törzskészüléke adja a korrelátor sokcsatornás operatív tárolóját, a regiszterek nagy részét, továbbá ez szolgáltatja az üzemjeleket. A többi szükséges áramköri egység (pszeudo-véletlengénerátor, regiszter, kommutátor, léptetésvezérlő) egy plug-in rendszerű fiókban nyert elhelyezést.

A készülék fő műszaki adatai közül kiemelendő, hogy a berendezés elemi késleltetési ideje (másképpen szólva az ütemidő) a 20 μ sec és 1000 sec közötti tartományban tetszés szerinti értékre beállítható, a maximális késleltetési idő (τ_{max}) pedig ezen beállított érték 255-szörőse.

Végezetül egy egyszerű mérést ismertetünk, amelynek segítségével a KORALL-A első ellenőrzését végeztük. A mérés blokkvázlatát az 5. ábra mutatia.

A korrelátor I kimenetén megjelenő pszeudovéletlen négyszögjelsorozat az IG₁ impulzusgenerátor impulzusait kapuzza, így a pszeudovóletlengenerátor "igen" állapota esetén, gyakorlatilag késleltetés nélkül, impulzus jut a VAGY kapun keresztül a korrelátor 2 bemenetére. Az IG₂ impulzusgenerátor, amelynek jelei a VAGY kapun át, ugyancsak a 2 bemenetére jutnak, szabadonfutó üzemben működik. Legyen az IG₁ által szolgáltatott, a



5. ábra. A KORALL-A ellenőrző mérésének blokkvázlata

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XV. évfolyam, 1967. 7-8. szám

335

2. táblázat Összefüggés a mérési (bemenet) és a korrelációs függvénybeli jel/zaj viszony között, KORALL-A

Jel, f ₁ (kHz)	Zaj, f ₂ (kHz)	Bemeneti jel/zaj (f ₁ /f ₂)	Korr, csúcs n _M (beütés)	Korr. háttér átl., n (beütés)	Max. eltérés az átltól n _m — n (beütés)	Korr. jel/zaj $n_M/(n_m - \bar{n})$
10	50	0,2	36 914	0	2938	12,5
10 *	100	0,1	18 502	0	1548	12
10	500	0,02	3 391	0	381	9 .
5	1000	0.005	364	0	90	4.1

Csatornatartalom-preset: 1024 beütés

VAGY kapu bemenetére jutó impulzusok átlagfrekvenciája f_1 , IG₂ frekvenciája f_2 . A vizsgálat abból áll, hogy különböző f_2/f_1 arányok mellett, de azonos "csatornatartalom preset" értéket beállítva (vagyis a tényleges mérést addig folytatva, míg valamely csatorna tartalma el nem érte az előre beállított értéket), a készülékkel elvégeztetjük a teljes mérés+adatfeldozás ciklust, majd megvizsgáljuk, hogy a korrelációs függvény maximuma, amely most természetesen az első csatornába esik, mennyire emelkedik ki a többi csatornába nialakuló háttérből. Az eredményeket 2. *táblázatban* foglaltuk össze.

Látható, hogy a korrelációs csúcs még akkor is kb. 10-es faktorral kiemelkedik a korrelációs háttérből, amikor a bemeneti háttér (zaj) a vizsgálóielnek több mint 100-szorosa.

KÖSZÖNET

A szerzők köszönetüket fejezik ki, Pál Lénárd professzornak a matematikai problémák tisztázásában való értőkes közreműködéséért, továbbá Biri János tudományos munkatársnak és csoportjának az analizátoradaptálás bonvolult munkájának elvégzéséért.

TRODALOM

- Lange, F. H.: Korrelationselektronik, Berlin, VEB Verlag Technik, 1963.
- [2] Pellionisz, P.: Aufnahme von Korrelationsfunktionen mit digitalen elektronischen Verfahren. 4. Reaktorfizikai és Technikai Konferencia Budapest 1965.
- [3] Davies, W. D. T.: Generation and Properties of Maximum-Length Sequences. Control, Vol, 10, 1966.
 6-7--8. (June-July-August).
 [4] Mogilner, A. I., Szalnyikov, O. A., Timohin, L. A.: Korrelationenia.
- [4] Mogilner, A. I., Szalnyikov, O. A., Timohin, L. A.: Korrelácionnüj metod izmerénija energeticseszkih szepektrov jádernüh császtic po vremeni proleta. Priborü i Tehnika Ekszperimenta, 1966. (Mart-Aprel).

Пеллионис П.—Славик Ф.: Цифровые приборы для снятия корреляционных функции

В статье описывается цифровой коррелятор типа КОРАЛЛ-А и КОРАЛЛ-В, разработанный в Венгерском Центральнов Институте Физических Исслегований. Устройство КОРАЛЛ-В работает по принципу полярности корреляций. Оно пригодио в больших временных корреляционных областях для сиятия автокорреляционных и перекрестных корреляционных функции. Устройство разрабатывает корреляционных функцию одновременно с измерением, без потери времени.

Устройство КОРАЛЛ-А пригодно для быстрого и наглядного определения переходных свойств различных систем. Устройство особенио пригодно для проведения измерений с большим фоном.

Pellionisz, P.—Szlávik, F.: Digitalgeräte für die Aufnahme von Korrelationsfunktionen.

Im Artikel werden die im Zentralforschungsinstitut für Physik entwickelten digitalen Korrelatoren KO-RAUL-A und KORALL-B beschrieben.

Das Gerät KORALL-B arbeitet auf Grund des Prinzips der Polaritätskorrelation. Im Korrelationszeitbereich ist es zur Aufnahme von sowohl Auto- als Kreuzkorrelationsfunktionen zwischen weiten Grenzen gegignet. Von der Einrichtung wird die Korrelationsfunktion, gleichzeitig mit der Messung, ohne Zeitausfall gebildet.

Das Gerät KORALL-A ist zur schnellen und anschaulichen Bestimmung der Übertragungseigenschaften von verschiedenen Systemen geeignet. Das Gerät ist besonders zur Durchführung von Messungen mit grossem Rauschhintergrund bestimmt.

Pellionisz, P.--Szlávik, F.: Digital Apparatus for Determination of Correlation Functions.

In the article the digital correlators KORALL-A and KORALL-B, developed in the Central Research Institute for Physics named are described.

KORALL-B functions according to the principle of polarity correlation. It is suited, in the correlation time range, for determining both auto-correlation and cross-correlation functions between wide limits. The apparatus computes the correlation function simultaneously with the measurement, without time lag.

KORALL-A is suitable for the rapid and perspicuous determination of the transfer characteristics of various systems. The apparatus is especially suited for performing measurements with a high noise background.

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XV. évfolyam, 1967. 7-8. szám

BALLA JÁNOS

MTA KFKI Szilárdtestfizikai Laboratórium, Budapest

Laboratóriumi igényeket kielégítő 5,8 1/h teljesítményű hidrogéncseppfolyósítót épltettünk. A berendezés Fe (OH)₃ katalizátor alkalmazásával 90%-os koncentrációjú folyékony parahidrogén, néhány szelepállás megváltoztatása és neon gáz használata esetén pedig cseppfolyós neon előállítására alkalmas. Ismertetjük a cseppfolyósító szerkezetét és működését, a normál hidrogén üzemben mért főbb paramétereket, továbbá a parahidrogén és neon üzem számolt jellemzőit.

Bevezetés

A 100 °K-nál kisebb hőmérsékletek elérésére szolgáló hűtőközegek, mint a folyékony oxigén-, nitrogén-, neon-, hidrogén és hélium azonos térfogatrészének közelítő párolgáshő aránya 72,8:60:18,5:10:1, forráspontjuk 760 Torr nyomásnál 90 °K, 77 °K, 27 °K, 20 °K és 4,2 °K.

E tulajdonságok ismeretében megállapítható, hogy a folyékony hélium normál forráspontja feletti — más hűtőközeggel áthidalható — hőmérsékleteket nagyobb hőkapacitású mintáknál, vagy nagyobb hűtendő térfogatoknál cseppfolyós héliummal rendkívül gazdaságtalanul lehet előállítani. A megállapítás különösen az elektronika, a vákkuumtechnika, a magfizika és a nagyenergiájú részecskék fizikája területén felmerülő hűtési feladatokra vonaťkozik, amelyeknél gyakran nagy tömegek (pl. egy 100 kOe térerősségű szupravezető szolenoid), illetve nagy térfogatok (buborékkamrák, kryoszivattyúk) fordulnak elő. Bár hazai kutatóintézetekben a felsoroltakhoz mérhető nagyigényű "hideg" fogyasztók jelenleg nincsenek, a tudományos kutatás hűtési problémáinak optimális megoldása érdekében gondoskodtunk a már rendelkezésünkre álló folyékony nitrogén és folyékony hélium közötti két hűtőközeg, a cseppfolyós hidrogén és a cseppfolyós neon előállításáról. Berendezésünket az 1961-ben épített 2,5 l/h teljesítményű hidrogéncseppfolyósító [1] technológiai rendszerének kismértékű átalakításával, a részegységek korszerűsítésével és a cseppfolyósító blokk (hőcserélő-csoport) teljes átépítésével hoztuk létre.

A) Normál összetételű folyékony hidrogén előállítása

Hűtőkörfolyamat

Készülékünkben a legegyszerűbben megvalósítható folyékony nitrogén előhűtéses Linde-körfolyamatot építettük meg, amelynek folyamatábráját az 1. ábra, technológiai vázlatát a 2. ábra, főbb termodinamikai jellemzőit az I. táblázat tartalmazza.

A p = 120...150 ata nyomásra komprimált tiszta hidrogén gázt (1 - x) illetve x arányban osztjuk el az I. expandált hidrogén hőcserélő és a II. redukált nyomású

7 Fizikai Folyóirat XVI/3

nitrogén gáz (gőz) hőcserélő között. A 2-es állapotú komprimált hidrogén áramokat egyesítjük és átvezetjük a redukált nyomású folyékony nitrogénbe merülő III. hőcserélőn, mely után a hidrogén hőmérséklete kicsiny eltéréssel megközelíti a folyékony nitrogén hőmérsékletét. Az előhűtés utáni 3-as állapotú gáznál a fojtási ef-



1. ábra. A foly. N₁ előhűtéses Lindemódszerrel történő hidrogén cseppfolyósítás elvi vázlata $Q_2...Q_4$ — a höcserélőkben elvont hőmennyiség; Q_{sz} hőfelvétel a kompresszor szívó oldalán fektus - az inverziós görbéből megállapíthatóan [2] - pozitív, tehát fojtásnál a gáz hűlni fog. A IV-es alaphőcserében a komprimált hidrogén a nem cseppfolvósodott expandált hidrogénnel létrejövő hőcsere következtében jelentős mértékben tovább hűl (4-es állapot). Ezután következik tűszeleppel a Joule-Thomson expanzió, mely alatt a gáz nyomása $p_0 = 1, 3...1, 5$ ata-ra csökken, hőmérséklete a kritikus hőmérséklet ($T_{\rm t} = 33.19$ °K) alá esik és ε %-ban cseppfolyósodik. A cseppfolyósodott gázmennyiség pótlására szobahőmérsékleten tiszta hid ogén gázt vezetünk a rendszerbe, így az izotermikus komprimálásnál mindig rendelkezésünkre áll a megfelelő gáztérfogat, s ezzel biztosítiuk a cseppfolyósító blokkban a kívánt mennyiségi arányokat.

A körfolyamat számolásához kiinduló adatként felvettük az 1, 1_F , $1_{F'}$, 1_G , 3, 4', 4", 5 és 6 állapotok hőmérsékletét és nyomását, majd

a hidrogén és nitrogén T-S diagramjából [3], [4] leolvastuk a hozzá tartozó entalpia értékeket. Ezek ismeretében a hőcserélők hőegyensúlyát felírva meghatározzuk



2. ábra. A cseppfolyósítási ciklus technológiai vázlata. A — elzáró szelep; B, C — szabályozó szelepek; D — fojtószelep; I — az expandált hidrogén hőcserélője; II — hőcserélő a redukált nyomású nitrogén ágban; III — hőcserélő a redukált nyomású folyékony nitrogénben; IV — alaphőcserélő a fojtás utáni hidrogén ágban

a nyerhető folyadékhányadot, a folyékony nitrogén felhasználást. a 2-es állapot entalpiáját és hőmérsékletét, az I-es és II-es hőcserélőkön átáramló komprimált hidrogén mennyiségét, a 4-es állapot entalpiáját és hőmérsékletét, maid a hőcserélőben elvonandó hőmennyiségek

értékét.

L TÁBLÁZAT A hűtőkörfolvamat termodinamikai jellemzői

290

103

1. Elméleti és tényleges folvadéktermelés

Iyauektermetes.				Altang ministrative register or plant and
A IV-es hőcserélő hőegyen- súlya	Állapot	Abszolút nyomás p[kg/cm ²]	Hőmérséklet T [°K]	Entalpia I [kcal/kg]
$I_3 = \varepsilon I_{4''} + (1-\varepsilon)I_5,$	1	120	295	1010
ebből az elméleti fajlagos folya-	2	120	98	344
déktermelés	3	120	65	277
dentermenes	4	120	44	147
$I_{\tau} - I_{\tau}$	4'	1.5	22	172
$\varepsilon = \frac{x_5}{x_3} = 0.244$	4"	1.5	22	69
$I_5 - I_{4''}$	5	1,5	64	278
	6	1.5	290	976
kg folyékony H ₂	6'	1.0	295	994
kg H ₂ gáz	1,	0,15	64	7
	1 1	015	64	11

A kompresszor szállítótelje- 1_G 0,15 sítménye 20 m3/h, az óránként

szállított hidrogén gáz súlya $G_{H_0} = 1.8$ kg/h, tehát az elméleti folyadéktermelés

 $G'_{\text{H}_{2}} = \varepsilon G_{\text{H}_{2}} = 0,44 \text{ kg/h}, \text{ térfogata } V'_{\text{H}_{2}} = 6,2 \text{ l/h}.$

Tartós üzemben mért tényleges folyadéktermelés

 $V_{\rm Har} = 5.8 \, \text{l/h}, \quad G_{\rm Har} = 0.41 \, \text{kg/h}.$

A tényleges failagos folyadéktermelés

$$\varepsilon_t = 0,228 \quad \frac{\text{kg folyékony H}_2}{\text{kg H}_2 \text{ gáz}}$$

Az elméleti és tényleges folyadékmennyiség közötti különbséget a készülék "hidegzónáját" (IV-es hőcserélő és folyékony hidrogén tartály) ért hőszivárgások okozzák.

A számolásnál figyelembe vett fajsúlyok:

$$\gamma_g = 0,08987 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$
 hidrogén gázra,
 $\gamma_f = 0,0708 \frac{\text{kg}}{1}$ folyékony hidrogénre.

2. Az előhűtésre szükséges cseppfolyós nitrogén mennyisége. Az I-II-III. hőcserélőből álló ún. "melegzóna" hőegyensúlya

$$I_1 - I_3 = (1 - \varepsilon)(I_6 - I_5) + G'_{N_2}(I_{1G} - I_{1F}),$$

amelyből a fajlagos elméleti nitrogén felhasználás

$$G'_{N_2} = \frac{(I_1 - I_3) - (1 - \varepsilon)(I_6 - I_5)}{I_{1G} - I_{1F}} = 2,33 \frac{\text{kg folyékony N}_2}{\text{kg H}_2 \text{ gáz}}$$

Óránként felhasznált elméleti nitrogén mennyiség

$$G'_{N_2 \ddot{o}} = G_{H_2} G'_{N_2} = 4,2 \frac{\text{kg folyékony N}_2}{h}$$

Tartós üzemben mért tényleges folyékony nitrogén felhasználás

$$G_{\rm N_2\ddot{o}}=4,6\,\frac{\rm kg}{\rm h},$$

térfogata 5,67 $\frac{l}{h}$.

Egy liter ténylegesen előállított folyékony hidrogénre jutó nitrogén felhasználás 0.98 l.

Az elméleti és a tényleges nitrogén szükséglet közötti eltérést a melegzónai hőcserélőhöz jutó hőszivárgások eredményezik.

3. A 2-es állapot entalpiája és hőmérséklete.

Az I-es hőcserélő hőegyensúlya

$$(1-x)(I_1-I_2) = (1-\varepsilon)(I_6-I_5) = 528 \frac{k \text{ cal}}{h}.$$

Kifejezzük x értékét

$$x = 1 - \frac{528}{I_1 - I_2}$$

A II-es hőcserélő hőegyensúlya

$$x(I_1 - I_2) = G'_{N_2}(I_{1G} - I_{1F'});$$

x értékét helyettesítve

$$\left(1 - \frac{528}{I_1 - I_2}\right)(I_1 - I_2) = G'_{N_2}(I_{1G} - I_{1F'}) = 138 \frac{k \text{ cal}}{h}.$$

Az összefüggésből a 2-es állapot entalpiája

$$I_2 = 344 \frac{\mathrm{k \, cal}}{\mathrm{kg}},$$

és ehhez a hidrogén T-S diagramjából a p = 120 ata izobáron találjuk a keresett hőmérsékletet:

$$T_2 = 98 \,^{\circ}\text{K}.$$

4. Az I-es és a II-es hőcserélőn átáramoltatott komprimált hidrogén mennyisége:

$$x = 1 - \frac{528}{I_1 - I_2} = 0,21,$$

329/a.

tehát a II-es hőcserélőn a komprimált hidrogén 21%-át, az I-es hőcserélőn pedig a komprimált hidrogén 79%-át kell átbocsátanunk.

5. A 4-es állapot entalpiája és hőmérséklete.

A IV-es hőcserélő hőegyensúlya

$$I_3 - I_4 = (1 - \varepsilon)(I_5 - I_{4'})$$

Ebből

$$I_4 = I_3 - (1 - \varepsilon) (I_5 - I_{4'}) = 147 \frac{k \text{ cal}}{kg},$$

 $T_4 = 44 \,^{\circ}\text{K}.$

6. A hőcserélőben elvonandó hőmennyiségek.

I-es hőcserélőben: $Q_1 = G_{H_2}(1-x)(I_1-I_2) = 947 \text{ k cal/h},$

II-es hőcserélőben: $Q_2 = G_{H_2} x (I_1 - I_2) = 252 \text{ k cal/h},$

III-as hőcserélőben: $Q_3 = G_{H_2}(I_2 - I_3) = 211 \text{ k cal/h},$

IV-es hőcserélőben: $Q_4 = G_{H_4}(I_3 - I_4) = 144 \text{ k cal/h}.$

A hűtőkörfolyamatot alkotó gépek és készülékek technológiai összefüggése a berendezés kapcsolási vázlatán (3. ábra) látható. A hőcserélőket, a fojtószelepet és a folyékony hidrogén tartályt magában foglaló cseppfolyósító blokk bővebb ismertetésére a részegységeknél visszatérünk.

A berendezés működése

A külső palacktárolóban elhelyezett 3 db 40 lit. űrtartalmú palackban (1) tárolt nagynyomású elektrolitikus vízbontásból származó technikai tisztaságú hidrogén nyomását a nagymembrános reduktorral (2) 3,5 att-ra csökkentjük, és a gázt a gázharang (7) telítési magasságával vezérelt mágnesszelepeken (MSZ1, MSZ2), valamint az utánuk kapcsolt égésgátlókon (31) keresztül a gázszárítón (3), a vízhűtésű kondenzátoron (4), az alacsonyhőmérsékletű adszorpciós gáztisztítón (5) és a kisnyomású szűrőn (6) átáramoltatva az 1,25 m³ űrtartalmú olajzáras gázharangba (7) engedjük. A gázharang felső állásában a gáz túlnyomása kb. 155 mmVo. A 20 m³/h teljesítményű 150 ata végnyomású vízhűtésű gázkompresszor (KO) a hidrogént 120...150 ata nyomásig sűríti. Az olajszennyeződést 2 db durvaleválasztó (8,9) és a szénnel töltött finomleválasztó (10) távolítja el, az esetleges mechanikus szennyeződéseket pedig a nagynyomású szűrő tartja vissza. A kezelőpultba (26) épített cseppfolyósító blokk (12) előtt a teljesen tiszta nagynyomású hidrogén gázt (1-x), illetve x arányban osztjuk és a blokkba engedjük.

Az ismertetett folyamatban cseppfolyósodott hidrogén a cseppfolyósító blokk folyadéktartályában gyűlik össze, illetve távozik az expandált és szobahőmérsékletig felmelegedett hidrogén gáz, amely a tisztító blokkot (3, 4, 5, 6) megkerülve viszszaáramlik a gázharangba. A keletkezett folyadékkal azonos súlyú gázmennyiség automatikus pótlásáról a gázharang által vezérelt mágnesszelepek gondoskodnak.





3. ábra. A hidrogéncseppfolyósító kapcsolási vázlata. 1 — nagynyomású gázpalack; 2 — nagymembrános reduktor; 3 — gázszárító; 4 — vízhűtésű kondenzátor; 5 — alacsonyhömérsékletű adszorpciós gáztisztító; 6 — kisnyomású szűrő; 7 — gázharang, 8—9 — durva olajleválasztó; 10 — finom olajleválasztó; 11 — nagynyomású szűrő; 7 — gázharang, 8—9 — durva olajleválasztó; 10 — finom olajleválasztó; 11 — nagynyomású szűrő; 7 — gázharang, 8—9 — durva olajleválasztó; 10 — finom olajleválasztó; 11 — nagynyomású szűrő; 7 — gázharang, 8—9 — durva olajleválasztó; 10 — finom olajleválasztó; 11 — nagynyomású szűrő; 12 — cseppfolyósító blokk; 13 — gáztalanító; 14 — olajdífúziós szivattyú: 15—16—17—18 — kétfokozatú elővákuumszivattyúk; 19 — kifagyasztó; 20 — folyékony nitronég Dewar-edény; 21 — folyékony hélium Dewar-edény; 22 — nitrogén reduktor; 23 — nitrogén gázpalack; 24—25 — műszerfal; 26 — kezelőpult; 27 — nagynyomású gázpalack; 28 — visszaeresztő szelep; 29 — analízis szelep a kisnyomású oldalon; 30 — analízis szelep a nagynyomású oldalon; 31 — égésgátló; MSZ1, MSZ2 — mágnesszelep hidrogén közegre; MSZ3 — műszerfal; 26 — kezelőpült; szelep a közegre; MSZ3 — mágnesszelep folyékony nitrogénre; M — műveleti szelep a hidrogén – neon űzem átváltására; KO — kompresszor

A cseppfolyósítási ciklus alatt a zárt rendszerben összegyűlt víz és olaj gázveszteség nélküli eltávolítására a gáztalanítók (13) szolgálnak.

A cseppfolyósító blokk hőszigetelése céljából a vákuumköpeny evakulására 100 l/s szívósebességű olajdiffúziós szivattyút (14) és elővákummszivattyút (15) használunk. A III-as hőcserélőben levő folyékony nitrogént 0,15 ata nyomásig a 150 m³/h szívósebességű szivattyúval (16) vákuumozzuk. A cseppfolyósító berendezés egyes szerkezeti elemeinek üzemkezdet előtti légtelenítése, a csőrendszerben maradt gáz átszivattyúzása a gázharangba, a gázszárító (3) és az alacsonyhőmérsékletű adszorber (5) regenerálása, a tárolóedényekből elpárolgó hidrogén elszívása 2 db elővákuumszivattyúval (17, 18) történik. Levegő-üzemben és regeneráláskor e szivattyúk előtt folyékony nitrogén hűtésű kifagyasztókat (19) alkalmazunk. A vákuumszivattyúk indítását, üzemük ellenőrzését a műszerfalakon (24, 25) végezhetjük el, amelyek a szükséges kapcsolókat, szelepeket és műszereket tartalmazzák.

A cseppfolyósító blokkban (12) és a gáztisztítóban (5) felhasznált folyékony nitrogént 251 űrtartalmú fém szállítóedényekben (20) tároljuk. A folyadék áttöltése a cseppfolyósítónál (12) a 3-as pont (l. a 2. ábrát) hőmérséklete által vezérelt mágnesszeleppel (MSZ3) automatikusan, a tisztítónál (5) kézi működtetéssel van megoldva. Az áttöltéshez szükséges redukált nyomású nitrogén gázt nagynyomású palackból (23) reduktoron (22) keresztül nyerjük.

A cseppfolyósító blokk folyadéktartályának befogadóképessége 6 liter, így 65 percenként kell a folyadékot a cseppfolyós nitrogénnel előhűtött és gázharang nyomású hidrogén gázzal előzőleg feltöltött 101 űrtartalmú Dewar-edénybe (21) átszivornyázni. Attöltésnél és a megtöltött edényekből elpárolgó gázt a műszerfalba (25) szerelt csővezetéken keresztül vagy a gázharangba vagy a szabadba engedhetjük, illetve elővákuumszivattyúval (18) a megtöltött edények folyadékát redukált nyomás alá is helyezhetjük.



4. ábra. Részlet a gépteremből

A cseppfolyósítás befejezésekor a berendezésben levő tisztított hidrogén gázt a belső palackállványra kapcsolt palackokba (27) sűrítjük. Következő induláskor e palackokból lehet a gázharangot feltölteni.

A cseppfolyósító blokk indulás utáni lehűlése alatt még nem képes a kompreszszor által szállított teljes gázmennyiség átbocsátására. A felesleges mennyiségű gázt a kompresszor nagynyomású oldaláról megkerülő szeleppel (28) engedjük viszsza a szívócsőbe.

A hidrogén ismert tulajdonságait figyelembe véve a berendezés üzembiztosságát (robbanásbiztosságát) csak teljesen tiszta, levegőt (oxigént) nyomokban sem tartalmazó hidrogénnel lehet elérni. A harmincpercenként előírt szennyezettségvizsgálathoz kisnyomású és nagynyomású oldalról a 29-es, illetve 30-as szelepek segítségével tudunk mintát venni.

A cseppfolyósító üzem zavartalanságának biztosítására gondoskodtunk a vízkimaradás, áramkimaradás, túlnyomás, a helyiség megengedettnél magasabb hidrogén koncentrációja, valamint a gázharang túltöltés és túlürítés elleni automatikus védelméről.

Hidrogén-üzemről neon-üzemre való átálláskor a teljes rendszert vákuumozással és nitrogén gáz feltöltéssel többször át kell öblíteni, majd ismételt evakuálás után lehet a neon gázt a készülékbe engedni. A neon-üzem megkezdése előtt az M jelű műveleti szelepek átállításával a teljes csőrendszert hermetikusan zárttá kell tenni.

A 4. ábrán a gépterem egy részét mutatjuk be: a cseppfolyósító blokk kezelőpultja (26), folyékony hidrogén átemelés közben és a vákuumszivattyúk műszerfala (25) látható.

Részegységek

1. A technikai hidrogén külső letöltő állomása (1, 2, MSZ1, MSZ2, 31).

Leírását 1. az előbbi fejezetben. Szerelvényei közül a gázharang által vezérelt robbanásbiztos kivitelű mágnesszelepek (típus sz.: HÜ-41—12) külön említést érdemelnek (5. ábra).

2. Műszerfal I. (25).

Leírása az előbbi fejezetben. Szerelvényei közül a hermetikus zárást biztosító — s így a kriogéntechnikában széles körben alkalmazható — csőmembrános elzárószelepet (típus sz.: HÜ-13) mutatjuk be (6. ábra).

3. Gáztisztító blokk (3, 4, 5, 6, 13).

a) A sorba kapcsolt gázszárító (3) és vízhűtésű kondenzátor (4) a tisztítás első fázisát, a technikai minőségű hidrogén gáz szárítását végzik szobahőmérsékleten. A gázszárító (7. ábra) nyomásálló acélhenger ($p_{max} = 150$ att), belső terének alsó kétharmad része az előszárításra szolgáló szilikagéllel (KSZM márka), felső harmada pedig a gáz finomszárítására szintetikus zeolittal (Klinosorb-4) van megtöltve. Az adszorbensekből elhordott mechanikus részecskék leválasztásáról a molekulaszűrő fölé helyezett üveggyapot szűrő gondoskodik. A szilikagél súlya

5. ábra. Mágnesszelep redukált nyomású hidrogénre, $p_{max} = 6$ att. 1 — szelepház alsó rész; 2 — szelepház felső rész; 3 — vasmag álló rész; 4 — vasmag mozgó rész; 5 — szelepszár; 6 — mágnes köpeny; 7 — zárólemez; 8 — tekercs; 9 — zárócsavar; 10 — tömítőgyűrű; 11 — szabályozó csavar; 12 — vezetőgyűrű; 13 — rugó; 14 — tömítő csavar; 15 — tömítőgyűrű; 16 — zárócsavar; 17 — hollandi anya; 18 — csőkapcsoló; 19—20 — tömítés; 21—23 — fokozott biztonságú tömszelence; 22 — vasmag kiemelő csavar; 22 24 — teflon szeleptű; 25 — rögzítő csap





6. ábra: Csőmembrános elzáró szelep, p_{max}=6 att.
1 — szelepház; 2 — szelepszár; 3 — duplafalú csőmembrán; 4 — lágy réz tömítőgyűrű; 5 — acélgolyó;
6 — menetes mozgató szár; 7 — tartócső

3000 g, a töltettel leköthető nedvesség súlya a gáz teljes szárítását megkövetelve kb. 300 g, a töltet kimerüléséig 600—700 g. A szintetikus zeolit súlya 900 g, pórusátmérője 4 Angström, a granulált szemcsék átlagos mérete 1—1,4 mm, 20 °C-on 2—12 Hgmm parciális vízgőz nyomások között kb. 120—150 g nedvességet lehet a töltettel leválasztani. A molekulaszűrő ismert tulajdonságai [5] következtében a szárítót elhagyó gáz nedvességet legfeljebb nyomokban tartalmaz, így alkalmassá válik a soronkövetkező alacsonyhőmérsékletű adszorpciós tisztításra.

A gázszárító regenerálása: felmelegítés a nyomásálló köpeny külső felületére tekercselt 1 kW-os fűtőellenállás segítségével 150–170 °C hőmérsékletig és átfúvás száraz nitrogén gázzal a fő áramlási iránnyal ellentétesen 100–120 percig; hőntartás és vákuumozás 2.10⁻² Torr nyomásig 3–4 óra időtartamban a vízhűtésű kondenzátoron (4) keresztül.

A regenerálási hőmérsékletet EKC-1 típusú ejtőkengyeles hőmérsékletszabályozó tartja a megengedett határok között. A kondenzátor a szárító nagymértékű igénybevétele esetén a regenerálás második fázisában még nem elhanyagolható mennyiségben távozó vízgőzt cseppfolyós állapotba viszi át, és ezzel megakadályozza a vákuumvezetékek elszennyeződését. A gáztalanító (13) szerepét már megismertük.

b) Az alacsonyhőmérsékletű adszorber (5) rozsdamentes acélból készített nyomásálló ($p_{max} = 150$ att) edény (8. ábra), melynek belső terében két üveggyapot szűrő között 1000 g AG-2 márkájú aktív szén töltetet helyeztünk el. A nyomásálló edényt nitrogén fürdővel vesszük körül, így biztosítjuk a 77 °K-os adszorpciós hőmérsékletet. A folyadék felszíne felett 2 db, lágyforrasztással egymással jó hőkontaktusba hozott $\emptyset 6 \times 0,75$ mm méretű 15 m hosszú rézcső képezi a bemenő meleg és a kimenő hideg gázáramok közötti hőcserélőt. A folyadékból elpárolgott hideg nitrogén gáz a csövekhez képest keresztáramban távozik, így jelentősen hozzájárul a meleg ág lehűtéséhez. A hideg részek hőszigetelésére rozsdamentes acélból készített statikus vákuumköpenyt használunk. Az aktív szén vákuumozását a nagyátmérőjű középső tartó csövön keresztül végezzük el.

Az AG-2 márkájú aktív szén adszorpciós izotermáinak ismeretében [6] a közel atmoszferikus nyomású hidrogén gázra és a benne levő szennyeződésekre vonatkozóan a következő dinamikus adszoprciós kapacitással számolhatunk: hidrogénre 140 cm³/g, nitrogénre 220 cm³/g, oxigénre 300 cm³/g. A technikai tisztaságú hidrogén tömegspektrométerrel meghatározott maximális szennyezettsége: $N_2 = 0,60\%$, $O_2 = 0,20\%$, $CO_2 = 0,05\%$, $CH_4 = 0,01\%$, nemes gázok 0,01%. A szennyeződések zömét képező oxigén és nitrogén összege a = 0,8%, 250 cm³/g közepes kapacitást és $G_{sz} = 1000$ g szénmennyiséget figyelembe véve a tisztítható hidrogén térfogata

$$V_{\rm H_2} = \frac{250 \,[{\rm cm}^3/{\rm g}] \,G \,[{\rm g}]}{a \,[\%] \,10^4} \cong 31 \,{\rm m}^3.$$

Mérési eredményeink a számítás helyességét igazolták: 35 m^3 hidrogén tisztítása után az alacsonyhőmérsékletű adszorbert elhagyó gázból vett mintában az alkalmazott nagy érzékenységű (10^{-3} térfogat %) módszerrel oxigént nyomokban sem tudtunk kimutatni.

Folyékony nitrogén felhasználás: az adszorber szobahőmérsékletről üzemi hőmérsékletre való lehűtéséhez kb. 121; állandósult üzemben a cseppfolyosódott hidrogént pótló technikai tisztaságú hidrogén gáz és szennyeződései adszorpciós megkötésénél keletkező hő, a külső hőbeszivárgások és a nem tökéletes hőcsere





7. ábra. Gázszárító, p_{max}=150 att. 1 — nyomásálló henger; 2 — tömítő fenék; 3 — lágy réz tömítés; 4 — támasztó gyűrű; 5 — lágy réz tömítőgyűrű; 8 — szorító csavar; 9—10 — szűrő; 11 — szilikagél; 12 — molekulaszűrő; 13 — elválasztó lemez; 14 — platina hőérzékelő; 15 — fűtőtekercs I — nedvesség lefúvatása; II — fűtőtekercs csatlakozása; III — hőérzékelő kivezetése

Áramlási irány:

hidrogénre szárításnál, nitrogénre regenerálásnál



következtében óránként 1,5 l. A nitrogén szintet folyadékmentes Hampson-méteren mérjük. A megengedett alsó és felső szint közötti értéktartás kézi szabályozással.

Az aktív szén regenerálása: 120–150 °C hőmérsékleten $2 \cdot 10^{-2}$ Torr nyomásig vákuumozva 3–4 óra időtartamban. Regeneráláskor a vákuumköpenyt eltávolítjuk, és a nyomásálló edényre alulról rávezetjük a 0,5 kW-os kimelegítő kályhát. A hőmérséklettartást EKC-1 típusú ejtőkengyeles hőmérsékletszabályozó biztosítja.

c) A kisnyomású szűrő (6) az adszorber (5) szűrőin átjutott mechanikus részecskék leválasztását végzi, a betétet finom szitaszövet és vatta rétegekből állítottuk össze.

Megjegyezzük, hogy a gázszárító (3) és az alacsonyhőmérsékletű adszorber (5) azonos $p_{max} = 150$ att üzemi nyomása a kompresszor nélküli, nagynyomású palackból való cseppfolyósítás [7] lehetőségét szolgálja. Ebben az esetben a kondenzátor elhagyásán túlmenően a kisnyomású szűrőt (6) nagynyomásúval (11) kell helyettesíteni, mely után a gáz közvetlenül egy igen egyszerű szerkezetű cseppfolyósító edénybe vezethető.

4. Gázharang (7).

Hasznos térfogata 1,25 m³, a gáz túlnyomása a harang felső állásában 155 mmVo. Zárófolyadék To-45 márkájú transzformátorolaj. A harangra elhelyezett munkalécek működtetik a HÜ-68 típusú robbanásbiztos mikrokapcsolókat, amelyek adott harangállásoknál a kívánt vezérlést, illetve védelmet biztosítják. A túltöltés elleni védelmet mechanikus úton, az úszóra szerelt lejtővel működtetett rugós biztonsági szeleppel (típus sz.: HÜ-107) oldottuk meg. A szelepen át távozó gázt műanyag vagy gumiballonba gyűjtjük össze.

5. Kompresszor és olajleválasztó blokk (KO, 8, 9, 10, 11, 13)

a) A fekvő elrendezésű vízhűtésű nagynyomású gázkompresszor szállítóteljesítménye 20 m³/h, végnyomása 150 ata, fokozatainak száma három, az első fokozat kettős működésű. Fordulatszám 370/perc, teljesítményszükséglet 8 kW, motorteljesítmény 12 kW. Tömszelencéje, csatlakozásai és szerelvényei gáztömörek. A fokozatok utáni biztonsági szelepek lefúvató csövei a szívócsőbe vannak bekötve.

b) A kompresszorból elhordott olaj teljes eltávolítását több készülék sorbakapcsolásával biztosítottuk. Első tag a kompresszorra szerelt durvaleválasztó (8), amely után a gáz még jelentős mennyiségű olajat tartalmaz. Irányeltérítéssel és sorozatos ütköztetéssel a következő készülékben (9) folytatódik az olajmentesítés, majd az aktív szén töltetű adszorber (10) az olajgőzöket is leválasztja. A nagynyomású szűrő (11), finom szitaszövet és vatta rétegekből összeállított betétjén fentakadnak a finomleválasztóból (10) elhordott mechanikus szemcsék. A durvatisztítóból (8, 9) lefúvatott olaj gázveszteség nélküli eltávolítását a gáztalanító (13) teszi lehetővé.

6. A tiszta hidrogén belső töltőállomása

3 db 401 űrtartalmú gázpalack töltésére — ürítésére szolgál. Maximális töltési nyomás 150 ata.

7. Vákuumszivattyú-telep

Felszerelt szivattyúk: Kétfokozatú elővákuumszivattyú (15), $V = 20 \text{ m}^3/\text{h}$,

 $p = 1,5 \cdot 10^{-2}$ Torr, a cseppfolyósító blokk vákuumköpenyéhez, típus: DEWAG 42/2.

Kétfokozatú elővákuumszivattyú (16), $V = 150 \text{ m}^3/\text{h}$, $p = 5 \cdot 10^{-3}$ Torr, a nitrogénfürdő vákuumozására, típus: B-28. Kétfokozatú elővákuumszivattyú (17), $V = 8 \text{ m}^3/\text{h}$, $p = 1,5 \cdot 10^{-2}$ Torr, a gázszárító (3) és a kondenzáto⁻⁻ (4) vákuumozására, típus: DEWAG 40/2.

Kétfokozatú elővákuumszivattyú (18), $V = 20 \text{ m}^3/\text{h}$, $p = 1,5 \cdot 10^{-2}$ Torr; a gáztisztító (5) regenerálására, a teljes berendezés légtelenítésére vagy gáztalanítására, a szállító- és tároló edények vákuumozására, típus: DEWAG 42/2.

2 db folyékony nitrogén hűtésű kifagyasztó (19).

8. Műszerfal II. (24)

A szivattyútelep mellett helyeztük el. Magában foglalja a mutatós manovákuummérőket és a négymérőhelyes átkapcsolható termokeresztes vákuummérőt, a gázszárító és gáztisztító hőmérsékletszabályozóit, a cseppfolyósító gépterem légterének hidrogén szennyezettségét mérő automatikus gázanalizátort, a szivattyúk kapcsolóinak távműködését és a gépterem erőátviteli hálózatának biztonsági túlnyomáskapcsolóját.

9. Cseppfolyósító blokk (12)

A 2. ábrán bemutatott technológiai vázlat alapján megépített cseppfolyósító blokk (9. ábra) hőcserélőinek néhány jellemző értékét a II. táblázatban foglaltuk össze.

A három-három párhuzamos nagynyomású ágból álló I-es és II-es keresztáramú hőcserélő tengelyirányban osztott, és a párhuzamos csövek megfelelő összekötésével (belső a külsőhöz, középső a középsőhöz, külső a belsőhöz) minden ágban azonos csőhosszat, azonos áramlási ellenállást és azonos hőterhelést nyerünk. A csövek közötti hézag tengelyirányban mindkét hőcserélőnél 0,3 mm, sugárirányban az I-es hőcserélőnél 0,1 mm, a II-esnél a nitrogén fürdő könnyebb vákuumozása céljából 0,15 mm. A radiális hézagok tartását bronzlemezből kivágott lemezcsíkokkal biztosítottuk. A hőcserélők burkoló köpenyei újezüst lemezből készültek. Az I-es belső hőcserélőre feltekercselt II-es hőcserélőt külső köpeny és végelzáró nélkül a 10. ábrán láthatjuk. Az ábrán a belső paláston jól kivehető az I-es hőcserélőn kereszáramban haladó expandált hidrogén beömlési helye.

A III-as hőcserélő nitrogén tartályát újezüst lemezből készítettük. A külső palást alsó szakaszán lágyforrasztással rögzített hasított vörösréz körlemez az aktív szén, a réz árnyékoló bura és a nitrogén fürdő közötti jó hővezetést biztosítja. A nitrogén tartályba felülről bevezettük a szintmagasság mérésére szolgáló Hampson-méter felső és alsó nyomásérzékelőjét. A Thl jelű termopár a tartály felületi hőmérsékletét érzékeli. Parahidrogén üzemnél az orto-para konverzió első reaktorát a folyékony nitrogén szintje alatt helyezzük el úgy, hogy a III-as hőcserélőbe a katalizátor befogadására alkalmas nagyobb átmérőjű egymenetű csőspirált iktatutik



BALLA J.

9. ábra. A cseppfolvósító blokk szerkezete. 1 - fedél; 2 - teflon tömítőgyűrű; 3 - vákuumköpeny: 4 - vákuummérő cső: 5 – rugalmas körlemez: 6 – aktív szén: 7 - fojtószelep: 8 - Hampsonméter alsó nyomásérzékelő cső: 9 - expandált hidrogén gáz kivezető cső: 10 — redukált nitrogén gáz kivezető cső, a — metszet; b — felülnézet A — folyékony hidrogén kiemelés; B — foitószelep felső kivezetés; C — cseppfolyós nitrogén betöltés; D - nitrogén tartály biztonsági szelep és vákuummérő csatlakozás; E – nitrogén szintjelző alsó nyomásérzékelő csövének kivezetése; F – termoele-mek hermetikus csövének kivezetése; G – csatlakozás a nitrogén vákuumszivattyúhoz; H – expandált hidro-gén kivezetése; I – komprimált hidrogén bevezetés az I. hőcserélőbe; K — komprimált hidrogén bevezetés a II. hőcserélőbe; L — hidrogén szintjelző felső és biztonsági szelep kivezetés: M - hidrogén szintielző alsó kivezetés: N -- csatlakozás a diffúziós szivattyúhoz I -- az expandált hidrogén hőcserélője; II — hőcserélő a redu-kált nyomású nitrogén ágban; III — hőcserélő a redukált nyomású folyékony nitrogénben; IV – alaphő-cserélő a fojtás utáni hidrogénágban Hőmérsékletek: rogén hőmérséklete a IV-es hőcserélő előtt; Th3 – az expandált hidrogén hőmérséklete a IV-es hőcserélő elhagyása után; Th4 -- a komprimált hidrogén hőmérséklete a IV-es hőcserélő után







10. ábra. A "melegzónai" hőcserélők szerkezete

be, és lágyforrasztással jó hőkontaktusba hozzuk a nitrogén tartály külső hengerpalástjával.

A IV-es hőcserélő keresztáramú, a két párhuzamos, nagynyomású ág körül radiális irányban 0,1 mm, tengelyirányban 0,3 mm hézagot állítunk be. A hengerpalástok és a végelzáró gyűrűk anyaga újezüst, az alsó végelzárón 3 mm átmérőjű furatokon át áramlik be az expandált hidrogén. A hőcserélőt 3 db 6×1 mm keresztmetszetű rozsdamentes acél lemezcsíkkal rögzítettük a nitrogén tartályhoz. A hőcserélő komprimált hidrogén ágának hőmérsékletét belépéskor Th2, kilépéskor Th4, — a hőcserélőből kiáramló expandált hidrogén hőmérsékletét pedig Th3 termopárral mérjük. A jelzett helyek hőmérséklete alapján ellenőrizzük a II-es és IV-es hőcserélők működését.

Az alaphőcserélőt elhagyó komprimált hidrogén \emptyset 3×0,5 mm méretű csőben (anyaga CuNi 70/30) áramlik az expanziós szelep felé. A folyékony hidrogénbe merülő egymenetű spirálon áthaladt gáz állandó hőmérséklettel ér az expanziós szelephez, s így a cseppfolyósítás kezdeti szakaszának nyomásingadozásait mérsékli a készülék folyadéktermelésének csökkentése nélkül.

A Joule—Thomson fojtószelep házának anyaga újezüst, a szeleptű, a szelepszár és a tartócső rozsdamentes acél. A mozgató menet és a tömítés felül, szobahőmérsékletű részen van elhelyezve. A nagynyomású hidrogén a ház alsó nyúlványán ömlik be, és a szelepházba oldalról beforrasztott 3 db, lefelé néző csőcsonkon keresztül áramlik ki a fojtás utáni folyadék-gőz keverék. Parahidrogén előállításánál a szelepház alsó menetes szakaszára lehet csatlakoztatni a konverzió második fokozatát képező reaktort.

A folyékony hidrogén összegyűjtésére és a hőcserélő csoport hőszigetelésére folyamatosan vákuumozott rozsdamentes acél vákuumköpenyt használunk. A köpeny

BALLA J.

lőcserélő ile	Csőelrendezés és méret	A cső anyaga	Komp. H ₂ hőát. tény. [kcal/m ²	Expan- dált H ₂ hőát. tény. ^{α₂} [kcal/m ³	Red. nyom. N ₂ gáz h. tény. α'_3 [kcal/m ²	Red. nyom. foly. N ₂ h. t. α''_{3} [kcal/m ²	Hőátbo- csátási tény.* k [kcal/m ³	Szükséges felület	Tényleges felület
Щ.щ	[mm] ·	1 States Con	htokj	htok	hlok	hfok]	htok	F[m ²]	$F_t[m^2]$
I.	3 párhuzamos csőspirál Ø 3×0,5	CuNi 70/30	2260	6080			1650	3,8 · 10 ⁻²	0,2
Ш.	3 párhuzamos csőspirál Ø 3×0,5	CuNi 70/30	650	-	90	_	80	0,21 ·	0,29
III.	1 csőspirál ø 5×0,75	Cu	2300			2000	1070	1,6.10-2	3.10-2
IV.	2 párhuzamos csőspirál Ø 3×0,5	CuNi 70/30	4400	730	-		625	3,7.10-2	8,8.10-*

II. TÁBLÁZAT

A hőcserélők jellemző értékei

* meghatározásánál elhanyagoltuk a csőfal hővezetési ellenállását

alsó szakaszán a 300 °K és 22 °K hőmérsékletű falak között a sugárzás útján történő hőátvitel csökkentése céljából tükörfényesre polírozott réz árnyékoló burát helyeztünk el. A bura hőmérséklete közel azonos a nitrogén fürdő hőmérsékletével. A hideg árnyékoló hengeren levő aktív szén vákuumzavarok esetén a statikussá tett vákuum-



11. ábra. A termoelemek kapcsolási vázlata

köpenyben elősegíti a kívánt vákuum fenntartását. A vákuumköpenyen vezettük be a cseppfolyós hidrogén szintjelzőjének alsó nyomásvevő csövét. A termokeresztes és ionizációs vákuummérő csöveket két csonkon gumitömítéssel csatlakoztatjuk. A köpeny felső szobahőmérsékletű karimáján tömítettük az expandált hidrogén nyomása alatt levő szerkezeti elemeket.

A cseppfolyósító blokk sárgarézből készített fedelén forrasztással hermetikusan rögzítettük a teljes hőcserélő csoportot, a folyékony hidrogén és nitrogén vákuum köpenyű ürítő, illetve töltő csöveit, a termopárok kivezetéseit, a nitrogén vákuumozó csonkot, az expanziós szelepet, a hidrogén be- és kivezetéseit, továbbá az ellenőrző műszerek csőcsatlakozásait. A blokk szerkezete a vákuumköpeny eltávolítása után lehetőséget ad a felsorolt részek ellenőrzésére és javítására.

A hőcserélőkre helyezett 4 db réz-konstantán termopár referencia pontja a cseppfolyósítón kívül olyadó jégben van. A termoelemek elyi kapcsolását lásd a 11. ábrán.

A cseppfolyósító blokk működésének ellenőrzéséhez szükséges műszereket (nyomás- és vákuummérők, hőmérők, szintjelzők), valamint a kézi működtetés szelepeit beépítettük a blokk kezelőpultjába (26).

10. Elektromos berendezések

A megismert részegységek, illetve a teljes berendezés biztonságos működtetése szempontjából döntő jelentősége van a robbanásbiztos elektromos készülékeknek és a gondos szerelésnek. Az elektromos berendezések blokk-vázlatát a 12. ábrán mutatjuk be, amelyen a legfontosabb tételek mellett az azonosítás megkönnyítésére zárójelben a 3. ábra megfelelő számjelzéseit is feltüntettük.



12. ábra. Az elektromos berendezések blokk-vázlata. 1 — főkapcsoló; 2 — hidrogénkompresszor elektromos készülékei; 2/a — víznyomás kapcsoló; 3 — a gáztisztító fűtés; 4 — gázszárító fűtés; 5 — diffúziós szivattyú fűtés; 5/a — víznyomás kapcsoló; 6 — egyfázisú áramkör MSZ3-hoz; 7 — nitrogén vákuumszivattyú meghajtó motor; 7/a — víznyomás kapcsoló; 8—9—10 — elővá-kuumszivattyú meghajtó motor; 11 — elszívó ventillátor meghajtó motor; 12 — gázharang automatika; 12/a — gázharang elektromos berendezései; 12/b — gáztöltőrendszer; 13 — jelzőlámpák; 14 — vezérlés a cseppfolyósító gépteremben; 15 — vezérlés a szivattyúallomástól; 16 — segédáramkör; 17 — vészvilágítás és akkutöltő; 18 — feszültségstabilizátor; 19 — vákuummérő; 20 — hidrogénanalizátor; 21 — akkumulátorok; 22—23 — hőmérsékletszabályozó; 24 — vészlámpa a szivattyú állomásnál; 25 — vészlámpa a cseppfolyósító gépteremben; 26 — jelzőlámpa; 27 — vészkürt; 28 — jelzőlámpa; 29 — vészkürt; 30 — a hidrogéncseppfolyósító erőátviteli hálózatának jelzőlámpája

8 Fizikai Folyóirat XVI/3

BALLA J.

Teljesítmény és üzemeltetési tapasztalatok

Normál hidrogén üzemben a folyékony nitrogén előhűtés megkezdésétől a hidrogén cseppfolyósításának kezdetéig 40–45 perc ún. felfutási időre van szükség. A hidrogén cseppfolyósításának első perceiben az expandált ág nyomása érthetően ingadozik, a fojtószelep kézi szabályozasával azonban a megengedett értékhatár alatt ($p_{0 \text{ max}} = 1,7-1,8$ ata) lehet tartani.

Állandósult üzemben a teljesítmény 5,81 folyékony hidrogén óránként. A felhasznált cseppfolyós nitrogén mennyisége a cseppfolyósítóban 5,67 l/h, a tisztítóban 1,5 l/h. Egy liter folyékony hidrogénre vonatkozó összes nitrogén felhasználás 1,241. A fajlagos energiafelha ználás, tehát a kompresszor és a nitrogén vákuumszivattyú által felvett elektromos energia, továbbá a felhasznált folyékony nitrogént terhelő energia (ez utóbbi a levegőfeldolgozó iparban termelt nitrogénre átlagosan 2,976 kWh/kg) összege: 4,7 kWh/l folyékony hidrogén.



13. ábra. A cseppfolyósító blokk működését jellemző hőmérsékletek értékei. Th1, Th2, Th3, Th4 — mint a 9. ábrán. I — folyékony nitrogén betöltése a cseppfolyósító blokkba; II — első folyékony nitrogén utántöltés; III — a hidrogén cseppfolyósodásának kezdete; IV — folyékony hidrogén átemelés Dewar-edénybe; V — további folyékony nitrogén utántöltés

A cseppfolyósodás kezdeti percei után a berendezés működése igen stabil, beavatkozást alig igényel. A 13. ábrán a normál hidrogén üzemet jellemző hőmérsékleti görbéket ábrázoltuk. A görbék menetéből megállapíthatjuk, hogy a kívánt előhűtési hőmérséklet folyékony nitrogén utántöltés alatt is fenntartható. Állandósult üzemben Thl, Th 2 és Th 3 értékei között mérhető eltérést nem tapasztaltunk.

A folyékony hidrogén áttöltésénél (101 űrtartalmú előhűtött fém Dewar-edénybe) 12–15%-os veszteség adódott, 21 űrtartalmú előhűtött üvegedénybe való áttöltéskor a veszteség 7–8%.

A berendezés próbaüzemeltetése kezdetén történt néhány dugulástól eltekintve üzemzavar nem fordult elő.

B) Para módosulatban dús folyékony hidrogén előállítása

A hidrogénmolekula két ismert alakban, az orto- és para-alakban létezik. A két módosulat közötti különbséget a hidrogén atommagok spinjeinek egymáshoz viszonyított beállásában találjuk, amikor azok molekulákat alkotnak. A molekulát alkotó két hidrogén atom-mag spinje négyféle módon állhat be és kimutatható [2], hogy az orto-állapotnak a para-állapottal szemben háromszoros megvalósulási lehetősége van. Mivel a magspinek mágneses nyomatéka és kölcsönhatása igen kicsi, a spinváltozás spontán nem történik meg, ezért a hidrogén két módosulata két külön gázként viselkedik. Alacsony hőmérsékleten megnő a magspinek különböző beállásából adódó kölcsönhatás, és az orto-módosulat átalakul az alacsony hőmérsékleten stabilabb para-módosulatba.

A különböző spincsatolásnak a rotációs termek átalakulására való hatását vizsgálva azt találjuk, hogy a spincsatolás para-alakja csak a hidrogén páros számú rotációs energiaszintjein, az orto-alak pedig csak a páratlan rotációs energiaszinteken fordul elő. Az orto- és para-módosulat egyensúlyi koncentrációját a hőmérséklet függvényében a 14. ábra szemlélteti.



14. ábra. A hidrogén orto-para módosulatának egyensúlyi koncentrációja a hőmérséklet függvényében

Szobahőmérsékleten egyensúlyi állapotban a hidrogén 75% orto és 25% paramódosulatban van jelen. A cseppfolyós nitrogén forráspontján (77,4 °K) 50-50% a koncentráció megoszlása, a folyékony hidrogén forráspontján (20,3 °K) 0,3% orto és 99,7% para az egyensúlyi koncentráció. Ha a szobahőmérsékletnek megfelelő egyensúlyi koncentrációval rendelkező hidrogént folyadékállapotban a 20,3 °K hőmérséklethez tartozó egyensúlyi koncentrációra konvertáljuk, molekuláinak 75%-a vesz részt az átalakításban. Az átmenet reakcióegyenlete [8]

$$p - H_2 + 338,64 \text{ kcal/mol} \neq 0 - H_2.$$

A hidrogén párolgáshője 215,9 kcal/mol, a konverziós hő és a párolgáshő hányadosa

8.

1,57; ez azt jelenti, hogy a folyékony állapotban átalakult hidrogén minden grammja 1,57 g folyadékot párologtat el.

A leírt folyamat idézi elő a normál összetételű (75% o-H₂ és 25% p-H₂) cseppfolyós hidrogén intenzív párolgását a jó hőszigetelést biztosító vákuumköpenyes tárolóedényekben. A normál összetételű folyékony hidrogén 101 űrtartalmú szabványos Dewar-edényből való elpárolgását mérve [9] azt tapasztalták, hogy 24 órás tárolás alatt az eredeti mennyiség 20%-a, 4 nap alatt 42%-a, 7 nap alatt pedig 50%-a párolgott el, szemben a hőszivárgások alapján várható kb. 0,5%/24 óra értékkel. Ha ugyanezt a tartályt 92%-para-koncentrációjú cseppfolyós hidrogénnel töltik fel, 4 nap után az eredeti mennyiségnek csupán 1,8%-a párolog el, és a párolgási félidő minimálisan 100 nap. Ebből következik, hogy hosszabb időtartamú tárolás esetén (pl. folyékony hidrogén hűtésű beépített targetek, buborékkamrák, biológiai minták stb.) cseppfolyós parahidrogént célszerű alkalmazni.

Ennek érdekében az orto-para konverziót a cseppfolyósítási ciklusban, magában a cseppfolyósító berendezésben kell létrehoznunk oly módon, hogy az átalakulást egy vagy két fokozatban katalizáljuk. Megépített készülékünkben a reakció két lépésben — a III-as hőcserélővel egy egységet képező első reaktorban gáz fázisban, illetve az expanziós szelepre erősíthető második reaktorban folyadék fázisban történhet.

A folyékony hidrogén tervezett para-koncentrációja 90%, a reaktorok hőmérséklete 64 °K, illetve 22 °K. A folyékony nitrogénben mutatkozó többlet fogyasztást, a para módosulatban dús folyadék várható mennyiségét, a katalizátor anyagát és a reaktorok térfogatát a 14. ábrából vett egyensúlyi koncentrációk alapján határozzuk meg. A számolást a cseppfolyósító állandósult üzemére vonatkoztatva a normál hidrogén üzemben mért adatok felhasználásával végezzük azzal a feltételezéssel, hogy a folyadékból elpárolgó katalizált hidrogén molekulák a berendezés magasabb hőmérsékletű ferro- vagy paramágneses részeit — amelyek mágneses tere a magspineket megfordíthatja — az igen rövid tartózkodási idő következtében paraállapotban hagyják el. E feltételezés helyességét kísérleti tapasztalatok igazolják: gáz fázisban katalizátor nélkül gyakorlatilag nincs átalakulás, a cseppfolyósító berendezés szerkezeti részei pedig mint katalizátorok lassú átalakulást eredményeznek. A konverzióban tehát csak a cseppfolyósított gáz pótlására bevezetett normál összetételű hidrogén gáz orto-állapotú molekulái vesznek részt.

Az orto-para átalakulás hőtani vizsgálata lehetőséget ad a folyékony nitrogén fogyasztásban és a folyékony hidrogén termelésben mutatkozó különbségek meghatározására.

1. A folyékony nitrogén felhasználás növekedése

Kiindulási adatok:

a III-as hőcserélő előtti koncentráció 75% o-H2 és 25% p-H2;

a $T = 64 \,^{\circ}\text{K}$ hőmérsékletű 'reaktort elhagyó gáz egyensúlyi koncentrációja 40% $o-\text{H}_2$ és 60% $p-\text{H}_2$;

a hidrogén mólsúlya 2,016 kg/mól*;

a keringtetett gáz mennyisége, $G_{H_s} = 1.8 \text{ kg/h}$;

* (mól=kilómól)

a keringtetett mólok száma: n = 0,892 mól/h; a tényleges fajlagos folyadéktermelés, $\varepsilon_t = 0,228 \frac{\text{kg folyékony H}_2}{\text{kg H}_2 \text{ gáz}}$;

a várható fajlagos p-folyadéktermelés [13], $\varepsilon_p = 0.16 \frac{\text{kg folyékony H}_2}{\text{kg H}_2 \text{gáz}};$

az átalakulási hő 64 °K hőmérsékleten 336.65 kcal/mól [8]:

a cseppfolyós nitrogén párolgáshője, $r_{N_2} = 59,6 \text{ kcal/N}_{\text{m}^3} = 47,6 \text{ kcal/kg folyé-kony N}_{0}$.

Az első reaktorban konvertált gáz mennyisége

$$n_{K_1} = 0.35 \cdot n \cdot \varepsilon_p = 5.0 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{h}}.$$

A reaktorban felszabaduló hő

$$q_{K1} = n_{K1} 336,65 = 16,8 \text{ kcal/h.}$$

A nitrogénfogyasztás növekedése

$$G_{N_2(K1)} = \frac{q_{K1}}{r_{N_2}} = 0,28 \, \frac{\text{kg}}{\text{h}},$$

ami a normál üzemben tapasztalt fogyasztáshoz viszonyítva kb. 6%-os emelkedést jelent. Ez a kismértékű növekedés az adott szivattyúteljesítmény (150 m³/h) mellett nem okoz problémát a fürdő 0,15 ata nyomásig történő vákuumozásánál.

2. A 90% para-koncentrációjú folyékony hidrogén mennyiségének meghatározása

Kiindulási adatok:

a $T = 22 \,^{\circ}$ K hőmérsékletű reaktor előtti egyensúlyi koncentráció 40% o-H₂ és 60% p-H₂;

a reaktor utáni koncentráció 10% o-H2 és 90% p-H2;

a para-módosulatban dús folyékony hidrogén párolgáshője 22 °K-nál [10],

$$r_{p-H_2} = 209,94 \frac{\text{cal}}{\text{g mól}} = 7,4 \frac{\text{K cal}}{l \text{ foly} \cdot p - \text{H}_2}$$

értékkel vehető számításba;

a ténylegesen termelt normál összetételű cseppfolyós hidrogén mennyisége, $V_{H_{8f}} = 5,8 \frac{1}{h}$.

A második reaktorban konvertált gáz mennyisége

$$n_{K_2} = 0, 3 \cdot n \cdot \varepsilon_n = 4, 28 \cdot 10^{-2} \text{ mol/h.}$$

A reaktorban felszabaduló hő

$$q_{K_2} = n_{K_2}$$
 338,64 = 14,5 kcal/h.

Az elpárolgó folyékony hidrogén mennyisége

$$V_{\rm H_2(K2)} = \frac{q_{\rm K2}}{r_{p-\rm H_2}} = 1,96\,\rm{l/h}.$$

Az óránként nyerhető 90%-os koncentrációjú folyékony parahidrogén mennyisége tehát 3,841. A folyadéktermelés elméleti csökkenése para-üzemben kb. 34%.

Megjegyezzük, hogy a tényeges csökkenés gyakorlati tapasztalatok alapján [13] az elméleti értéknél kisebbre várható.

3. A katalizátor anyagának megválasztásánál

a reakciót jellemző sebességállandó nagyságát és a katalizátor könnyű aktiválási lehetőségét vettük elsősorban figyelembe. Ennek alapján Fe(OH), katalizátor alkalmazását irán ozunk elő, amelynek sebességállandója az adott reaktorhőmérsékleteknél K_{64 °K} = 1,0 – 2,3 · 10⁻³ illetve K_{22 °K} = 0,9 – 2,1 · 10⁻³ gmól/cm³ s értékek között változik. Regenerálását kiszerelés nélkül, a reaktor csövek +130 °C-ra történő hevítésével és egyidejű vákuumozásával lehet elvégezni. Az aktiválás szükséges időtartama 24 óra, befejezése után a katalizátort szobahőmérsékleten hidrogén gázzal kell feltölteni [11].

4. A katalizátorok térfogatát

a reakciót leíró differenciálegyenlet integráljának parahidrogén teljesítményre vonatkozó alakjából határozzuk meg.

A katalizálás kinetikájának vizsgálatánál [2] feltételezzük, hogy a reakció sebességállandója nem függvénye a hőmérsékletnek. A dr idő alatt konvertált mólok . száma

$$dN_p = \alpha K (N - N_p) d\tau, \tag{1}$$

ahol: $K\left[\frac{g m \delta l}{cm^3 s}\right]$ — a reakció sebességállandója; N – a katalizátoron átáramló összes mólok száma; N_p — a para módusulat móljainak száma; ά

lemzi pl.
$$\alpha = \frac{\beta V_K}{V}$$
 alakban;

 V_k [cm³] — a katalizátor térfogata; $V[m^3]$ — a katalizátoron átáramló teljes hidrogén mennyiség; β — arányossági tényező. B

A differenciálegyenlet integrálja $\tau = 0$, τ határok között

$$[\ln (N - N_p)]_{N_{p,0}}^{N_{p,\tau}} = [-\beta V_K / V K \tau]_0^{\tau}, \qquad (2)$$

vagy

$$\frac{N - N_{p,\tau}}{N - N_{p,0}} = e^{-\beta V_K / V K \tau}.$$
(3)

Folyamatos katalízisnél időegységre vonatkoztatva (1 index) és a (3) egyenlet bal oldalán N₁-gyel osztva az

$$\frac{1 - N_{p,1}/N_1}{1 - N_{p,01}/N_1} = e^{-\beta V_k/VK}$$
(4)

alakot nveriük, amelvben:

 N_1 — a katalizátoron egységnyi idő alatt átáramló összes mólok száma; $N_{p,1}$ — parahidrogén mól-szám $\tau = 1$ időpillanatban; $N_{p,01}$ — parahidrogén mól-szám $\tau = 0$ időpillanatban.

Ha a katalízis a hidrogén normál forráspontjához közeli hőmérsékleteken történik — ahol a parahidrogén egyensúlyi koncentrációja nagyobb, mint 99% —, a (4) egyenletbe az $N_{p,1}/N_1$ és $N_{p,01}/N_1$ mólszám-viszonyok helyett közelítésként behozhatjuk a C/C_p és C_0/C_p koncentráció-viszonyszámokat. Ezzel

$$\frac{V}{V_{K}} = \frac{\beta K}{\ln \frac{1 - C_{0}/C_{p}}{1 - C/C_{n}}}$$
(5)

kifejezéshez jutunk, ahol:

 C_0 [%] — parahidrogén koncentráció a katalizátor előtt;

 C_{p} [%] — a parahidrogén egyensúlyi koncentrációja a katalízis hőmérsékletén;

C [%] — tényleges parahidrogén koncentráció a katalizátor után.

Katalizátorok aktivitásának kísérleti vizsgálatánál [12] nyert eredmények alapján a katalizátor aktivitását jellemző sebességállandót

$$K = \frac{n}{V_k} \ln \frac{1 - C_0/C_p}{1 - C/C_p} \left[\frac{\text{g mol}}{\text{cm}^3 \,\text{s}} \right]$$
(6)

egyenlettel lehet kifejezni, melyben

 $n\left[\frac{g \text{ mól}}{s}\right]$ — az egységnyi idő alatt nyert parahidrogén mennyisége.

Ezzel gyakorlati számításokra alkalmas összefüggéshez jutottunk, amelyből az ismeretlen β arányossági tényezőt kiküszöböltűk. Ha a reakció a hidrogén normál forráspontjától távol eső hőmérsékleteken (pl. a folyékony nitrogén hőmérsékletén) folyik le, a koncentráció-viszonyszámok helyett természetesen a megfelelő mólviszonyszámokat kell a (6) egyenletbe helvettesíteni.

A (6) összefüggést felhasználva a számszerű értékek

 $(n_{K1} = 1,39 \cdot 10^{-2} \text{ g mol/s}, K \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ g mol/cm}^3 \text{ s}, N_1 = 0,248 \text{ g mol/s},$ $N_{p1} = 0,148 \text{ g mol/s}, N_{p01} = 0,062 \text{ g mol/s})$

behelvettesítése után az első reaktor térfogatára $V_{k1} = 6.7 \text{ cm}^3$ értéket kapunk. Mint már említettük, az első reaktort a III-as hőcserélőbe iktatott nagyobb átmérőjű egymenetes csőspirál képezheti, amelyben finom fém szitaszövettel határolva kb. 25 cm³ vashidroxidot lehet elhelyezni. A katalizátor terhelése kb. 115 g hidrogén/ cm² h.

BALLA J.

A második reaktor térfogatának közelítő értéke a parahidrogén teljesítményre vonatkozó, gyakorlati számításokra alkalmas

$$V_{p-H_2} = \frac{44,72 \cdot V_K K}{\lg \left(1 - \frac{C_0}{C_p} / 1 - \frac{C}{C_p}\right)} \left[\frac{1}{h}\right]$$
(7)

egyenletből [12] az értékek



15. ábra. A reaktorok szerkezetének és elhelyezésének elvi vázlata. a – a 64 °K hömérsékletű reaktor vázlata; 1 – folyékony nitrogén tartály; 2 – nitrogénbe merülő höcserelő; 3 – a fűtőközeg csatornája; 4 – rugalmas körlemez; 5 – reaktor ház; 6 – Fe(OH)_a katalizátor; 1 – komprimált hidrogén; II – folyékony nitrogén; III – folyékony fűtőközeg a katalizátor regenerálására b – a 22 °K hömérsékletű reaktor vázlata; 1 – a fojtószelep háza; 2 – szeleptű; 3 – felső összekötő cső; 4 – csőkapcsoló; 5 – alsó összekötő cső; 6 – Fe(OH)_a katalizátor; 7–8 – finom fém szitaszövet szűrő; 9 – csőspirál a fűtőközeg részére; 10 – reaktor ház;

I — komprimált hidrogén gáz; II — fojtás utáni folyadék-gőz elegy; III — para módosulatban dús gőz kiáramlása a reaktorból; IV — para módosulatban dús folyadék kiömlése a reaktorból; V folyékony fűtöközeg beömlése; VI — fűtőközeg kiáramlása

 $(V_{p-H_2} = 3,84 \text{ l/h}, K \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ g mól/cm}^3 \text{ s}, C_0 = 60\%, C_p = 98,5\%, C = 90\%)$ helyettesítésével: $V_{k2} = 55 \text{ cm}^3$. A reaktor hengeres alakú, átmérője az optimális katalizátor terhelésre vonatkozó kísérleti eredmények [12], [13] figyelembe vételével d=4,8 cm, így terhelése kb. 120 g hidrogén óránként a reaktorfelület 1 cm² nagyságú elemén. A betölthető katalizátor mennyisége kb. 110 cm³. A szelepházból kivezető 3 db újezüst cső meghajlított végződéseit a reaktor alsó terébe forrasztjuk, ahonnan a folyadék-gőz elegy felfelé áramolva áthalad a katalizátoron. A katalizátor feletti furatokon keresztül a gőz a IV-es alaphőcserélőbe áramlik, a két henger közötti résen lecsurgó folyadék pedig az alsó lyukakon át kifolyik a cseppfolyósító blokk hidrogén tartályába. A reaktorok vázlatát a 15. ábrán mutatjuk be.

C) Neon cseppfolyósítása

A folyadékállapotú neon-hűtőközeget kedvező fizikai és kémiai tulajdonságai [14] miatt az utóbbi években növekvő mennyiségben alkalmazzák. Hármasponti hőmérséklete 24,57 °K, normál forráspontja 27,2 °K; folyadékkriosztátban tehát e hőmérséklethatárok között különösebb nehézség nélkül tetszés szerinti hőmérsékletet előállíthatunk. Nyomáskriosztátban a folyadék alkalmazhatósága kb. 43 °K hőmérsékletig, a kritikus pont ($p_{KR} = 26,86$ atm, $T_{KR} = -44,74$ °K [15]) közelségéig terjed. Hármaspont alatti tartományban a szilárd neon még elfogadható hővezetési tényezője következtében T = 16 °K hőmérsékletig (p = 1,2 Torr) alkalmazható.

Hidrogénnel összehasonlítva a következő előnyöket tapasztaljuk: Azonos előhűtési hőmérséklet (T_{1F}) mellett neonnál nagyobb a fajlagos folyadéktermelés,

$\varepsilon \left[\frac{\text{kg cseppfolyós gáz}}{\text{kg bevezetett gáz}} \right].$

Azonos előhűtési hőmérsékletet feltételezve azonos mennyiségű bevezetett gázból nyert folyadék normál párolgási hőmérsékleten történő elpárologtatásakor neon esetében lényegesen nagyobb az ún. összehasonlító hűtőteljesítmény,

$$e^* \begin{bmatrix} k \operatorname{cal}_{T_s} \\ kg \text{ bevezetett } gaz \end{bmatrix}$$

A neon párolgáshője, s ezzel volumetrikus hűtőteljesítménye q_V k cal jelentősen meghaladja a hidrogénét (16. ábra).

Neon használatánál — annak magas ára miatt — a gázt vissza kell nyerni. A visszanyerést a héliumnál alkalmazott módszerrel (gáztömör gumi- vagy műanyag ballonok, csőhálózat) lehet elvégezni. Ez a művelet a hidrogénnel szemben többletmunkát jelent, amit kompenzál a hidrogén alkalmazásánál kötelező biztonsági intézkedések és robbanásbiztos készülékmegoldások elmaradása.

A laboratóriumi hidrogéncseppfolyósító berendezés a már ismertetett módon a hidrogén üzem befejezésétől számított 6 óra múlva neon cseppfolyósítására alkalmassá tehető. A hidrogénre bemutatott módszerrel kiszámoltuk és a III. táblázatban A neon körfolvamat termodinamikai jellemzői [16]

Állapot	Abszolút nyomás p[kg/cm ²]	Hőmérséklet T[°K]	Entalpia I [kcal/kg]
1	120	295	267.5
2	120	95	213.8
3	120 .	65	198
4	120	45	192,5
4'	1.3	28.2	200,6
4"	1,3	28,2	179,6
5	1,3	64	208,3
6	1,3	290	264,98
6'	1,0	295	266,2
1,	0,15	64	7
1,1'	0,15	64	44
10	0,15	290	103

III. TÁBLÁZAT

30 <u>kcal</u> 25 ³ Ne Ne Ne Ne Ne Ne Ne Ne 0 20 25 30 35 40 °К 45 HÖMĖRSĖKLET



összefoglaltuk a neon körfolvamat termodinamikai jellemzőit. A táblázat értékeivel a neon üzem várható teljesítménye:

elméleti fajlagos folyadéktermelés, $\varepsilon_{Ne} = 0,365 \frac{\text{kg foly. Ne}}{\text{kg Ne gáz}}$

elméleti folyadéktermelés $G'_{Ne} = 6,46 \text{ kg/h},$

térfogata $V'_{Nef} = 5,48$ 1/h.

A berendezés egységeinél végzett ellenőrző számítások alapján megállapítottuk, hogy a hidrogéncseppfolvósító részegységei - a cseppfolyósító blokk hőcserélőit is beleértve — változtatás nélkül alkalmasak neon cseppfolvósítására.

Köszönetnvilvánítás

Köszönetemet fejezem ki dr. Horváth Mártonnak értékes tanácsajért és a neon ciklus paramétereinek ellenőrzéséért, valamint Gábor József és Pintér Attila technikusoknak a berendezés építésében kifejtett gondos munkájukért.

IRODALOM

- 1. Balla J., Fizikai Szemle. 14, 8, 1964.
- 2. Horváth M.: A vegyipari hidegtechnológia alapjai, Budapest, 1963.
- 3. H. W. Wooley, R. B. Scott, F. G. Brickwedde, Research Paper RP 1939, Vol. 41., U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1948.
- 4. D. B. Chelton, D. B. Mann: Cryogenic Data Book, 64, Boulder, Colorado, 1956.
- 5. B. Schaub, J. P. Nolin, Le Vide, No 118, 1965.
- 6. M. P. Malkov, I. B. Danilov, A. G. Zeldovics, A. B. Fradkov: Szpravocsnyik po Fiziko-Tvehnicseszkim Asznovam Glubokovo Ohlaszdénvija, Moszkva, 1963.
- 7. F. E. Simon, Physikalische Zeitung, 34, 1933.
- 8. R. B. Scott: Cryogenic Engineering, Princeton, 1959.
- 9. A. B. Fradkov, Pribori i Tyehnika Ekszperimenta, No. 4., 108, 1958.

- J. C. Mullins, W. T. Ziegler, B. S. Kirk, Advances in Cryogenic Engineering, 8, 116, 1962.
 R. A. Bujanov, A. G. Zeldovics, J. K. Pilipenko, Himicseszkaja Promislennoszty, 2, 1961.
 R. A. Bujanov, A. G. Zeldovics, J. K. Pilipenko, Pribori i Tyehnika Ekszperimenta, No. 8, 188, 1961.
- 13. F. Schmeissner, W. Wiedeman, Kältetechnik 14, 9, 1962.
- L. Bewilogna, Kältetechnik 17, 6, 1965.
 V. J. Johnson: Properties of Materials at low Temperature, A. Compedium 5.003, New York 1961.
- 16. R. D. McCarty, R. B. Stewart, Advances in Cryogenic Energineering, 9, 161, 1964.

AZ UO2-H2O RENDSZER VIZSGÁLATA MMR MÓDSZERREL

Irta: Grüner György, Tompa Kálmán, Tóth Ferenc és Pokó Zoltán

Összefoglalás

AzUO₃-H₂O rendszer proton mágneses rezonancia spektrumát vizsgáltuk szobahőmérsékletén és 77 K^O-on. Az MMR spektrum alapján az UO₃.2H₂O képlettel leirható α - és β -módosulat H₂O és -OH csoportokat, az UO₃-2H₂O-ból termikus megbontással előállított UO₃.0,66 H₂O összetételü minta pedig csak -OH csoportokat tartalmaz. Az -OH csoportok mozgásállapota a vizsgált hőmérséklettartományban nem változik - feltehetően sem diffuziós, sem rotációs mozgást nem végeznek, szemben a H₂O molekulákkal, amelyek mozgása erősen hőmérsékletfüggő.

1. Bevezetés

Az UO_3-H_2O rendszeren végzett fizikai és kémiai vizsgálatok alapján több, a rendszer szerkezetére, a hidroxil csoportok és vizmolekulák arányára vonatkozó, egymásnak ellentmondó feltételezés alakult ki. Az irodalmi eredmények összefoglalása, és a rendszerek feltételezett szerkezeti képlete [1] ben található. A közelmultban végzett differenciál-termogravimetriás /DTG/ és infravörös mérések szerint [1] az $UO_3.2H_2O$ termikus bomlása három lépcsőben történik, és ez nem monomer, hanem trimer vegyület, vagy annak egész számu többszöröse. A szerkezetben kétfajta módon kötött viz és hidroxil csoport van jelen.

A széles jelű /broad-line/ proton mágneses rezonancia vizsgálatok alapján felvilágosítást nyerhetűnk a hidrogén atomok mikrokörnyezetéről. Vizsgálátaink célja a H₂O, ill. -OH csoportokhoz tartozó hidrogén atomok relativ számának a meghatározása a kiinduló és a termikus kezeléssel előállított anyagokon. A feladat első része A.L. Porte, H.S. Gutowsky és J.E. Boggs [3] célkitűzéseivel azonos, és az általuk végzett egyes mérések ellenőrzése a felmerült ujabb értelmezés tűkrében, a második rész a termikusan kezelt anyagminták vizsgálata, ezen anyagok megismerésén tulmenőleg a kiinduló anyagra vonatkozó feltételezések megerősítésére szolgál.
2. Elméleti áttekintés

A mag mágneses rezonancia /továbbiakban MMR/ spektrum a rezonáns mag környezetében elhelyezkedő mágneses momentummal rendelkező szomszédok /jelen esetben ¹H magok/ elhelyezkedésétől függ. A H₂O és H ... OH rendszerekre jellemző, hogy az ¹H magok párokban rendeződnek, a páron belüli H - H távolság jóval kisebb, mint a párok közötti távolság. Az ilven, un. "kétspinrendszerek" esetén az MMR spektrum alakját főleg a két szomszéd elhelyezkedése, azok egymástól való távolsága határozza meg, és a távolabbi ¹H magok járuléka csak kis korrekciót ad. A szomszéd hatására a rezonáns at mag az alkalmazott külső mágneses téren kivül egy $H_{lok} = \frac{3}{2} \mu \Gamma^{-3} (3\cos^2\theta - 1)$ nagyságu teret érez [2], ahol μ a szomszéd atommag mágneses momentuma, Γ a szomszédok közötti távelság, θ pedig az alkalmazott H, mágneses tér és a két szomszédot összekötő vektor által bezárt szög. A +, ill. - előjel - amely a spektrum két vonalra való felhasadását eredményezi - a szomszéd atommag mágneses momentumának a külső mágneses térrel való párhuzamos, ill. antiparallel beállását jelzi. Porminták esetén az összes lehetséges heta szögre átlagolni kell, és az átlagolás az 1. ábrán szaggatott vonallal jelzett alakhoz vezet. A távolabbi szomszédok hatására a spektrum kiszélesedik, és az 1. ábrán kihuzott vonallal jelölt alakot kapjuk. Ugyanott tüntettük fel a kisérletileg detektálható első deriváltat H.O és H ... OH rendszerek esetén, ahol a párok közötti távolság ~ 1,6 Å, 111. ~ 2,6 Å */ . Feltételezve, hogy a távolabbi szomszédok hatása az egyes vonalak Gauss-görbe jellegü kiszélesedéséhez vezet, a spektrum analitikus alakban is megadhat6 [2] :

$$f_{1,2}(H) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int_{I,2}^{I} \frac{g_{1,2}}{\beta_{1,2}} \int_{I} \frac{g_{1,2}(h) exp\left[-\frac{(H-h)^2}{2\beta_{1,2}^2}\right]}{h = 3\mu/r_{1,2}^3}$$
[1]

ahol g (h) a távolabbi szomszédok hatásának figyelembe vétele nélkül, pormintára átlagolt jelalak /l. ábra szaggatott görbe, β távolabbi ¹H magok elhelyezkedésére jellemző paraméter, az indexek a H₂O, ill. H ... OH rendszerre vonatkoznak. Ha a vizsgált anyagmintában H₂O és -OH csoportok is vannak jelen, ugy az MMR spektrum a két komponens spektrumából képezhető

$$F(H) = w_{1} f_{1}(H) + (1 - w_{1}) f_{2}(H)$$
 [2]

ahol w, a H_2O -ban lévő ¹H magok előfordulása. A kisérleti spektrumokat különböző w, r és /3 paraméterekre számolt jelalakkal összevetve, ezek a paraméterek rendre meghatározhatók. A kémiai szempontból legfontosabb paraméter,

^{*/} Mivel a lokális tér kifejezésében r³ faktor szerepel, a párok közötti távolság különböző volta a H₂O és H ... OH rendszerre jellemző spektrum lényeges különbségéhez vezet.



1. ábra'

 W_i , azonban meghatározható a mért spektrum teljes analizise nélkül is, egyes jól definiált jellemzőinek segitségével:

a/ Az első, [3] -ban ismertetett módszer alapja az, hogy az -OH rendszerre jellemző spektrum nem ad járulékot a H > 6,5 gauss tartományban, igy itt a rezonanciajel csak a H₂O molekulától ered. A normált dF(H)/dH görbe érzékenyen függ a r és β paraméterektől, de ha $W_{\mu} = 1$, vagyis az ¹H magok vizmolekulában vannak, ugy minden feltételezhető r és β paraméter esetén^{%/} az a

$$H = 11 \text{ gauss} dF(H)/dH = 0.0041 \pm 0.0003$$
 30

ponton megy keresztül. Igy /2/ alapján

$$W_1 = \frac{\partial F_h(H)/\partial H}{0.0041},$$
 [36]

ahol $dF_k(H)/dH$ a normált MMR spektrum kisérletileg észlelt első deriváltja. /3a/ alapján w, meghatározásának elvi hibája 7,5 %.

b/ A másik módszer alapja a mért spektrumból egy olyan paraméterekkel jellemzett H_2O rendszer spektrumának leválasztása, amelynek a H > 6,5 G tartományban a mért spektrummal egyezik meg. Az ¹H magok H_2O -ban való előfordulási aránya ekkor a szétválasztott rezonanciajelek integrális intenzitásából egyszerűen adódik, H_2O (4)

$$v_{q} = \frac{\int \mu_{\mu}' 0}{\int \pi} i$$

ahol J^{M_a0} a vizre jellemző, leválasztott spektrum, ^JM a mért spektrum integrális intenzitása. A módszer hibája a grafikusan leválasztott, feltételezett és a tényleges spektrum közötti különbségből adódik; két szélső esetet tételezve fel, a hiba mintegy 4%.

c/ További információt nyujt a rezonanciajel második momentuma, amely pormintákban, ¹H magokon detektált rezonancia esetén [4]

$$M_2 = 358 \frac{1}{N} \sum_{j,k} r_j k \qquad [gauss^2],$$
 [5]

ahol N a rezonanciában résztvevő atommagok száma, r_{jk} a j-edik és k-adik ¹H mag közötti távolság ^A egységekben mérve. Csak kristályvizet tartalmazó mintákra $M_2 \sim 28 \text{ G}^2$ [2], mig ha az anyagmintában csak H ... OH csoportok vannak jelen, $M_2 \sim 3 \text{ G}^2$ [5]. Ha a vizsgált anyag mindkét konfigurációt tartalmazza, ugy a második momentum az

*/ r, értéke csak az 1,53 $A \leq r \leq 1.65 Å$ határok között mozoghat, mig $\beta \sim \frac{3}{2} \mu / x^3$ ahol x -párok közötti távolság és a 2,2 $A \leq x \leq 2,7$ Å becslés adható .eg.

$$M_{1} = W_{1}M_{1}^{N_{1}}H_{1}^{O}(1-W_{1})M_{1}^{OH}$$
 [5]

alakban irható fel. A leválasztott H₂O molekulára jellemző rezonanciajel második momentumát is felhasználhatjuk W, meghatározására. Feltételezve, hogy $M_2^{OM} \ni G^2$,

$$W_1 = \frac{M_2 - 3}{M^{m_2} Q_2}$$
, [7]

IRI

 H_2O ahol M₂ a mért rezonanciajel, M₂ pedig a leválasztott spektrum második momentuma. A módszer hibája egyrészt az integrális intenzitás hibájából, másrészt az $M_2^{OH} = 3 \text{ G}^2$ feltételezés bizonytalanságából ered, összesen mintegy 6%.

Magasabb hőmérsékleteken a molekula vagy egyes csoportjai termikusan aktivált mozgást végeznek . Ekkor a rezonáns atommag a mozgás tipusától függő fluktuáló lokális tér átlagát érzi; amely kisebb, mint annak pillanatnyi értéke. Igy az MMR spektrum szélessége és második momentuma a mozgástipusra jellemző mértékben csökken [4] .

Az MMR spektrum integrális intenzitása a vizsgált anyagmintában lévő ¹H magok számával arányos, $J = C, nv_0$ ahol c, egy arányossági faktor, J az integrális intenzitás, n az anyagminta térfogategységében lévő ¹H magok száma, v_0 pedig a mérőtekercs által bezárt térfogat. Mivel n = NM, ahol N az egy molekulában levő ¹H magok, M pedig a molekulák száma térfogategységenként, valamint $\rho = c_0 Mm$, ahol m a molekulasuly, az egy molekulában lévő ⁱH magok száma

$$N_0 = C \frac{Jm}{pv_0}$$

ahol $c = c_1 / c_2$. Mivel c_2 , v_0 és m ismert, a c állandő pedig minden anyagr ugyanaz az érték, a mért integrális intenzitásokból /8/ segitségével az egy molekulára eső ¹H magok számának aránya határozható meg.

3. Anyagminták, kisérleti módszer, mérési eredmények

a/ Anyaqminták

ugy /6/ alapián

Az UO₃ = 2H₂O képlettel leirható ^a-módosulatu dihidrátot β - és amorf UO₃-ból, mig a β módosulatu dihidrátot γ UO₃-ból [l] állitottuk elő. A módosulatok izzitási sulyveszteségét minden esetben meghatároztuk, és felvettűk a derivatogramját, valamint infravörös szinképét. A minták összetételét az izzitásos sulyveszteség alapján állapítottuk meg₁és az összetételre vonatkozó adatokat az I. táblázat 3. oszlopában adtuk meg. Az 1. és 4. jelzésű mintákat vizmentes acetonnal mostuk, majd szobahőmérsékleten széndioxidmentes levegőáramban, valamint vákuumban száritottuk. Az anyagok az UO₃.2H₂O összetételnél több vizet tartalmaztak, ezért a többletviz eltávolítása céljából a 2., 3. és az 5. jelzésű mintákat alacsony hőmérsékleten, \langle O-50 C^O-on addig hőkezeltűk, mig a minták az adott összetételt el nem érték.

Sor_ szám	Anyagminta megnevezése	Összetétel H ₂ 0/mol	н ₂ /д ² / 77 [°] к	н ₂ /д ² / 300° к	W ₁ /3b/	W ₁ /4/	W ₁ /7/	Átlag ^W l	No/2	Megjegy- zés
1.	2.	3.	4	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11
1.	∝ U03.2H20	2,11	24,2+1	2,25+0,2	83 <u>+</u> 3	79 <u>+</u> 4	76+4	79	1,84	
2.	∝ vo ₃ .2H ₂ 0	1,99	20,2+0,3 21,8+0,4+	2,59 <u>+</u> 0,2	76 <u>+</u> 7	71 <u>+</u> 3	75 <u>+</u> 5	74	1,98	
3.	∝. UO3.2H20	2,00	20,7+0,5	2,39 <u>+</u> 0,2	76 <u>+</u> 4	74+2	76 <u>+</u> 6	75	2,26	
4.	В UO3.2H20	2,03	24,5 <u>+</u> 1	2,63+0,2	83 <u>+</u> 3	77 <u>+</u> 2	77 <u>+</u> 4	79	1,90	
5.	В UO3.2H20	2,03	22,9+0,9	3,05 <u>+</u> 0,3	82+4	78+3	73 <u>+</u> 4	78	2,02	
6.	U03.0,66H20/T/1	0,68	2,03+0,2	2,05+0;2	0	0	0	0	0,70	
7.	UO3, 66H20/T/2	0,68	2,00+0,1	2,00+0,2	0	0	0	0	0,62	

I. táblázat

⁺4,2[°] K-on végzett mérés

- 1 ° -U032H20-ból termikus megbontás után kapott termék
- 2 B-UO3.2H20-ból termikus megbontás utján kapott termék

357

A termikus megbontás utján kapott $UO_3, 0, 66 H_2 0 / + /$ jelzésű 6. és 7.sz. mintát a derivatográf mintatartójában állitottuk elő, figyelembe véve a derivatográfiás vizsgálatok eredményeit [1], a kérdéses terméket a harmadik bomláslépcsőnek megfelelő hőmérsékletig, kb. 200 C⁰-ig hevitettük.

b/ Kisérleti módszer

A méréseket a [6] és [7] -ben leirt széles jelű MMR spektrométerrel végeztűk, szobahőmérsékleten, ill. 77 K^O-on, egy esetben pedig 4,2 K^O hő-mérsékleten. Néhány mérés történt közbülső hőmérsékleteken is, az anyagmin-ták hőmérsékletét a [8] -ban leirt gázáramlásos hőmérsékletszabályozó rendszerrel változtattuk. A modulációs tér amplitudója 0,3 G \leq H_m \leq 0,84 G a vizsgált anyagok jelszélességétől függően változott. Az integrális intenzi-tást szobahőmérsékleten határoztuk meg, referenciamintaként a mérőfejben lévő "teflon" rezonanciajelét használva. Egy-egy mérés l6 spektrum felvételéből állt.

c/ Mérési eredmények

A 77 K⁰-on, ill. szobahőmérsékleten felvett spektrumok a 2. és 3. ábrán láthatók, mig az előző fejezetben tárgyalt módszerek alapján meghatározott paraméterek az anyagminták kémiai uton meghatározott jellemzőivel együtt az 1. táblázatban vannak feltüntetve. A 2. ábrán szaggatott vonallal feltüntettük a leválasziott, H_2O molekulára jellemző spektrumot is, a 3. ábrán pedig a szaggatott vonal a "mozgékony" ¹H magokra jellemző rezonanciajel leválasztását jelzi.

I. Alacsony hőmérsékleten felvett spektrumok

A különböző hőmérsékleteken végzett irodalmi [3], [5], [9] és saját mérések alapján feltételezhetjük, hogy a vizsgált rendszerekben 120 K^O alatt molekuláris mozgás nem lép fel, igy a 77 K^O-on felvett spektrumok a merev kristályrácsra jellemzők. Egy mintán /2.sz./ 4,2 K^O hőmérsékleten végzett méréskor a második momentum és a jelalak nem különbözött lényegesen a 77 K^O-on felvett spektrum második momentumától és jelalakjától.^{X/} A 2. ábrán látható spektrumok közül kettőn, a 6. és 7. sz. anyagmintán detektált rezonanciajel eltünik a középponttól H > 6,5 G távolságra, ami arra utal, hogy ezekben az anyagmintákban vizmolekulák nincsenek. A többi anyagminta spektruma lényegesen különbözik a csak kristályvizre, vagy csak -OH csoportra jellemző spektrumtól /1. ábra/, ezekben az anyagmintákban tehát vizmolekulák és -OH csoportok is vannak jelen, a rezonanciajel összetett.

^{*/} A második momentum 1,6 G²-tel kisebb 77 K⁰-on, mint 4,2 K⁰ hőmérsékleten. A különbség valószinüleg a rács hőtágulásától ered.



2. ábra



3. ábra

Hasonló következtetések vonhatók le a mért második momentum értékekből is, amelyek a H_m modulációs tértől függő korrekció elvégzése után az I. táblázat 4. oszlopában vannak feltüntetve. M₂ a 6. sz. és 7.sz. anyagminták esetén az -OH csoportra jellemző érték, mig a többi anyagmintánál az -OH csoportra és vizmolekulára jellemző értékek között mozog.

A H_2O csoportban lévő ¹H magok arányát a 2. fejezetben vázolt három módszer szerint határoztuk meg; az I. táblázat 6. oszlopában a spektrum egy jól definiált pontja, a 7. oszlopban az integrális intenzitás, a 8. oszlopban a második momentum alapján meghatározott *W*, értékek találhatók. A megadott hibák nem tartalmazzák a kiértékelési módszerek 2. fejezetben megadott hibáját. A három módszer, amely a spektrum különböző paramétereit használja fel, a hibahatáron belül minden esetben azonos *W*, értékekhez vezet.

II. Szobahőmérsékleten felvett spektrumok

A 2. és 3. ábráť összevetve látható, hogy a 6. és 7. sz. anyagminta kivételével a szobahőmérsékleten és 77 K⁰-on felvett spektrumok lényegesen különböznek. A rezonanciajelek keskenyedése, és az I. táblázat 5. oszlopában feltüntetett második momentumok a molekula vagy egyes csoportjainak mozgására utalnak. A 6. és 7. sz. anyagminták spektrumai nem különböznek a 77 K⁰on felvett spektrumoktól, és a hibahatáron belül a második momentumok is egyeznek, ezekben az anyagokban tehát molekuláris mozgás nem lép fel, a kristályrács még szobahőmérsékleten is merev, bár nem kizárt az a lehetőség, hogy mindkét vizsgált hőmérsékleten a molekulák azonos tipusu mozgást végeznek.

A 3. ábrán látható, hogy a szobahőmérsékleten felvett spektrumok összetettek. Különböző H_m modulációs amplitudó mellett felvett spektrumok alapján a középen levő szaggatott vonallal leválasztott keskeny jelek alakját főleg'a módulációs tér értéke határozza meg, azok az ábrán láthatónál jóval keskenyebbek. Ezek öndiffuziót végző ¹H magokra utalnak, mivel ebben az esetben a jelszélességet meghatározó lokális tér teljesen kiátlagolódik. Valószinű, hogy a keskeny jelek, melyek integrális intenzitásának aránya a széles jelhez képest durva becslés szerint az 1. sz. anyagmintában mintegy 6-8 %, a 4. sz. anyagmintában mintegy 3-4 %, a többi anyagmintában pedig 1-2 % körüli érték, a mintákban lévő "többlet" vizből származnak.

Az I. táblázat 10. oszlopában találhatók a 7. összefüggés alapján meghatározott No/2 értékek, az $UO_3.2H_2O$ tipusu vegyületek átlagának No/2 = 2 értéket véve. A mérési hiba főleg az intenzitásmérés előtt végrehajtott sűrűségmeghatározás pontatlanságából ered.

III. Következtetések

Foglalkozzunk először a 2., 3., 4. és 5. sz. anyagmintákkal,amelyek együttes viz és hidroxil tartalma közel van a dihidrátnak megfelelő $UO_3.2H_2O$ képlethez. Az "-módosulatra kapott H_2O : OH arány közelitőleg 0,75: 0,25, ami Porte [3] és munkatársai által kapott értéknek felel meg, és eltér a differenciál-termogravimetriás, valamint az infravörös spektroszkópiai módszerrel kapott értékektől [1]. A szobahőmérsékleten felvett spektrumokon jól látható többletviz természetesen a H_2O arányt növeli az -OH arány rovására, ez a növekedés azonban a mérések statisztikus hibájával azonos nagyságrendű, és kisebb, mint a szisztematikus hiba. Hasonló kijelentéseket tehetűnk a B módosulatra vonatkozóan is. A nagyobb W, arány oka a többletviz, bár nem kizárt, hogy a két módosulat közötti eltérést molekula- és kristályszerkezetben lévő különbségek okozzák. A többletviz W_1 -re gyakorolt hatása legszembeszököbben az 1. sz. mintán látszik. Az I. táblázat 2. oszlopában található képletnek megfelelő magasabb viztartalom a H_2O és -OH csoportok arányában jól észrevehető változást okoz.

A 77 K⁰-on és szobahőmérsékleten felvett spektrumok lényeges különbségének oka a H₂O molekulák mozgása, amely erősen hőmérsékletfüggő. A mozgás tipusának meghatározásához azonban az egész hőmérséklettartomány részletes vizsgálata elengedhetetlenül szükséges.

A 6. és 7. sz. termikus megbontás utján kapott minták csak -OH csoportokat tartalmaznak, egyezésben a differenciál-termogravimetriás, valamint infravörös spektroszkópiai vizsgálatokkal. A szobahőmérsékleten és 77 K^O-on felvett spektrumok mindkét esetben megegyeznek. A csoportok mozgásállapota a vizsgált hőmérséklettartományban állandó - feltehetően sem diffuziós, sem rotációs mozgást nem végeznek.

Az MMR spektrumok integrális intenzitásának méréséből meghatározott együttes H_2O és -OH tartalom nagy szórásának oka feltehetően a porminták nem kielégítő sűrüségmeghatározásában keresendő. A minták egymáshoz viszonyitott, egy molekulára jutó ¹H magok arányából ezek alapján perdöntő kijelentéseket nem tehetűnk.

A H₂O és -OH összetételre vonatkozó eredmények bizonytalanságának oka az anyagok szerkezetére vonatkozó hiányos ismeretűnk. A felmerült probléma MMR módszerrel történő eldöntéséhez a spektrumokat leginkább meghatározó paraméter, a H-H kötéstávolság pontos ismerete elengedhetetlenül szükséges.

Köszönetnyilvánitás

Köszönetünket fejezzük ki Szabó Elek mb. főosztályvezetőnek és Fodor Miklós kandidátusnak a közös munka elinditásának gondolatáért, illetve az értékes megbeszélésekért. A mérési adatok összegyüjtéséért Bánki Péter technikust illeti köszönet.

Irodalom

- Fodor M., Pokó Z., Mink J.: Mikrochimica Acta 865 /1966/ Fodor M., Mink J., Pokó Z.: KFKI Közl. 15, 133 /1967/ Pokó Z., Fodor M., Szabó E.: Acta Chimica /megjelenés alatt/.
- [2] Pake, G.E.: J. Chem. Phys. <u>16</u>, 327 /1948/
 Gutowsky, H.S., Pake, G.E.: J. Chem. Phys. <u>18</u>, 162 /1950/
- [3] Porte, A.L., Gutowsky, S.H., Boggs, J.E.: J. Chem. Phys. 36, 1695 /196
- [4] Van Vleck, J.H. : Phys. Rev. <u>74</u>, 1168 /1948/
 Grüner Gy., Tompa K.: Kémiai Közl. /megjelenés alatt/
- [5] Porte, A.L., Gutowsky, H.S., Boggs, J.E.: J. Chem. Phys. <u>36</u>,1700 /1962/ Porte, A.L., Gutowsky, H.S., Harris, G.M.: J.Chem. Phys. <u>34</u>, 66 /1961/
- [6] Tompa K., Tóth F.: Magy. Fiz. Folyóirat 11, 177 /1963/
- [7] Tompa K., Toth F.: KFKI Közl. 11, 215 /1963/
- [8] Balla J., Tompa K., Tóth F.: Mérés és Automatika 14, 302 /1966/
- [9] Porte, A.L., Gutowsky, H.S., Boggs, J.E.: J. Chem. Phys. 37, 2318 /1962/

Érkezett: 1968. jan. 18. KFKI Közl. 16.évf. 2.szám, 1968.

MOLEKULÁRIS MOZGÁSOK VIZSGÁLATA SZILÁRDTESTEKBEN NMR MÓDSZERREL

GRÜNER GYÖRGY és TOMPA KÁLMÁN, a fizikai tudományok kandidátusa (A Magyar Tudományos Akadémia Központi Fizikai Kutató Intézete, Budapest) Érkezett 1967. szeptember 20-án

1. Bevezetés

Napjainkban egyre gyakrabban találkozunk a fizikai módszereknek a kémiába való behatolására vonatkozó, lassan már közhely számba menő kijelentésekkel. E módszerek egyike a magmágneses rezonancia (nuclear magnetic resonance, a továbbiakban NMR) módszer folytonos gerjesztésű ága két részre bontható: a nagy felbontású (high resolution) és szélesjelű (broadline) spektroszkópiára. Fontosságát tekintve, a kémiai alkalmazásokat illetően a nagy felbontású spektroszkópia az első, de nem elhanyagolható a szélesjelű NMR spektroszkópiának a kémiában játszott szerepe sem, az utóbbi ugyanis a szilárd anyagok NMR vizsgálati módszere.

Szilárdtestek NMR abszorpciós spektrumának mozgási keskenyedésével kívánunk részletesen foglalkozni, szem előtt tartva azt az általános törvényszerűséget, hogy a mozgó atommagokat tartalmazó anyag MNR spektruma mindig keskenyebb, mint a teljesen "merev" szilárdtesté. A keskenyedésből a mozgás típusára és néhány jellemzőjére lehet következtetni.

Értekezésünk részben irodalmi összefoglaló (hasonló jellegű munkát nem ismerünk az irodalomban), részben a KFKI Szilárdtestfizikai Laboratóriumában a Magrezonancia csoport által végzett néhány idevágó munka rövid összefoglalása. A felsorolt négy példa közül az első irodalmi, az iskolapéldának is tekinthető, minden mozgástípust mutató ciklohexán NMR spektrumának számítása, a fennmaradó három pedig saját vizsgálati eredményt tartalmaz, kiválasztásuk didaktikai szempontok alapján történt. Kiértékelésük az egyszerűtől a bonyolultabb felé haladó utat jelzi. Nem akartunk abba a hibába esni, hogy néhány könnyen kezelhető példán mutatva be a módszert, félrevezessük az olvasót; részletesen ismertetve a kiértékelési módszert reméljük, a cikk elegendő alapot nyújt a hasonló jellegű NMR spektrumok értelmezéséhez. A nehezebbnek tűnő összefüggések levezetését — az olvasás megkönnyítése érdekében a függelékben foglaltuk össze.

1. Az NMR spektrumból levonható következtetések

A magmágneses rezonancia vizsgálatok két fő iránya szilárdtestekben a spektrum, illetve a relaxációs jelenségek tanulmányozása. A rezonancia spektrum egyes paramétereinek – szélesség, amplitúdó stb. – hőmérsékletfüggéséből a molekulák mozgásának felléptére és természetére következtethetünk, a mozgás kinetikáját pedig főleg a relaxációs folyamatok vizsgálata alapján tanulmányozhatjuk.

Az NMR módszer segítségével meghatározható a molekula vagy molekularész mozgásának a típusa (tengely körüli forgás, gömbi forgás, öndiffúzió stb.), hőmérsékletfüggése, aktivációs energiája és frekvenciája.

A rezonanciajel szélességét szilárdtestekben döntően az atommagok között fellépő dipól-dipól kölcsönhatás határozza meg, míg más effektusok, amelyek a spektrum kiszélesedéséhez vezetnek, elhanyagolhatók. (A spektrum ún. kvadrupól kiszélesedése csak J> $\frac{1}{2}$ spinű atommagoknál lép fel, és a magspinek adott állapotban eltöltött idejét meghatározó relaxációs folyamat okozta kiszélesedés csak néhány speciális esetben ad további járulékot). A rezonanciában résztvevő atommag az alkalmazott külső mágneses téren kívül a környező atommagok által keltett lokális mágneses teret érez, amely atommagról atommagra változik és nagysága közelítőleg μ/r^3 , ahol μ a környező atommagok mágneses momentuma, r pedig az egyes atommagok közötti távolság. (Ha r = 2Å és $\mu = 10^{-23}$ erg/gauss, úgy a lokális tér értéke kb. 1 gauss.) Így az NMR spektrum egy véges tartományra bomlik szét. Az atommagok relatív mozgása az adott mozgástípusoknak megfelelően megváltoztatja az atommagok közötti effektív kölcsönhatást: a mozgás következtében az atommagok által érzett lokális tér időben fluktuál, és csak a tér átlagát észleljük, amely kisebb, mint a lokális tér pillanatnyi értéke, czért az NMR spektrum szélessége csökken. Innen származik a jelenség neve: mozgási keskenyedés. Rögtön felmerül a kérdés, hogy milyen frekvenciával fluktuáló lokális tér gyakorol hatást az NMR spektrumra. Ha a rezonanciajel szélessége frekvenciaegységekben mérve δv^* , úgy az energianívók $\delta E = h \delta v$ tartományra bomlanak szét, és a Heisenberg-féle határozatlansági reláció értelmében a magspinek adott állapotban eltöltött ideje $T_{\nu} \sim h/\delta E = 1/\delta v$. Ha a fluktuációra jellemző karakterisztikus idő τ_c (amely a fluktuáció frekvenciájával fordítva arányos) nagyobb, mint T₂, az az NMR spektrumot nem befolyásolja és a kristályrács merevnek tekinthető. A továbbiakban a "merev" kristályrács fogalmát ebben az értelemben használjuk. Ha τ_c ≪ T₂, a lokális tér időben kiátlagolódik, és te további csökkenése a spektrumra már nincs hatással, míg

* A rezonanciajel paraméterei a $v = \gamma/_{2\pi}$ H összefüggés segítségével (ahol γ a rezonára atommag giromágneses faktora) térerősség és frekvencia egységekben is megadhatók.

 $\tau_{\rm c} \sim T_2$ környékén az átlagolás csak részleges, egy átmeneti tartományt kapunk.

A kristályrácsban fellépő molekuláris mozgások főbb típusai a következők:

A. Forgómozgások

1. Forgás.

Forgáson a klasszikus forgást értjük, amelyet potenciálgátak nem akadályoznak.

a) Forgás rögzített tengely körül (a továbbiakban: tengely körüli forgás)

b) Forgás rögzített pont körül (a továbbiakban: gömbi forgás).

2. Reorientáció.

Potenciálgátak által akadályozott forgómozgás. A molekula több ekvivalens orientációban helyezkedhet el a "potenciálvölgyek" mélyén. A potenciálgátakon történő átmenet alagúteffektussal, vagy magasabb hőmérsékleteken termikus gerjesztéssel jöhet létre.

3. Torziós lengés.

A molekula a potenciálvölgy alakjától függő amplitúdójú és frekvenciájú lengést végez az egyensúlyi helyzet körül.

B. Transzlációs mozgás vagy öndiffúzió

A molekula mozgása egyik helyről a másikra való ugrásokkal, vagy a folyadékokban fellépő Brown-mozgáshoz hasonlóan.

Az 1. ábra a rezonanciajel két paraméterének, a jelszélességnek és második momentumnak hőmérsékletfüggését mutatja különböző mozgástípusok felléptekor. Ciklohexánban minden mozgástípus fellép, és az 1. ábrán levő adatok is erre az esetre vonatkoznak [1]. $T < T_1$ hőmérsékleten a kristályrács merev. A hőmérséklet növekedésével forgó mozgás indul meg a C₆ tengely



1. ábra. Az NMR jel második momentumának és jelszélességének hőmérsékletfüggése ciklohexánban

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968

körül, a jelszélesség és második momentum csökken. T₂ hőmérsékletnél a lokális tér kiátlagolódik, és a spektrum tovább nem változik. T₃ hőmérsékletnél megindul a gömbi forgás — amely általában fázisátalakulással jár együtt — a jelszélesség és második momentum hirtelen csökken. A jelszélesség további csökkenése T₃-nál magasabb hőmérsékleten a molekulák öndiffúziójának eredménye.

A vizsgált anyagban általában csak egy vagy két mozgástípus fordul elő, így az 1. ábra megfelelő görbéje is egyszerűbb. Gömbi forgást és öndiffúziót csak néhány anyagban figyeltek meg, míg más esetben több, különböző típusú forgómozgás lép fel különböző hőmérsékleten, és mindegyikhez egy-egy jól meghatározott jelszélesség-csökkenés tartozik.

1. 2. A rezonanciajel paraméterei

Az NMR spektrum alakjának közvetlen számítása csak néhány speciális esetben lehetséges, ezért a spektrumot olyan paraméterekkel jellemezzük, amelyek elméletileg is, kísérletileg is meghatározhatók [2]:

a) Az f(H) alakfüggvénnyel leírt rezonanciajel n-edik momentuma

$$M_n = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} f(H) (H - \langle H \rangle)^n dH}{\int_{-\infty}^{\infty} f(H) dH} \qquad [gauss^n] \qquad (1.1)$$

ahol < H > a mágneses tér várható értéke.

A páratlan momentumok eltűnnek, mivel f(H) páros függvény, és a leggyakrabban az n = 2 értékhez tartozó második momentum használatos. Értéke a lokális tér négyzetének nagyságrendjébe esik.*

b) A rezonanciajel könnyebben kiértékelhető, de kevesebb információt tartalmazó paramétere a jelszélesség. Az irodalomban többféle definíciója terjedt el:

 ΔH félértékszélesség, a rezonanciajel gauss egységekben mért szélessége az $f(H) = \frac{1}{2}$ f (< H >) intenzitásnál,

* (1.1.) parciális integrálással könnyen átírható olyan alakba, amelyben a kísérletileg meghatározható első derivált, df(H)/dH szerepel:

$$M_n = \frac{1}{n+1} \frac{\int \int df(H)/dH(H - \langle H \rangle)^{n+1} dH}{\int \int df(H)/dH(H - \langle H \rangle) dH}$$

Kémiai Közlemányek 30. kötet 1963

 δH a kísérletileg meghatározott első derivált maximális és minimális értékéhez tartozó térerősség-különbség,

 $\varDelta H^{2^{l_2}}$ az átlagos vonalszélesség, azaz a második momentum négyzetgyöke.

Az egyes paraméterek definíciója a 2. ábrán látható. A modulációs tér H_m amplitúdójának véges értéke miatt az NMR jelek kiszélesednek, és a mért második momentum és jelszélesség értékeket korrigálni kell. A jelszélesség



 ábra. Az NMR jel és kísérletileg meghatározott első deriváltja. A jelszélesség kétféle definíciója

csak Gauss, ill. Lorentz jelalakot feltételezve korrigálható [3]. míg a második momentum korrekciója [4]:

$$M_2 = M_2^{\rm mert} - \frac{H_m^2}{4} \tag{1.2}$$

független a jelalaktól.

Mivel a módszer fő alkalmazási területe a szerves molekulakristályok vizsgálata, a továbbiakban a pormintákban, ¹*H*-magokon detektált NMR spektrum vizsgálatával foglalkozunk. Természetesen több információt nyújt az egykristályok vizsgálata, és az azokon felvett spektrum irányfüggése. Az eredmények más magokra is átvihetők, a vizsgált anyagmintában levő más

mágneses momentummal rendelkező – magokon felvett spektrum ugyanazon jelenség más hatását érzi, így pontosabb megállapításokra ad lehetőséget.

2. Merev rács NMR spektrumának számítása

A számítás általában ismert kristályszerkezet alapján történik, bár elvileg az NMR spektrum alapján a teljes kristályszerkezet meghatározható. A gyakorlatban a merev rács NMR spektrumát kristályszerkezet meghatározására, lehetőségek közti döntésre, illetve könnyű atomok (magok) helveinek a meghatározására használják.

Egyszerűbb esetet képeznek az ún. többspinrendszerek (két-, három-, négyspinrendszerek), amelyekre az NMR spektrum alakja számolható. Ezzel szemben sokspinrendszerek NMR spektrumának csak a momentumait határozhatjuk meg.

A követett gondolatmenet: ismert geometria (molekula és kristályszerkezet) alapján az NMR spektrum számítása, a számolt és mért paraméterek összevetéséből következtetés a mozgás jellemzőire. (Meg kell jegycznünk, hogy sok esetben a kristály vagy molekulaszerkezet ismerete nélkül is fontos információk nyerhetők a mozgás létezésére vonatkozóan.)

2.1. Merev többspinrendszerek

Többspinrendszernek nevezzük a kristályrácsban levő atommagok csoportokba való rendeződését, amelyen belül az egyes atommagok távolsága lényegesen kisebb, mint a más csoportokban levő atommagoktól mért távolság. Ekkor, mivel az atommagok által érzett lokális tér r^{-3} -al arányos, a rezonanciagörbe alakját főleg az ugyanabban a csoportban levő atommagok relatív helyzete határozza meg, és a távolabbi szomszédok járulékának figyelembevétele csak kis változást okoz.

Kétspinrendszernél a molekulán belül az ¹H magok párokba rendeződnek. Jellemző kétspinrendszerek a kristályvizet tartalmazó molekulák, ahol a párok az azonos vízmolekulákon levő ¹H magok. A szomszédtól eredő lokális tér $z \| H_0$ komponense klasszikus meggondolások alapján:

$$H_{\rm tok} = \pm \,\mu \,(3\cos^2 \Theta - 1)\,r^{-3}\,, \tag{2.1}$$

ahol μ az atommag mágneses momentuma, r a párok közötti távolság, Θ a külső H_0 mágneses tér és r által bezárt szög. A pozitív, ill. negatív előjel a mágneses momentum H_0 -al párhuzamos, ill. ellentétes beállásának felel meg. A kvantummechanikai tárgyalás végeredménye ettől csak egy 3/2-es faktorral különbözik [5]. Elhagyva tehát a távolabbi szomszédok hatását, a rezonanciában résztvevő atommag

$$H^* = H_0 \pm \alpha \left(3 \cos^2 \Theta - 1\right) \qquad \alpha = \frac{3}{2} \mu r^{-3}$$
 (2.2)

Kémiai Köslemények 30. kötet 1968

nagyságú mágneses teret éréz. Polikristályos minta esetén a Θ szögre való átlagolás a (2.2) finomszerkezet komponensek következő eloszlásához vezet

$$p\left(\Delta H\right) \begin{cases} \left(\frac{\Delta H}{\alpha} + 1\right)^{-1/\epsilon} & \text{ha} \quad -\alpha < \Delta H < 2\alpha \\ \left(-\frac{\Delta H}{\alpha} + 1\right)^{-1/\epsilon} & \text{ha} \quad -2\alpha < \Delta H < \alpha \,, \end{cases}$$
(2.3)

ahol $AH = H_0 - H^*$. $p(H_0 - H^*) dH_0$ annak a valószínűsége, hogy a (2.2) finomstruktúra komponenst a dH_0 intervallumban találjuk. Figyelembe véve.



3. ábra. Kétspinrendszerre jellemző NMR spektrum p(H), és a távolabbi szomszédok batásának figyelembevételével kapott jelalak f(H)

hogy a távolabbi szomszédok hatása miatt czek a komponensek véges szélességűek, az eredő alakfüggvény

$$f(H) = \int_{-\infty}^{\infty} p(H_0 - H^*) S(H - H_0) dH_0, \qquad (2.4)$$

ahol $S(H\!-\!H_0)$ az egyes komponensek alakfüggvénye, amelyet jól bevált közelítéssel

$$S(H - H_0) = \exp\left(-(H - H_0)^2/2\beta_0^2\right)$$
(2.5)

Gauss-görbe alakúnak tételezünk fel [5]. A 3. ábrán szaggatott vonallal jelölt görbe a (2.3) egyenlet alapján számolt, míg a kihúzott vonal a távolabbi szomszédok hatásának figyelembevételével, (2.5) alapján meghatározott jelalak. A mért NMR spektrum analíziséből α és β , tehát (2.2) alapján a párok közötti távolság, és a távolabbi ¹H magok járuléka meghatározható. Ha a vizsgált anyagmintában két, különböző paraméterekkel jellemezhető kétspinrendszer van (pl. H_2O molekulák és -OH gyökök), úgy ezek aránya, és paramétereik is meghatározhatók [6].

Háromspinrendszer jellegzetes képviselői a $-CH_3$ csoportot tartalmazó anyagok. A három ¹H mag egyenlőoldalú háromszög csúcsain helyezkedik cl. A finomstruktúra komponensek az előbbi módszerrel számolhatók [7], a végeredményül kapott, polikristályos mintára átlagolt jel alakja a 4a. ábrán



4. ábra. Háromspinrendszerre jellemző NMR spektrum p(H), és a távolabbi szomszédok hatásának figyelembevételével kapott jelalak f(H)

látható, a távolabbi szomszédok hatásának figyelembevétele nélkül. A 4b. ábrán már a távolabbi szomszédok hatását is figyelembe vettük, a kétspinrendszernél megismert eljáráshoz hasonlóan.*

Összehasonlítva a 3. és 4b. ábrát, megállapíthatjuk, hogy a spketrum alakjából könnyen eldönthető, két- vagy háromspinrendszert alkotnak-e a vizsgált anyagmintában levő ¹H magok.

Háromnál több atommagot tartalmazó spinrendszerek jelalakjának meghatározása csak speciális esetekben lehetséges [9]. Az irodalomban több, négyspinrendszert alkotó anyagon végzett mérés ismeretes, ezek közül legtöbb az ammóniumhalogenidekkel foglalkozik [10]. Egy cikket ismerünk, amely egy egyenesen elhelyezkedő öt atommag problémáját tárgyalja [11].

* WAUGH [8] megbatározta a jelalakot abban az esetben, ha az egyenlőoldalú háromszög csúcsain elhelyezkedő atommagok közül kettő egyforma, a harmadik ezektől különbözik. A számolt jelalakok jól egyeznek a KHF₂ és NaHF₂ mintákon mértekkel.

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968

2.2. Merev sokspinrendszerek

Ha az anyagmintában levő ¹H magok nem csoportosulnak spinrendszerekbe, úgy az előbbi fejezetben tárgyalt módszer nem vezet eredményre. és az NMR spektrum alakja nem határozható meg. A molekula és kristályrács adatainak ismeretében azonban a spektrumra jellemző paraméterek, a momentumok kiszámíthatók. A második momentum [12]

$$\begin{split} M_2 &= \frac{3}{4} I_k \left(I_k + 1 \right) \gamma_k^2 \hbar^2 \frac{1}{N} \sum_{j,k} \left(3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1 \right)^2 r_{jk}^{-6} + \\ &+ \frac{1}{3} \hbar^2 \frac{1}{N} \sum_{j,f} I_f \left(I_f + 1 \right) \gamma_f^2 \left(3 \cos^2 \Theta_{jf} - 1 \right)^2 r_{jf}^{-6} , \end{split}$$
(2.6)

ahol Θ a két atommagot összekötő vektor és a H_0 külső mágneses tér által bezárt szög, r a két atommag távolsága, I a magspin, γ a giromágneses faktor. k-val és j-vel jelölt mennyiségek a rezonanciában résztvevő atommagokra (¹H magok), az f-el jelzett mennyiségek a rezonanciában részt nem vevő atommagokra (pl. ¹⁹F magok) vonatkoznak. (2.6) első tagja a rezonanciában résztvevő, második tagja a rezonanciában részt nem vevő magok járuléka.

Szemeljünk ki egy tetszőleges ¹H magot! A környező atommagokra az összegezést elvégezve — amit Σ , ill. Σ -vel jelöltünk, a második momentum k f kiszemelt maghoz tartozó járulékát kapjuk. Második lépésként — j-re való összegzés és N-nel való osztás — e járulékok átlagát képezzük. Ha a rezonanciában résztvevő N db, ¹H mag ekvivalens helyzetet foglal el a kristályrácsban, úgy az átlagképzés — a j-re való való összegzés, és N-nel való osztás — elesik.

Porminták esetén az összes lehetséges () szögre kell átlagolnunk, és

$$M_2 = \frac{3}{5} I_k (I_k + 1) \gamma^2 \hbar^2 \frac{1}{N} \sum_{j,k} r_{jk}^{-6} + \frac{4}{15} \hbar^2 \frac{1}{N} \sum_{j,f} I_f (I_f + 1)^2 \gamma_f^2 r_{jf}^{-6} \qquad (2.7)$$

adódik.

A továbbiakban feltételezzük, hogy a vizsgált anyagmintában az 'H magokon kívül más, mágneses momentummal rendelkező atommagok nincsenek, és így a (2.6) és (2.7) kifejezésekben csak az első tagok at vesszük figyelembe. Behelyettesítve a számfaktorok értékét, porminták második momentumát az

$$M_2 = 358 \sum_{j,k} r_{jk}^{-6} \qquad [gauss^2] \qquad (2.8)$$

képlet alapján határozhatjuk meg, az r_{jk} távolságokat Å egységekben mérve. Más, mágneses momentummal rendelkező atommagokat is tartalmazó minták esetén a továbbiakban tárgyalt módszerek csak kis módosításra szorulnak.

A második momentum kifejezésében az r_{jk}^{-6} tagokat kell összegeznünk. Legnagyobb a közeli szomszédok járuléka, így ezek távolságát pontosan kell ismernünk, míg a távolabbi atommagok járulékát közelítő módszerekkel vehetjük figyelembe. A második momentumot két részre bontjuk: az azonos molekulához tartozó ¹H magok S₁ molekulán belüli, és a más molekulához tartozó ¹H magok S₂ molekulák közötti járulékára. S₁ a molekula geometriájának ismeretében — mivel véges számú ¹H mag járulékát kell figyelembe vennünk — mindig meghatározható. Ha a molekulán belül a ¹H magok pontos elhelyezkedése nem ismert, úgy erre vonatkozólag feltételezéseket kell tennünk [13], vagy éppen a második momentum mért értékéből következtethetünk a molekula szerkezetére és a kristályrács paramétereire [14], összehasonlítva azt a különböző modellekre számolt értékkel. A függelékben a (2.8) egyenlet alapján meghatároztuk a eiklohexán molekulán belüli járulékát.

A molekulák közötti járulék meghatározása a következő: az egyes ¹H magok körül R sugarú gömbben levő szomszédok járulékát egyenként vesszük figyelembe

$$S_{2}^{(1)} = 358 \frac{1}{N} \sum_{j,k} r_{jk}^{-6} \qquad [gauss^{2}] \qquad (2.9)$$

míg a gömbön kívüli ¹H magok járulékát, hasonlóan a dielektromos állandó, ill. a mágneses anyagokban levő belső tér meghatározásánál alkalmazott módszerhez, integrállal helyettesítjük [15]:

$$S_2^{(2)} = 358 \frac{1}{N} 4 \pi N_p (3 R^3 V)^{-1} \qquad [gauss^2] \qquad (2.10)$$

ahol N_p az elemi cellában levő ¹H magok száma, V az elemi cella térfogata A egységekben mérve.

Az R távolság megválasztása mindig az adott problémától függ, nagyobh R értékek pontosabb közelítésre vezetnek, azonban több r_{jk} távolságot kell meghatároznunk a gömbön belül. Az R = 4-5 Å választás (ha a molekula ilyen sugarú gömbbe belefér) általában jó közelítésnek látszik [16]. Az egyes r_{jk} távolságok meghatározása pontos, geometriai módszerekkel történő számolás helyett méretarányos modellek felépítésének segítségével történhet. A 6. fejezetben a Cu acetil-acetonát molekulák közötti járulékát határoztuk meg a (2.9) és (2.10) egyenlet segítségével.

Gömbszimmetrikus molekulákra több közelítő eljárás ismert az irodalomban, és a molekulák közötti járulék meghatározható a molekula kristályrácsban elfoglalt helyzetének ismerete nélkül is. McCALL és DOUGLAS [17] feltételezték, hogy minden molekulában az 'H magok egy R_0 sugarú gömö

Kentiai Közlemények 30. kötet 1968

felületén oszlanak el, R_0 a "molekula sugara", és a gömbök középpontja pedig a molekulák tömegközéppontja. Két gömbře átlagolva

$$\ll r^{-6} \gg = rac{(1-R_0^2/c_i^2)^2 + rac{5}{3}(R_0/c_i)^4}{c_i^6 (1-4R_0^2/c_i^2)^3} = rac{1}{c_i^6}f(R_0/c_i)\,,$$
 (2.11)

ahol c_i a két gömb középpontja közti távolság. Az $f(R_0/c_i)$ függvény R_0/c_i -től való függése az 5. ábrán látható. A molekulák közötti járulékot a molekulák





középpontjai közötti távolság, és a molekulák sugarának ismeretében az 5. ábra segítségével meghatározott járulékok összegezésével kapjuk

$$S_2 = 358 N_0 \sum_{i=1}^{\infty} N_i f(R_0/c_i) c_i^{-6} , \qquad (2.12)$$

ahol N_0 az egy molekulában levő ¹H magok, N_i pedig a c_i távolságban levő szomszédok száma*. A vizsgált problémánál a második momentum molekulák

* Ha a levágási sugarat a molekula R_0 sugarával azonosítjuk, úgy SMITH [18] szerint $S_2 = S_2^{(2)}(R_0)$, mivel az R_0 sugárral definiált gömbön belüli, más molekulához tartozó ¹H magok járulékát, amelyet így $S_2^{(2)}$ ből kizártunk, kompenzálja azon, ugyanahhoz a molekulához tartozó ¹H magok járuléka, amelyek a gömbön kívül vannak, és amelyeket így mind S_1 -be, mind $S_2^{(2)}$ be beleszámolunk. Az összefüggés szerint azonban S_2 csak a molekula sugarától függ, és a kristályszerkezetet figyelmen kívül hagyja, így az csak durva becslésnek tekinthető.

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968

közötti járulékát más auyagok molekulák közötti járulékának ismeretében megbecsülhetjük. Apoláris molekuláknál a rácsenergia fő járuléka, a Van der Waals energia a $\sum r_{jk}^{-6}$ összeget tartalmazza, hasonlóan a második momentum _{jk} pormintára vonatkozó kifejezéséhez. Így várható, hogy hasonló rácsenergiával rendelkező anyagok molekulák közötti járuléka közel egyezik. Feltételezhetjük továbbá, hogy hasonló felépítésű molekulák esetén a molekulák közötti járulék nem nagyon különbözik. Például a molekulák közötti járulék benzelnál 5,3 G², xiloloknál 5,4 G², míg hexametilbenzol esetén 5,6 G².

3. Az NMR spektrum mozgási keskenyedése

A molekulák a kristályrácsban molekulák közötti erők által meghatározott potenciálvölgyekben helyezkednek el. A molekula, vagy molekularész egyik egyensúlyi helyzetéből másikba való átmenetét potenciálgátak akadályozzák. A molekulák csak T == 0 hőmérsékleteken mozdulatlanok, magasabb hőmérsékleteken a potenciálvölgy alakjától függő mozgást végeznek.

Alacsony hőmérsékleteken a mozgást akadályozó potenciálgátat a molekula termikus úton nem tudja legyőzni. Ekkor a molekula vagy oszcillációs energiaszinteket foglal el a kristályrács által meghatározott potenciálvölgyben, vagy alagút-effektus útján mozog, és egyenlő valószínűséggel tartózkodik az n szimmetriahelyzet bármelyikében. A hőmérséklet növekedésével a molekulák termikus energiája már elegendő a potenciálgát legyőzéséhez, és és termikusan aktivált forgást végeznek rögzített tengely körül. További hőmérsékletnövekedéskor megszűnik a kitüntetett tengely, és a gömbi forgás lép fel, főleg gömbszimmetrikus molekuláknál, magas szimmetriájú köruyezetben –, míg olvadáspont alatt a molekulák gyakran öndiffúziót végeznek.

Megvizsgáljuk a különböző mozgástípusok NMR spektrumra gyakorolt hatását, és áttekinthetjük azokat az elméleti eredményeket, amelyek segítségével a kísérleti, adatokkal való összehasonlítás után a vizsgált anyagban fellépő mozgás jellegére következtethetünk.

3.1. Többspinrendszerek

Két- és háromspinrendszer jelalakjának mozgás hatására történő megváltozásával csak két speciális esetben foglalkozunk: kétspinrendszernél is, háromspinrendszernél is a szimmetriategely körüli forgás jelalakra gyakorolt hatását vizsgáljuk.

Legyen a H_0 külső mágneses tér és a forgástengely által bezárt szög Θ^* , míg a két ⁴H magot összekötő vektor és a forgástengely γ szöget zár be (6, ábra). A mozgás miatt Θ időben változik, és ha annak frekvenciája nagy, a

Kémiai Köslemények 30. kötet 1968



6. ábra. Két atommag közös tengely körüli forgása

lokális tér, illetve a Θ -tól függő mennyiség átlaga képezhető. Szabad forgást feltételezve [19]

$$\langle 3\cos^2\Theta - 1 \rangle = (3\cos^2\Theta' - 1) - \frac{1 - 3\cos^2\gamma}{2}$$
 (3.1)

és ugyanerre az eredményre jutunk, ha a mozgás egy n > 3 szimmetriájú potenciálfalon keresztül történik. Ha $\gamma = \pi/_0$, úgy

$$3\cos^2\Theta - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3\cos^2\Theta' - 1).$$
 (3.2)

(2.2)-t (3.2)-vel összehasonlítva, a finomstruktúra komponensek távolsága felére csökkent. Polikristályos minta csetén minden lehetséges Θ -ra, ill. Θ -re átlagolni kell, de ebben az esetben Θ' ugyanígy minden lehetséges értéket felvesz, mint Θ . Így ilyen jellegű forgómozgás következtében a rezonanciajel szélessége felére csökken, alakjának lényegesebb változása nélkül.* A forgómozgás esetén kapott jelalakot a 7. ábrán mutatjuk be.

* A mozgás következtében természetesen a távolabbi 'II magok járuléka is megváltozik, β csökken, ez azonban lényeges változást nem okoz.



7. ábra. Kétspinrendszerre jellemző NMR spektrum a két atommag közös tengely körüli forgásakor



8. ábra. Háromspinrendszerre jellemző NMR spektrum a 3 atommag tömegközéppontján áthaladó tengely körüli forgásakor

Kémiai Köslemények 30. kötet 1968

328

Meg kell jegyeznünk, hogy nem ez az egyetlen lehetséges mozgástípus, általában különböző típusú torziós lengések, összetett mozgások lépnek fel a kristálytér által meghatározott potenciálvölgyben [20].

Hasonló módon tárgyalható a háromspinrendszerek spektrumának forgás hatására történő megváltozása, és a 2. fejezetben definiált p(H) és f(H)alakfüggvények a 8. ábrán láthatók. Míg kétspinrendszernél a forgómozgás csak keskenyedéshez vezet, addig itt a spektrum és a jelalak is megváltozik.

3.2. Sokspinrendszerek

Sokspinrendszereknél — hasonlóan a merev rács esetéhez — a vonalalak meghatározása helyett a második momentumot, annak mozgás hatására bekövetkező megváltozását vizsgáljuk. Különböző modellek dolgozhatók ki, különböző mozgástípusoknak megfelelően. Ezek közös kiinduló alapja a kétspinrendszereknél megismert eljáráshoz hasonlóan a lokális térnek megfelelő, a második momentum kifejezésében szereplő ($3\cos^2 \Theta - 1$) tényezőnek a mozgás folyamán megtett pályára való átlagolása. Definiálva a

$$\varrho_{jk} = \left[\frac{\langle (3\cos^2\Theta_{jk}-1)r_{jk}^{-3}\rangle}{(3\cos^2\Theta_{jka}-1)r_{jka}^{-3}}\right]^2$$
(3.3)

redukciós faktort, ahol a számlálóban a mozgás pályájára átlagolt, a nevezőben a merev rács esctén adódó járulék szerepel, a második momentum kifejezésében szereplő járulékok redukciója meghatározható, és a második momentum mozgáskor adódó értéke számolható. Leglényegesebb természetesen a nagyobb járulékot adó közeli szomszédok redukciójának meghatározása, míg a távolabbi szomszédok járulékának redukcióját egy becsült, átlagos értékkel vehetjük figyelembe.

Meg kell jegyeznünk, hogy a mozgás a második momentum (2.6) képlet alapján meghatározott értékét változatlanul hagyja, és csak a magasabb momentumok változnak meg a mozgás következtében [21]. Megmutatható azonban, hogy "gyors" mozgás esetén, amelynek feltételét a bevezetésben adtuk meg, a (3.3)-ban kijelölt átlagképzés elvégezhető, és a második momentum mért értéke az átlagértéknek felel meg.* Az átmeneti tartományban, ahol a mozgás karakterisztikus frekvenciája közelítőleg egyezik a merev rács c/s egységekben kifejezett jelszélességével, az átlagképzés nem végezhető el, így az átmeneti tartományban mért momentum értékekből következtetést nem tudunk levonni.

^{*} A rezonanciában résztvevő atommag a mozgás hatására egy fluktuáló lokális teret érez. A gyorsan változó komponensek oldalsávokat eredményeznek, amelyek a második momentum elméleti értékéhez hozzájárulnak, de kísérletileg megfigyelhetetlenek [22].



9. ábra. A második momentum redukciós faktorai az atommagok különböző típusú mozgásakor

330

3.2.1. Rögzített tengely körüli mozgás

Ha a molekula egy kitüntetett tengely körül mozog, úgy a lokális tér átlaga a mozgás tengelyétől és módjától függő, nullától különböző érték. Így a mért második momentumból ezek a jellemzők meghatározhatók.

A különböző mozgáslehetőségekre számolt redukciós faktorok és azok egyes paraméterekről való függése a Függelékben található meg, itt csak összefoglaljuk a kapott eredményeket. A 9. ábrán összefoglaltuk azokat a mozgásfolvamatokat, amelyekre a redukciós faktorok ismertek. Az egyes kifejezésekben szereplő betűk jelentése az ábrán látható, míg a 2. és 3. modell esetén a redukciós faktorok általános kifejezése bonyolult, így értéküket csak grafikusan adtuk meg, az F3. és F5. ábrákon. Az első három modellnél az egyik atommag áll, míg a másik mozog. Két atommag együttes mozgásakor ezek a modellek csak akkor alkalmazhatók, ha a két atommag relatív helyzetének megváltozása csak egyikére vezethető vissza. Ez természetesen csak ugyanahhoz a molekulához tartozó atommagoknál várható, így ezek a modellek főleg molekulán belüli járulékok redukciójának meghatározására használhatók. Az utolsó modell már mindkét atommag mozgását figyelembe veszi – bár csak speciális esetben - és így molekulák közötti járulékok redukciójának meghatározására is alkalmas. A 9. ábrán mindenütt forgás kifejezés szerepel, amely alatt folytonos helyváltoztatást értünk. n szimmetriájú potenciálvölgyben alagút-effektus útján létrejövő mozgáskor a redukciós faktort az n szimmetrihelyzetre való átlagolás adja. Miyel n > 3 esetben $\cos^2\Theta$ várbató értéke megegyezik a szabadforgásra átlagolt értékkel, a redukciós faktor a két mozgásfolyamatra egyezik. n=2 esetben ez pontosan nem igaz, de feltehetjük, hogy a második momentum redukciója ekkor sem nagyon tér el a szabadforgásra számolt értéktől.*

A redukciós faktorok értéke $\varrho < 1$. Ez azt jelenti, hogy a mozgás fellépte a második momentum csökkenéséhez, keskenyebb spektrumhoz vezet. (Egyes esetekben a hőmérséklet növekedésével a rezonanciajel kiszélesedik, ez azonban más folyamat, a spin-rács relaxációs idő megváltozásával kapcsolatos [25].)

A függelékben általános módszert ismertetünk tetszőleges mozgástípushoz tartozó redukciós faktor meghatározására.

3.2.2. Metilcsoport forgása

A szerves anyagok nagy része tartalmaz metilcsoportot, ezért a $-CH_3$ csoport mozgásával külön is foglalkozunk.

* EADES [23] a redukciós faktorra n = 2 esetben $\varrho = (1 - 3 \sin^2 \gamma \cos^2 \gamma)$ értéket kapott. míg CHUJO [24] szerint a redukciós faktor egy enyhe hőmérsékletfüggéstől eltekintve ugyanaz, mint $n \ge 3$ esetben.

A $-CH_3$ csoport C_3 tengely körüli forgása általában az olvadáspont alatt 100 – 200 fokkal megindul, sőt egyes vegyületekben 1,5K°-on is tapasztaltak forgást [26]. Nem eldöntött kérdés a forgás jellege, [27] szerint a C_3 tengely körüli forgás 100 K° alatt főleg alagút-effektus, 100 K° felett főleg termikusan aktivált mozgás révén jön létre. A mozgást akadályozó potenciálgát, és így a mozgás hőmérsékletfüggése is a metilesoportok közötti távolságtól függ (pl. X (CH_3)₄ molekulákra az aktivációs energia $E \sim r^{-6}$, ahol r a metilcsoportokban levő szénatomok távolsága).

A második momentumot két járulékra bontjuk: az S_1^{Me} metilcsoporton belüli és $\beta^2 = S_{IM} + S_2$ metilcsoporton kívüli járulékra, ahol S_{IM} az azonos molekulához tartozó metilcsoporton kívüli magok járuléka.

A metilcsoporton belül az egyes ${}^{1}H$ magok távolsága – 1,78 Å így (2.8) alapján $S_{1}^{Me} = 22,4$ G^{2} . Ha feltételezzük, hogy a metilcsoportot tartalmazó anyagban minden ${}^{1}H$ magot tőle 2,4Å távolságban 3 ${}^{1}H$ mag vesz körül, úgy durva becslésként $\beta^{2} = 5,6$ G^{2} adódik. Így merev rács csetben

$$M_{2} = 22.4 + 5.6 = 28 G^{2} \tag{3.4}$$

körüli második momentum értéket várunk.

 C_3 tengely körüli forgás esetén S_1^{Me} negyedére csökken (lásd 1. modell. $z = 90)S_1^{Me} = 5,6$ G^2 . β^2 redukciójának meghatározása már bonyolultabb feladat, különböző szerzők redukciós faktorai, amelyeket az f. táblázatban foglaltunk össze, a vizsgált anyagok rácsszerkezetétől, a molekulában levő metil-

anyagokban								
Anyag	Redukciós faktor	frod. hivatkozas	Megjegyzés					
Hexametil-benzol	0.7	16						
Izobutil-bromid	0.6.5	52	Figs (CII), cooport forog					
t. Butil.klorid	0.12	17.1	 Két (11, esaport torug) A redukciós taktor a nudekubitan levé - 					
			(H. e opertok stamatel forg.					
Kalinm-kaprilat	0,6	- 33						
Hexametil-diszilán	0,87	131.						
Tetrametil-szilán	0.5	18						
Atlag	0.6							

I. táblázat

A második momentum redukciós faktorai -CH₃ csoport C₃ tengely körüli forgásakor különbö:ő anyagokban

csoportok számától függően változnak. E becslések átlagos értékét, g = 0.6-ot használya $\beta^2 = 5.6 \pm 0.6 = 3.36$ G² adódik, így

$$M = 5.6 - 3.36 - 9.6^{\circ}. \tag{3.5}$$

Kennini Közlemények 30. latet Plat

381

Összehasonlítva a két becsült értéket, a mért második momentum értékéből még a rácsparaméterek ismerete nélkül is könnyen eldönthető a C_3 tengely körüli forgás kérdése. A második momentum becslésénél feltételeztük, hogy minden ¹H mag metilcsoportban foglal helyet. Ha a vizsgált anyagban metilcsoporton kívüli ¹H magok is vannak, úgy a megfelelő járulékokat átla golni kell, a metilcsoportokban, ill. metilcsoportokon kívüli ¹H magokra. A második momentum merev rács esetén felvett értéke így általában a becsült értéknél kisebb, míg forgás esetén — mivel az anyagmintában álló ¹H magok is vannak — a redukciós faktor 0,6-nál nagyobb, így M₂ továbbra is 9 G² érték körül mozog.

Ha a metilcsoport C_3 tengelytől különböző tengely körül forog, úgy a cedukciós faktor a forgástengely és C_3 tengely által bezárt szögtől függ. A redukciós faktort a Függelékben határoztuk meg.

A metilcsoport forgására vonatkozó további kérdésekkel kapcsolatban GUTOWSKY [27] összefoglaló cikksorozatára utalunk.

3.2.3. Gömbi forgás, öndiffúzió

A hőmérséklet további növekedésével, magas szimmetriájú környezetben a mozgás kitüntetett tengelye megszűnik, és gömbszimmetrikus molekulák mozgása vagy folytonos, izotróp helyváltoztatásként. vagy több ekvivalens tengely körül egyik egyensúlyi helyzetből egy másikba való ugrásokkal megy végbe. Gömbi forgás megindulása egy fázisátalakulással jár együtt [28] és egy ún. "plasztikus" fázis (plastic erystal) alakul ki. Az átalakulási hőmérséklet felett a molekulák köbös rendszerben kristályosodnak (bár vannak kivételek [29]), míg alatta a rácsszerkezet ettől különbözik.

A fázisátalakulás és a gömbi forgás megindulása a második momentum hirtelen csökkenését okozza. Az izotróp mozgás következtében $<\cos^2\!\Theta>-\frac{1}{3}$,

így a molekulán belüli járulék eltűnik, míg a molekulák közötti járulék – esak az atommagok közötti távolságra átlagolva, a függelékben ismertetett általános módszer felhasználásával az

$$M_2 = 358 \sum_k \xi \, G_{jk}^2 \qquad G_{jk} = \frac{1}{4 \, c_{jk} R^2} \ln \left[\frac{c_{jk}^2}{c_{jk}^2 - 4 \, R^2} \right] \tag{3.6}$$

eredményre vezet [30], ahol c_{jk} a molekulák középpontjai közötti távolság. R a molekulák sugara; az elhagyott szögfaktor redukcióját pedig a $\xi = 0.6$ becsült értékkel veszik figyelembe.

Ugyancsak [30] által javasolt módszer az t_{jk} -távolságoknak a molekula középpontok távolságával való helyettesítése. Bebizonyítható, hogy izotróp mozgás esetén az eljárás egzakt [31], így

$$M_2 = 358 N_0 \sum_{i=1}^{\infty} N_i c_i^{-6}, \qquad (3.7)$$

ahol N_i az origóban levő molekulától c_i távolságban levő szomszédok, N_0 pedig az egy molekulában levő ¹H magok száma. A $\sum_{i=1}^{\infty} N_i c_i^{-6}$ összeg egyes rácstípusokra kiszámítható [32], és az a rácsállandóval kifejezhető:

$$M_2 = 358 N_0 c_i a^{-6}, (3.8)$$

ahol tek, ill. lek rács esetén $c_1 = 29,045$, ill. 115,631.

A második momentum a $arrho_0=rac{n_mM}{V}$ összefüggés felhasználásával ($arrho_0$ a sű-

rűség, V az elemi cella térfogata, n_m az elemi cellában levő molekulák száma, $M = /\text{molekulasúly}/ \ge 10^{24}$) a sűrűséggel is kifejezhető, és különböző rácstípusokra meghatározott értéke a II. táblázatban látható. [33]. Gömbi forgás felléptekor — azonos ρ_0 és M értékekre — a második momentum tek, lek, ill. szh rácsra közel azonos. Ugyanilyen eredményre jutott RESING [34] is.

II. táblázat

A második momentum gömbi mozgás esetén különböző típusú kristályrácsokban ρ a sűrűség, Ν₀ a molekulában levő

¹H magok száma, M = molekulasúly x 10²⁴

Rács	nm	l v	S (G ²)
	1		
pk	1	а	$3009 (N_0 \rho_0^2/M^2)$
tek	2	a ³	$2600 (N_0 \rho_0^2/M^2)$
lck	4	a ³	$2588 (N_0 \rho_0^2/M^2)$
szh	2	2a ³	2587 (N ₀ 2 ² /M ²)

Eddigi közelítéseink folytonos mozgásra vonatkoztak. Ha a mozgás több ekvivalens tengely körül, egyik egyensúlyi helyzetből másikba való átugrás révén jön létre (alagút-effektus), úgy az e helyzetekre történő átlagolással számolt értékek mintegy 10%-kal különböznek a folytonos mozgásra átlagolt értékektől. Így pontos momentum mérésekből egyes esetekben a mozgás jellegére is következtetni tudunk [31].

A gömbi forgás fellépte után, a hőmérséklet növekedésével a második momentum gyakran tovább csökken. Mivel a helyükhöz kötött molekulák már a legáltalánosabb mozgást végzik, a második momentum csökkenése a szilárd fázisban fellépő öndiffúzió eredménye. Az öndiffúzió aktivációs energiája durván a rácsenergiával egyezik, így olyan anyagok esetén várunk öndiffúziót, ahol a molekulákat összetartó Van der Waals erők gyengék. Az olvadás entrópiája kicsi, míg az ezt megelőző fázisátalakuláshoz nagy entrópia érték tartozik.

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968

334

III. tálázat

Anyag	0.P. (K°)	Á.Р. (К°)	OLV. ENTR. (e. u)	ÁTAL. ENTR. (e. u)	E _{diff} (k cal/mol)	Irod. hivatkozás
Metán	91	20	2,5			9b, 54 ·
Neopentán	257	140	3,0	4,4	6,0	27a, 27e, 41
2,2-Dimetil-bután	174	127	0,8 ·	10,2		55
2,3-Dimetil-bután	144	136	1,3	11,4		55
Ciklopentán	179	122 138	0,8	9,5 0,6		56
Ciklopentán	138	87	5,8	1,3		57
Ciklohexán	280	186	2,2	. 8,6	5,0	1, 58
Ciklohexanol	298	263	0,4	7,5		59
Metanol	176	157	4,0			41, 60
1,1,1-Triklór-etán	240	224	4,3	8,0	4,5	27a, 27e, 41
2,2-Diklór-propán	239	187	3,3	4	6,0	27e, 58
t-Butil-klorid	248	183 220	1,9	2,3 6,4	5,0	27a, 58
t-Butil-bromid	257	209 232	1,8	6,5 1,1		27a, 58
Trietilén-diamin		352		7,19	16,2	33
Adamantán	541	243	3,0		6	17a
Hexametil-diszilán	288	222	2,5	10,5		61
Fetrametil-szilán	. 171	163	8,3 2,2		6,2	18

Szerves molekulakristályok, amelyekben gömbi forgás és öndiffúzió lép fel

A III. táblázatban foglaltuk össze azokat a NMR módszerrel vizsgált anyagokat, amelyekben öndiffúziót találtak, és ugyanott tüntettük fel az egyes jellemző fizikai paramétereket, az olvadáspontot, a fázisátalakulás hőmérsékletét, az ezekhez tartozó entrópiát, valamint a diffúzió $E_{\rm diff.}$ aktivációs energiáját.*

4. A második momentum molekulán belüli és molekulák közötti járulékának kísérleti szétválasztása

A rezonanciajel második momentuma, amelyet a tárgyalt módszerek alapján számolt értékekkel hasonlítunk össze, a molekulán belüli és molekulák közötti járulékok összege. A molekula paramétereinek meghatározásához a molekulák közötti járulék ismerete szükséges, amely – még a kristályrács

* Az Ediff. aktivációs energia meghatározásával kapcsolatban NACHTREIB és HANDLER 35], valamint ANDREW [36] munkáira utalunk. jellemzőinek, és a molekulák kristályrácsban elfoglalt helyzetének ismeretében is – csak közelítőleg számolható. Hasonló nehézséget jelent, hogy a molekulák közötti járulék mozgás hatására bekövetkező redukciója csak néhány speciális esetben határozható meg.

A molekulán belüli és a molekulák közötti járulékok kísérleti úton szétválasztható, ha az anyagmintában levő hidrogénatomok egy részét a kisebb mag mágneses momentummal rendelkező deutériumatomokkal helyettesítjük [37]. Tegyük fel, hogy a nem-deuterizált anyag második momentuma

$$M_a = S_{a_1} + S_{a_2}, (4.1)$$

ahol S_{a_1} a molekulán belüli, S_{a_2} a molekulák közötti járulék. A deuterizáció a molekulán belüli járulékot σ_1 , a molekulák közötti járulékot σ_2 faktorral csökkenti. Így a deuterizált anyagmintán

$$M_b = \sigma_1 \, S_{a_1} + \sigma_2 \, S_{a_2} \tag{4.2}$$

második momentumot mérünk. A molekulán belüli, ill. molekulák közötti járulék ekkor a

$$\frac{\sigma_2 M_a - M_b}{\sigma_2 - \sigma_1} = S_{a_1} \qquad \frac{\sigma_1 M_a - M_b}{\sigma_1 - \sigma_2} = S_{a_2} \qquad (4.3)$$

egyenletek alapján számítható. Míg M_a és M_b mérési adatok, σ_1 és σ_2 a deuteronok molekulán belül elfoglalt helyének ismeretében kiszámítható.

Az NMR módszer alkalmazásának egyik legszebb példája e területen ANDREW és EADES [38] mérése. C_6H_6 , C_6H_5D és 1.3.5. $C_6H_3D_3$ mintákon momentumméréssel a molekulán belüli és molekulák közötti járulék szétválasztása után meghatározták a C-C és C-H távolságokat, majd megállapították, hogy 100 K° felett a benzolmolekula hexagonális tengelye körül forog.

5. Jelszélesség változásából meghatározható paraméterek

A rezonanciajel második momentumának mért értékétől csak az esetben vonhatunk le következtetéseket a molekulák kristályrácsban végzett mozgására vonatkozólag, ha annak frekvenciája vagy nagyon kicsi, vagy nagyon nagy a c/s egységekben mért jelszélességhez képest. Míg az első esetben "merev" kristályrácsról beszélünk, addig a második esetben a lokális tér fluktuációja olyan gyors, hogy a rezonanciában résztvevő atommag egy időben kiátlagolt teret érez, és az NMR spektrum a mozgás frekvenciájának további növekedésére érzéketlen. Így momentummérésekből a mozgás kinetikájára vonatkozólag semmiféle kijelentést nem tehetünk. Az átmeneti tartományban ezért — ahol a mozgás frekvenciája közelítőleg a c/s egységek-

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968

336

ben mért jelszélességgel egyezik meg – a jelszélesség változásából vonunk le következtetéseket a mozgás hőmérsékletfüggéséről és annak jellemző adatairól, az E aktivációs energiáról és frekvenciájáról.

A rezonanciajel szélességfüggését a mozgás frekvenciájából a Függelékben határoztuk meg, és végeredményként a

$$\delta H^2 = \delta H_0^2 \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left(\alpha \gamma \delta H \tau_c \right)$$
(5.1)

egyenlet adódik [39]. δH a rezonanciajel gauss egységekben mért szélessége az átmeneti tartomány egy pontjában, δH_0 a merev rácshoz tartozó jelszélesség, γ a rezonáns mag giromágneses faktora, $\tau_c = 1/2\pi v_c$ a mozgás karakterisztikus ideje, míg α egy egységnyi nagyságrendű állandó, amellyel a jelszélesség definíciójával kapcsolatos bizonytalanságot vesszük figyelembe. Ugyanerre az egyenletre vezetett KUBO és TOMITA [40] mágneses abszorpcióra vonatkozó általános elmélete is, amely szerint a rezonanciajel félértékszélességének változását a

$$\Delta H^2 = \Delta H_0^2 \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left(\gamma \, \Delta H \, \tau_c / 8 \ln 2 \right) \tag{5.2}$$

összefüggés határozza meg, és az (5.1) egyenletben határozatlan α faktorra 1/ δ ln2 adódott.*

Az (5.1) és (5.2) egyenletből $\tau_c \to \infty$ esetén a merev rácshoz tartozó jelszélességet kapjuk vissza, míg ha $\tau_c \to 0$, a jelszélesség nullához tart. Ez azt jelenti, hogy a lokális tér időátlaga eltűnik.

Ha a mozgás következtében a jelszélesség egy jól definiált értékről egy másik – a mozgás típusára jellemző – értékre változik, úgy az előbbi két egyenlet "ad hoc" módosítása,

$$\Delta H^2 = \Delta H_0^2 + \left(\Delta H_0'^2 - \Delta H_0''^2 \right) \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left(\alpha \gamma \Delta H \tau_c \right)$$
(5.3)

írja le a jelszélesség reorientációs frekvenciától való függését [41], ahol $\Delta H'_0$ a jelszélesség a mozgás megindulása előtt, $\Delta H''_0$ pedig az átmeneti tartománynál magasabb hőmérsékleten, az adott mozgástípusra jellemző jelszélesség érték.

A mozgás frekvenciájának hőmérsékletfüggését termikusan aktivált mozgás esetén a

$$\nu_c = \nu_{\infty} e^{-E/RT} \tag{5.4}$$

* A kísérleti eredményekkel való összehasonlítást azonban különböző α értékeknél érdemes elvégezni, és az azokkal legjobban összhangban levő értékeket fogadhatjuk el az adott problémánál helyesnek, míg a jelszélességet akár Δ H félértékszélességgel, akár a derivált görbe "csúcstól-csúcsig" mért δ H távolságaként definiálhatjuk.

Arrhenius-egyenlet határozza meg, ahol E az aktivációs energia, v_{∞} a reorientációs frekvencia.* (5.4)-et (5.3)-ba helyettesítve a mért jelszélesség értékek alapján E és v_{∞} meghatározható. Alagút-effektus révén létrejövő mozgás esetén a reorientáció frekvenciája nem írható le az egyszerű (5.4) kifejezéssel, és a kristály geometriája által meghatározott potenciálvölgyben levő különböző energiaszintekhez különböző reorientációs frekvencia tartozik. Ezek az energiaszintek, és a hozzájuk tartozó frekvencia értékek meghatározásához a potenciálvölgy alakjának pontos ismerete szükséges, ezért a gyakorlatban mindig az (5.4) kifejezés használatos. WAUGH és FEDIN [43] szerint a mozgást akadálvozó energia gátmagassága

$$E = 1.8 RT_c \ln\left[\left(\frac{n}{\Delta}\right) kT_c/2 I^{1/_2}\right]$$
 (5.5a)

$$E \sim 37 T_c, \qquad (5.5b)$$

ahol *n* a mozgás tengelyének szimmetriája, Δ a mozgás megindulása előtt mért jelszélesség frekvencia egységekben. *I* a mozgást végző molekula tehetetlenségi nyomatéka, T_c pedig az "átmeneti" tartomány hőmérséklete. (5.5a), ill. (5.5b) általában mintegy 10%-on belül egyezik. (5.5) alapján tehát az átmeneti tartomány közepéhez tartozó T. hőmérsékletből az aktiválási energia egyszerű szorzás útján kapható, míg a reorientációs frekvenciát (5.4) alapján határozhatjuk meg.

IV. táblazat

Red Red Barriel		E (ke	al/mól)	Sec.	ν _∞ (c/s)			Irod.
Anyag	(5,3)	(5,5 <i>n</i>)	(5,5b)	T ₁	(5,3)	(5,5)	T	hivatkozás
Ammónium-klorid		5.1	4,8	4,7		9.1012	4.10^{13} 1.10^{13}	10c, 62, 63
Ammónium-bromid		3,8	3,7	3,3		8.1012	2.1013	10c, 62, 63
Ammónium-jodid		3.0	2.8	2,9		7.1012	1.1013	10c, 60
Adamantán	5,8	5.0	5,6	5.6		9.1011		17a
Benzol		3.1	3.1	3.7	5.10^{12}	2.1012	4.1011	38
1.1.1-Triklóretán	7.0	5.0	4.6		8.1011	9.1012		27a, 64
Trietilén-diamin	7,2	6,4	7		1012		an site	33

Az E	aktiválási	energia	és	1 .	reori ntációs	frekvencia	néhány	anyagban
------	------------	---------	----	-----	---------------	------------	--------	----------

A IV. táblázatban a mozgás aktiválási energiáját és reorientációs frekvenciáját foglaltuk össze néhány anyagra WAUGH és FEDIN [43] dolgozata alapján. Az (5.3), (5.5a), ill. T_1 jelölés arra utal, hogy E-t is v_{∞} -t a megfelelő egyenlet alapján, ill. a spin-rács relaxációs idő méréséből határozták meg.

* r_{∞} általában nem hőmérsékletfüggetlen, hanem $T^{-1/2}$ -nel arányos [42]. Nagy aktivációs energiáknál az exponenciális tag dominál, míg kis aktivációs energiáknál a $T^{-1/2}$ faktor jelentős szerepet játszhat.

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968

Öndiffúzió aktiválási energiájának meghatározásánál (5.3) kissé módosul. Az öndiffúzió fellépte után a jelszélesség elhanyagolható az öndiffúzió előtti jelszélességhez képest, másrészt a reorientációs idő kicsi, így alkalmazhatjuk az arctg $x \sim x$ közelítést, és

$$\Delta H^2 = \Delta H_0^2 \frac{2 \alpha \gamma \tau_c}{\pi} \tag{5.6}$$

összefüggés adódik. Ugyanerre az eredményre jutunk egy lényegesen egyszerűbb modellből kiindulva is [19].

6. Példák

Négy példán mutatjuk be a módszer alkalmazhatóságát. Az első példa a ciklohexán, az irodalomból ismert legszebb példája a tárgyalt jelenségeknek [1]. Második a dimetil-anilin; a vizsgálatok elvégzését a termolumineszcens eredmények értelmezése indokolta [44]. A Cu-bisz-acetil-aceton mint fontos infraspektroszkópiai alapanyag ismeretes, míg az 1–4 diciklohexil-ciklohexánon – amely az utolsó és egyben legbonyolultabb példa – végzett mérések sugárkémiai anomália értelmezéséhez voltak szükségesek [45].

6.1 Ciklohexán

Szilárd fázisban levő ciklohexán második momentumának és jelszélességének hőmérsékletfüggése az 1. ábrán látható. Most a tárgyalt módszerek segítségével az NMR spektrum változásából a ciklohexánmolekula kristályrácsban végzett mozgástípusait határozzuk meg.

6.1.1. Második momentum 150 K° alatt

A ciklohexánmolekula — amely a 10. ábrán látható — azonos helyzetet elfoglaló 6 ekvatoriális és 6 axiális hidrogénatomot és ennek megfelelően ¹H magot tartalmaz, ezeket rendre páratlan és páros számokkal jelöltük meg. Kiszemelve egy ekvatoriális és egy axiális ¹H magot (1. és 2.), az r_{jk} távolságok meghatározása után a második momentum egyes járulékait számoljuk ki, és átlagoljuk az ekvatoriális és axiális helyzetben levő ¹H magokra. Az egyes távolságok a V. táblázat 2. oszlopában találhatók, míg a 3. és 4. oszlopban tüntettük fel, hogy az ekvatoriális és axiális ¹H mag hány adott típusú r_{jk} távolságban levő szomszéddal rendelkezik. Az utolsó oszlop a második momentum adott típushoz tartozó, a két ¹H magra átlagolt járulékát tartalmazza. Az r_{jk} távolságokat csak a két legnagyobb járulékot adó típusnál számoltuk ki geometriai módszerekkel, míg a többi meghatározása egy méretarányos
modellen távolságméréssel történt, a számolt érték becsült hibája \pm 0,2 G². A második momentum molekulán belüli járuléka merev rács esetén tehát 17,56 \pm 0,2 G².



10. ábra Ciklohexánmolekula. A páratlan számok ekvatoriális, a páros számok axiális ¹H magokat jelölnek. Az ábra alapján számolt második momentum az V. táblázatban található

V. táblázat

rjk	rjk	n _e	n _a	$M_2^{jk} = 358, 1 \frac{1}{2} \sum_{n_c n_a} r_{jk}^{-6} (G^2)$
r ₁₂	1,78	1	1	11,2
Tia	2,49	4	2	4.51
T ₁₅	4.4	2	0	0,05
Fie	3.82	2	2	0.29
Tto .	4.6	1	1	0.04
· Lia	5.1	1	0	0.01
Tee	9.12	0	2	0.39
Fee	2.63	0	2	1.08
r ₂₈	4,4	0	ī	0,05
		11	11	$M_{*} = \Sigma M_{*}^{jk} = 17,56$

A második momentum molekulán belüli járulékának meghatározása ciklohexánban

A rácsszerkezet az adott hőmérséklettartományban nem ismert, így a molekulák közötti járulék pontos meghatározása nem lehetséges. A különböző közelítő módszerekkel kapott eredmények a VI. táblázatban találhatók. A harmadik esetben a molekulák közötti járulék meghatározásának alapja a ciklohexán és n-hexán hasonló rácsenergiája (121 cal/g és 122 cal/g), a negyedik esetben pedig egy feltételezett kristályszerkezet. A kapott eredmények átlaga,

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968

CALLS IN THE

GRÜNER, TOMPA: MOLEKULÁRIS MOZGÁSOK VIZSGÁLATA

10 G² jó közelítésnek fogadható el, és így merev rács esetben 17,6 \pm 10 = = 27,6 G² a második momentum értéke. A mért érték 26,5 \pm 1 G², így feltehetjük, hogy 150 K° alatt a rács merev.

VI. táblázat

A második momentum molekulák közötti járulékának különböző közelítések alapján számított értéke ciklohexánban

Alkalmazott módszer	S ₂ (G ²)
(2.12) összefüggés alapján. $R_0 = 2.5$ Å, $N_0 = 12$, $a = 8.41$ Å	13
$S_2 = S_2^2$ (R_0) összefüggés alapján (lásd 11. o. lábjegyzet) $N_p = 48$	7,7
(Kötési energia = n-hexán 122 cal/g, ciklohexán 121 cal/g)	9,6
Feltételezett kristályszerkezet alapjan	7,4-13,4
Átlag	10

6.1.2. Második momentum 156-186 K° között

A hőmérséklet növekedésével a második momentum és jelszélesség csökken, és a második momentum értéke a fázisátalakulási pont (186 K°) alatt 6,4 G².

Feltételezzük, hogy a molekula C₆ tengelye körül forog. A molekulán belüli járulék a 9. ábra első modelljét felhasználva 3,6 G²-re csökken, míg a molekulák közötti járulék redukcióját a Függelék 6. pontja alapján határozhatjuk meg, és 2,5 G² adódik. Az adott típusú mozgás feltételezésével tehát 6,1 G² a második momentum számolt értéke, a mért értékkel jó egyezésben. Így ebben a hőmérséklettartományban a ciklohexánmolekula C₆ tengely körüli forgása bizonyítottnak tekinthető.

6.1.3. Második momentum 186 K° felett

A második momentum hirtelen csökkenése egy fázisátalakulással egybekötött forgás fellépésére utal, és különböző közelítések alapján számolt érték a mért értékkel együtt a VII. táblázatban található. A számított és mért értékek jó egyezéséből általános forgómozgásra következtethetünk.

VII. táblázat

A második momentum különböző közelítések alapján számított és mért értéke gömbi forgás esetén

Alkalmazott képlet	M ₂ (G ²
$A_2 = 358 \cdot \Sigma \xi G_{1k}^2 (3,6)$ képlet $R = 2,5$ Å $a = 8,41$ Å $A_2 = 358 \cdot \Sigma N \cdot C \cdot - {}^6 (3,7)$ képlet $N_2 = 12$	1,3
$A_2 = 358. N_0 C_1 a^{-6} (3,8)$ képlet $C_1 = 115,63$ dért érték	1,1 1,4 1,4

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968

A második momentum és jelszélesség további csökkenése a magasabb hőmérsékleteken meginduló öndiffúzió eredménye.

A ciklohexánmolekulára vonatkozó további kérdésekkel kapcsolathan ANDREW és EADES eredeti cikkére utalunk [1].

6.2. Dimetil-anilin

A molekula szerkezeti képlete alapján feltételezhető a $-CH_3$ csoportok C_3 tengely körüli forgása. Az NMR abszorpciós jelek mágnese tér szerinti



deriváltját a $-190 \dots 1,5 \, \text{C}^\circ$ hőmérséklettartományban vettük fel, és a második momentum mért értéke a 11. ábrán látható.



11. ábra. Az NMR jel második momentumának hőmérsékletfüggése dimetilanilinben

Annak ellenére, hogy sem a kristály, sem a molekula szerkezete nem ismert, a kérdés eldönthető:* (3.4) alapján álló $-CH_3$ csoportok esetén (mivel a molekulában $-CH_3$ csoporton kívüli ¹H magok is vannak) 28 G²-nél valamivel kisebb, forgó $-CH_3$ csoportok esetén 9 G² második momentum értéket várunk. A mért ér ék egyértelműen forgó $-CH_3$ csoportokra utal.

A második mornentum hőmérsékletnövekedésével bekövetkező lassú csökkenése a kristály es tágulásának eredménye.

* A második momentum pontosabb becslését álló, ill. forgó — CH₃ csoportok esetén lásd Томра K. és Tórn F.: KFKI Közl. 14, 283 (1966).

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968

6.3. Réz-bisz-acetil-aceton

Az ¹H magok NMR spektrumának második momentuma a vizsgált -180...+100 C° hőmérsékl rtományban 9,2 G², a mérési hibán belül nem változik.

A molekula szerkezeti képlete a 12. ábrán látható $r_2 = 1,28$ Å, $r_2 = 1,39$ Å, $r_3 = 1,53$ Å, $r_4 = 1,95$ Å, $\alpha = 120^\circ$, $\beta = 135^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. A kristályrács monoklin, a tércsoport $P_2,/n$, az elemi cella jellemzői a = 11,40 Å, b = 4,75 Å, c = 10,33 Å, $s = 92,2^\circ$. Mivel a molekula és a kristályparaméterek



12. ábra. Cu-bisz-acetil-aceton szerkezeti képlete (a molekula két szimmetrikus részből áll, az ábrán csak egyik látható)

ismertek, a második momentum pontosabb meghatározására van lehetőség. A molekulán belüli járulék merev rács esetén 20,1 G². A molekulák közötti járulékot a 2. fejezetben tárgyalt eljárás szerint két részre osztjuk. R = 3.8 Å levágási sugár esetén $S_2^{(1)} = 3.95$ G², míg (2.10) alapján $S_2^{(2)} = 1.37$ G². Így $S_2 = 5.32$ G².

A ⁶³Cu és ⁶⁵ Cu magok járuléka $10^{-2}G^2$ nagyságrendű, így elhanyagoljuk. Merev rács esetén a második momentum számolt értéke tehát $20,1 + 5,3 = 25,4 G^2$.

A CH_3 csoport C_3 tengely körüli forgása esetén a metilcsoporton belüli járulék negyedére csökken, míg molekulán belüli többi járulék redukciója mintegy 0,9. Így forgás esetén a molekulán belüli járulék $S_1 = 5,6 \ G^2$. A molekulák közötti járulék redukciója jó közelítéssel a xilolok redukciós faktorával egyezik, amely [46] szerint 0,7. Így $S_2 = 3,9 \ G^2$, és $-CH_3$ csoport forgása esetén a második momentum 9,5 G^2 . A mért értékkel való összevetésből az általunk vizsgált hőmérséklettartományban C_3 tengely körüli forgásra következtethetünk.

6:4. 1-4 diciklohexil-ciklohexán

Az ¹H magokon detektált NMR spektrum jelszélességének hőmérsékletfüggése a 13. ábrán látható. A hőmérséklet növekedésével két különböző típusú mozgás lép fel a molekulában, az egyik spektrumra gyakorolt hatása 310 K°-nál kezdődik, és 335 K°-nál a mozgás frekvenciája már olyan nagy, hogy további növekedése a spektrumot már nem befolyásolja, míg a jelszélesség



13. ábra. Az NMR jel szélességének hőmérsékletfüggése 1-4 diciklohexil ciklohexánban

344 K° hőmérsékletnél fellépő hirtelen csökkenése egy rácsszerkezetváltozással egybekötött mozgás fellépésére utal.

6.4.1. Második momentum 310 K° alatt

A molekulán belüli járuléknak az azonos gyűrűhöz tartozó ¹H magok járulékát választjuk. Ekkor a molekulán belüli járulék abban különbözik a ciklohexánmolekulán belüli járulékától, hogy a ciklohexángyűrűk 2/3-ad részénél egy ekvatoriális, 1/3 részénél két ekvatoriális ¹H mag hiányzik. Figyelembe véve ezt a változást, és átlagolva a különböző típusú gyűrűkre

$$S_1 = 15.4 \, G^2 \tag{6.1}$$

adódik.

Mivel a rácsszerkezet nem ismert, a molekulák közötti járulék meghatározására nincs lehetőség. Feltételezve azonban, hogy ez durván egyezik a ciklohexán molekulák közötti járulékával, a második momentum merev rácsra számított értéke

$$M_{2} = 15.4 + 10 = 25.4 G^{2}. \tag{6.2}$$

A mért érték 24,9 G², így 310 K° alatt a kristályrács merev.

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968

6.4.2. Második momentum a 335...344 K° tartományban

A jelszélesség és második momentum csökkenések egyik lehetséges magyarázata az azonos szénatomhoz tartozó ¹H magok kicserélődése, másik a molekula hossztengelye körüli torziós lengése. Az első mozgástípus feltételezésével számolt második momentum érték 16,2 G², a mért 15,9 \pm 0,3 G² értékkel jó egyezésben. Hasonló nagyságú második momentum adódik $\alpha =$ = 40-50° szögű torziós lengés feltételezésekor is.

6.4.3. Második momentum 344 K° felett

344 K°-on a második momentum és a jelszélesség hirtelen lecsökken, és $M_2 = 6.8 \pm 0.2 \ G^2$. A második momentum ilyen jellegű csökkenését láncmolekulák tengely körüli forgásakor [46] és gömbi forgás megindulásakor tapasztaltak, a mért érték azonban kizárja a gömbi forgás fellépésének lehetőségét.

Az azonos szénatomokhoz tartozó ¹H magok járulékának redukciója a 9. ábra első modellje alapján számítható, a többi járulék redukciója pedig — hasonlóan a láncmolekulák forgásakor kapott értékhez — közel 1/3. Így az ¹H magok kicserélődése nélkül $M_2 = 7,1 G^2$ a számolt érték, még ha feltételezzük, hogy kicserélődés is fellép $M_2 < 5,5 G^2$.

A mért értékkel való összehasonlításból az első eset látszik valószínűbbnek.

A torziós lengés aktivációs energiája (5.5b) alapján E = 12 kcal/mól.

Függelék

A kitüntetett tengely körüli mozgások második momentumra gyakorolt hatását 3.2-ben tárgyaltuk. A 9. ábrán láthatók azok a mozgástípusok, amelyekre a redukciós faktorok ismertek. Az ott szereplő redukciós faktorokat határozzuk meg olyan módon, hogy a lokális térnek megfelelő (3 $\cos^2\Theta_{jk} - 1)r_{jk}^{-3}$ tagot — amelynek négyzete szerepel a második momentum kifejezésében a mozgás által megtett pályára átlagoljuk.

Általános módszert ismertetünk tetszőleges típusú mozgás esetén fellépő redukciós faktor meghatározására, majd a jelszélesség változását leíró (5.1) kifejezés levezetését tárgyaljuk.

F 1. Tengely körüli forgás. Az álló atommag a forgástengelyen fekszik

A forgástengely a külső mágneses térrel Θ' a két atommagot összekötő vektorral z szöget zár be (F.1. ábra). A gömbfüggvények addíciós tétele szerint

 $\langle P_{I}(\cos \Theta_{ik}) \rangle = P_{I}(\cos \Theta') P_{I}(\cos \alpha)$ (F.1)

GRÜNER, TOMPA: MOLEKULÁRIS MOZGÁSOK VIZSGÁLATA



F.1. ábra. A redukciós faktor meghatározásához tengely körüli forgás esetén

és l = 2 esetben

$$\langle 3\cos^2 \Theta_{jk} - 1 \rangle = rac{1}{2} \left(3\cos^2 \Theta'_{jk} - 1
ight) \left(3\cos^2 \alpha - 1
ight).$$
 (F.2)

Mivel a forgó mozgáskor $r_{jk} =$ áll., a szögtől függő mennyiség átlagát képezve

$$M_2^{jk} \simeq (3\cos^2\Theta'-1)^2 \left(rac{3\cos^2lpha-1}{2}
ight)^2,$$
 (F.3)

ahol M_2 a második momentum *j* és *k* atommagtól eredő járulékát jelöli. Porminták esetén Θ'_{jk} -re kell átlagolnunk, hasonlóan a merev rácsnál Θ_{jk} -ra való átlagoláshoz. Igy

$$M_2^{jk} = M_2^{jk_0} \left(\frac{3\cos^2 \alpha - 1}{2}\right)^2 \tag{F.4}$$

és a redukciós faktor

$$\varrho_{jk} = \frac{1}{4} \left(3 \cos^2 \alpha - 1 \right)^2,$$
(F.5)

amelynek z szögtől való függése az F.2. ábrán látható.

Kémiai Közlemények 30. kötet 1968

GRÜNER, TOMPA: MOLEKULÁRIS MOZGÁSOK VIZSGÁLATA

A kapott eredményt könnyen általánosíthatjuk több, egymástól független tengely körüli forgás esetére. Ha a két atommagot összekötő vektor a külső mágneses térrel Θ , az első forgástengellyel Θ_1 szöget zár be, valamint az n és n + 1-dik forgástengely közötti szög Θ_n , és így tovább, akkor

$$\langle \dots \langle 3\cos^2 \Theta - 1 \rangle \dots \rangle = \\ = \left(\frac{3}{2}\cos^2 \Theta_1 - \frac{1}{2}\right) \left(\frac{3}{2}\cos^2 \Theta_2 - \frac{1}{2}\right) \dots \left(3\cos^2 \Theta_n - 1\right), \quad (\mathbf{F.6})$$

ahol a $< \ldots < > \ldots >$ jelölés az összes tengely körüli forgásra képzett átlagot jelöli. Mivel $\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right) \leq 1$, egy új forgás fellépte az NMR spektrum keskenyedéséhez, a második momentum csökkenéséhez vezet.



F.2.ábra. A redukciós faktor a forgástengely és a két atommagot összekötő vektor között α szög függvényében

F. 2. Tengely körüli forgás. Az álló atommag a forgás sikjában fekszik

A két atommagot összekötő vektor a külső mágneses térrel Θ_{jk} , a forgástengellyel Θ 'szöget zár be, Φ_0 a Θ_{jk} -hoz, Φ pedig Θ '-hoz tartozó az azimut szög. Így

$$\cos\Theta_{ik} = \sin\Theta'\cos\left(\Phi - \Phi_0\right) \tag{F.7}$$

és a forgás által leírt pályára való átlagolás után a redukciós faktor a

$$\frac{\varrho}{A} = \frac{1}{4} \frac{r_0^6 \left(3 |A^2| + 3 |B^2| + |C^2\right)}{B} = \frac{1}{[\sin 2|\Phi|r|^3]} = \frac{1}{6} \frac{G}{G} + \frac{1}{6} \frac{G}{G} + \frac{1}{6} \frac{1}{6$$

alakba írható [47], ahol ra az álló atommagok közötti távolság.

Komini Közlemények 30. kotet 1962

Az átlagképzés – bár hosszadalmas – elvégezhető, és a redukciós faktor $\eta = R/q$ -tól való függése R és q definíciójával együtt az F.3. ábrán látható.





F. 3. Tengely körüli forgás. Általános eset

A két előző esetben a forgás középpontját az álló atommaggal összekötő vektor a forgástengellyel 0, ill. $\pi/2$ szöget zár be.

Tetszőleges α szög esetén csak közelítő megoldások ismeretesek. Az egyik módszer [48] csak az r_{jk} távolságra átlagol, és a szögre való átlagolást egy $\varrho = 0,6$ faktorral veszi figyelembe. A másik módszer a körmozgást egy, a forgás középpontját az álló atommaggal összekötő vektorra merőleges síkban történő körmozgásra, és így az F.1 esetre vezeti vissza [48].

Helyesebb azonban a körmozgást a két megoldott szélső csetre visszavezetni. A tetszőleges α szöggel jellemzett síkban történő forgást két egymásra merőleges síkban történő körforgásra bonthatjuk, amelyekre a redukciós faktorok F.1 és F.2 əlapján meghatározhatók. Ezeket megfelelő súlyfaktorokkal átlagolva, kapjuk a redukciós faktort.

F. 4. Torziós lengés

Ha Θ_{jk} a külső mágneses tér és a két atommagot összekötő vektor közötti szög, úgy

$$\cos \Theta_{\mu} = \cos \Theta' \cos \gamma + \sin \Theta' \sin \gamma \cos \left(\Phi - \Phi_{\rm e} \right), \qquad ({\rm F.}^{0}).$$

Kámiai Közlemények 30. kötet 1968

GRÜNER, TOMPA: MOLEKULÁRIS MOZGÁSOK VIZSGÁLATA

ahol a torziós lengés tengelye a külső mágneses térrel Θ' , a két atommagot összekötő vektorral y szöget zár be, Φ_0 a torziós lengés tengelyét és a külső mágneses tér irányát tartalmazó sík, Φ a két atommagot összekötő vektor azimut szöge (lásd F.4. ábra). Feltételezzük, hogy a lengés harmónikus, $\Phi = \Phi, +$







F.5. ábra. A redukciós faktor a torziós lengés α szögamplítúdójának a függvényében, a torziós lengés tengelye és a két atommagot összekötő vektor közötti γ szög különböző értekeinél

GRÜNER, TOMPA: MOLEKULÁRIS MOZGÁSOK VIZSGÁLATA

 $+ \alpha \sin \omega t$, ahol Φ_1 , az átlagos helyzet azimut szöge, α a szögamplitúdó. Mivel a lengés folyamán r_{jk} állandó, $\cos^2 \Theta_{jk}$ átlagát kell képeznünk. Az összes lehetséges Θ' és Φ szögekre való átlagolás után a redukciós faktor kis α szögek esetén [49]

$$\varrho = 1 - \frac{3}{2} \alpha^2 \sin^2 \gamma \,. \tag{F.10}$$

Tetszőleges a és y szögekre a redukciós faktor az F.5 ábrán látható.

F. 5. Két atommag közös síkban történő forgása

Két atommag közös síkban történő forgása az F.2 eset általánosítása. A meghatározott q értékre kapott A, B, és C mennyiségeket kell a második atommag körön felvett értékeire átlagolni (F.6 ábra). A redukciós faktor **a**

$$\varrho = \left(\frac{\mu r_0}{R}\right)^6 \tag{F.11}$$

alakban írható [50], ahol r_0 a két álló atommag távolsága. A grafikus megoldások $\frac{b-2R}{b} = \frac{2}{3}$, 1 és $\frac{3}{2}$ értékekre $\mu = 0,503$, 0,406, 0,304. Más $\frac{b-2R}{b}$ értékekre μ interpolálással kapható meg.





F. 6. Redukciós faktor két atommag általános mozgásakor

Ha a molekula egy *n*-szeres szimmetriatengely körül végez reorientációt, úgy az az energia minimumoknak megfelelő *n* ekvivalens helyzet egyikében tartózkodik. Feltételezzük, hogy a potenciálvölgyek egyformák, és a molekula minden helyzetben egyenlő időt tölt. Legyen *H* a külső mágneses tér iránya az

Kémini Közlemények 30. kötet 1968

egyik atommaghuz kötött koordinátarendszerben, a másik atommag *P*-ben van. Φ_9 és Φ_s , ill. ψ_0 és ψ_s a külső mágneses tér, ill. 0*P* azimut és polár szögei (F.7 ábra). A &PH háromszögből

$$\cos\Theta_{\rm s} = \cos\psi_{\rm o}\cos\psi_{\rm s} + \sin\psi_{\rm o}\sin\psi_{\rm s}\cos(\Phi_{\rm s} - \Phi_{\rm o}) \tag{F.12}^{\prime}$$

és az

$$M_{2} = (3\cos^{2}\Theta_{s} - 1)r_{s}^{-3}$$
 (F.13)

kifejezés átlagát kell képeznünk n^2 különböző helyzetre, majd porminták csetén a Φ_0 azimut és ψ_0 polar szögekre. Az átlagérték [49]

$$M_{2} = \frac{1}{5} (A^{2} + D^{2} + F^{2} + 5G^{2}) + \frac{4}{15} (B^{2} + C^{2} + E^{2}) + \\ + \frac{2}{15} (AD + AF + DF) - \frac{2}{3} G(A + D + F)$$

$$A = \frac{3}{n_{2}} \sum_{s} r_{s}^{-3} \cos^{2} \psi_{s} \qquad B = \frac{3}{2n^{2}} \sum_{s} r_{s}^{-3} \sin 2 \psi_{s} \cos \phi_{s} \quad (F, 14)$$

$$C = -\frac{3}{2n^{2}} \sum_{s} r_{s}^{-3} \sin 2 \psi_{s} \sin \phi_{s} \qquad D = -\frac{3}{n^{2}} \sum_{s} r_{s}^{-3} \sin^{2} \psi_{s} \cos^{2} \phi_{s}$$

$$E = -\frac{3}{2n^{2}} \sum_{s} r_{s}^{-3} \sin^{2} \psi_{s} \sin 2 \phi_{s} \qquad F = -\frac{3}{n^{2}} \sum_{s} r_{s}^{-3} \sin^{2} \psi_{s} \sin^{2} \phi_{s}$$

$$G = -\frac{1}{n^{2}} \sum_{s} r_{s}^{-3} \sin^{2} \psi_{s} \sin^{2} \phi_{s}$$



NS

Do

GRÜNER, TOMPA: MOLEKULÁRIS MOZGÁSOK VIZSGÁLATA

Ha a molekulák kristályrácsban elfoglalt helyzete ismert, úgy az egyes tagok, és így M_2 meghatározható. Folytonos mozgás esetén az A, B, . . . G tagokhan az összegezést integrállal kell helyettesíteni.

Más, hasonló összegezésen alapuló általános módszerekkel kapcsolatban az irodalomra utalunk [51].

F. 7. Metilesoport forgása a C. tengelytől különhöző tengely körül

A redukciós faktor meghatározása az F.1 esethez basonlóan a gömbfüggvények addíciós tételének felhasználásával történik, ezért csak a végeredményeket és a redukciós faktornak a C, tengely és a forgástengely által



F.8. ábra. A redukciós faktor a forgástengely és C_3 tengely által bezárt szög függvenyeben. A felső görbe C_3 tengely körül forgást nem végző, az alsó görbe C_3 tengely körül is forgó CH_3 esoportra vonatkozik

bezárt z szögtől való függését adjuk meg. Ha a metilesoport a C_3 tengely körül nem forog, ágy

$$\varrho = \frac{1}{4} \left[\frac{27}{8} \sin^4 z - 3 \sin^2 z + 1 \right], \tag{F.15}$$

míg, ha a metilesoport a C2 tengely körül is torog

$$\varrho = \frac{1}{16} [3\cos^2 x - 1]^2$$
. (E.16)

A redukciós faktorok z szögtől való függése az F.8 ábrán látharó.

Kémiai Közlemények 30. kötet 1963

F. 8. Jelszélességváltozás

A j rezonáns atommag által érzett lokális tér négyzete (2.6) alapján

$$M_{2}^{i} = \widetilde{H}_{\text{lok}}^{j_{2}} = \frac{3}{4} \gamma^{2} \hbar^{2} \mathbf{J} \left(\mathbf{J} + 1 \right) \sum_{k} (3 \cos^{2} \Theta_{jk} - 1)^{2} r_{jk}^{*6} = \frac{3}{4} \gamma^{2} \hbar^{2} \mathbf{J} \left(\mathbf{J} + 1 \right) \sum_{k} \psi_{k}^{2}$$
(F.17)
$$\psi_{k} = (3 \cos^{2} \Theta_{jk} - 1) r_{jk}^{*3}.$$

Álló atommagok esetén (merev rács) (F.17) állandó, míg a környező atommagok mozgásakor a lokális tér időben fluktuál. Definiáljuk a

$$K(\tau) = \psi(t) \psi(t + \tau) \qquad \psi(t) = \sum_{k} \psi_{k}^{a} \qquad (F.18)$$

korrelációs függvényt — és feltételezzük, hogy ez minden k járulékra ugyanolyan függvénnyel írható le — valamint a

$$J(v) = \int_{-\infty}^{\infty} K(\tau) \exp(2\pi i v\tau) d\tau$$
 (F.19)

spektrális intenzitást. Ekkor

$$\int_{-\infty}^{\infty} J(v) dv = K(0) = \sum_{k} \psi_k^2.$$
 (F.20)

A lokális térnek az atommagok mozgása miatt gyorsan változó komponensei kiátlagolódnak, és a j magra elég hosszú ideig ható komponensek hatása észlelhető. Ez az idő az atommagok adott állapotban eltöltött T_2 idejétől függ, ami a jelszélességgel fordítottan arányos, $T_2 \sim 1/\Delta \nu$. Igy mozgó atommagok által keltett lokális tér számolásánál (F.20)-ban az integrálás alsó és felső határa $\nu_1 = + \alpha \Delta \nu$, ahol α egységnyi nagyságrendű faktor. Igy a

$$\overline{H_{\text{tok}}^{\prime 2}} = \frac{3}{4} \gamma^2 \hbar^2 \mathbf{J} \left(\mathbf{J} + 1\right) \int_{-\infty, \text{tr}}^{\infty, \text{tr}} \mathbf{J} \left(\mathbf{v}\right) d\mathbf{v}$$
(F.21)

kifejezés adja meg a lokális tér, és az arra jellemző jelszélesség érték négyzetét. (F.21)-et a $v = \gamma/2\pi \Pi$ összefüggés alapján frekvencia egységekbe átírva, és nem téve különbséget az egyes j atommagok által érzett lokális tér között

$$Ar^{2} = \frac{3}{16\pi^{2}} \gamma^{4} \hbar^{2} J \left(J + 1\right) \int_{-\pi}^{\pi/4} J \left(r\right) dr$$
(F.22)

adódik. Legyen a korrelációs függvény

$$K(\tau) = K(0) \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_c}\right), \qquad (F.23)$$

Könsiai Kuslemönyek 30. kötet 1968

GRÜNER, TOMPA: MOLEKULÁRIS MOZGÁSOK VIZSCÁLATA

úgy integrálás után

$$\Delta v^{2} = \frac{3}{8 \pi^{2}} \gamma^{4} \hbar^{2} J (J+1) K(0) \operatorname{arctg} (2 \pi \alpha A v \tau), \qquad (F.24)$$

míg merev rács esetben

$$\overline{\Delta r_0^2} = \frac{3}{16 \pi} \gamma^4 \hbar^2 J (J+1) K (0)$$
 (F.25)

F.24) és (F.25) alapián

$$\overline{\mathcal{A}\nu^2} = \overline{\mathcal{A}\nu_0^2} \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left(2 \pi \varkappa \mathcal{A}\nu \tau \right) \qquad \mathcal{A}H^2 = \overline{\mathcal{A}}H_0^2 \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left(\alpha \gamma \mathcal{A}H\tau \right), \quad (F.26)$$

ami (5.1)-gyel egyezik meg. (F.21)-ben az átlagos lokális tér szerepel, ami a jelszélesség bevezetésben szereplő 3. definíciója. Figyelembe véve azonban (F.26)-ot, a jelszélesség bármily definíciója használható.

Ha feltételezzük, hogy v(t) egy állandó és egy időfüggő komponens összege.

> w(t) = A + B(t). (1:27)

úgy a korrelációs függyény egy időben állandó, ill. változó tagból áll. Az előbbiekhez hasonló számolás végeredményeként (F.27)-től kiindulva (5.3)-at kapjuk.

ÖSSZEFOGLALÁS

A mag mágneses rezonaucia módszer egyik lehetséges szilárdtestkémiai alkalmazásával. a szilárd fázisban végbemenő molekuláris mozgások tanulmányozásával foglalkoztunk. Összefoglaltuk a jelenség megértéséhez és a hasonló mag mágneses rezonancia spektrumok kiértékeléséhez szükséges elméleti alapokat. A teljesség igénye nélkül felsoroltuk az e területen levő tudományos publikációkat. A dolgozatban levő, részletesen kidolgozott példák nemesak a módszer használatának gyakorlati elsajátítását segítik elő, hanem – az irodalmi példa kivételével - a vizsgált anvagokra vonatkozó új tudományos eredményeket is tartahuazuak.

IRODALOM

1. ANDREW, E. R., EADES, R. G.: Proc. Roy. Soc. London A216, 398 (1953)

2. KITTEL, C. P.: Bevezetés a szilárdtestfizikába. Műszaki Könyykiadó. Budapest, 1966.

- 3. SMITH, G. W.: J. Appl. Phys. 35, 1217 (1964).
- ANDREW, E. R.: Phys. Rev. 91, 425 (1953).
 Раке, G. E.: J. Chem. Phys. 16, 327 (1950).
- 6. PORTE, A. L., GUTOWSKY, H. S., BOGGS, J. E.: J. Chem. Phys. 36, 1965 (1962).
- 7. ANDREW, E. R., BERSOHN, R.: J. Chem. Phys. 18, 159 (1950).
- 8. WAUGH, J. S., HUMPHREY, J. B., YOST, D. M.: J. Phys. Chem. 57, 483 (1953)
- 9a. ITOH. J., KUSAKA, R., YAMAGATA, Y., KIRIYAMA, R., JRAMOTO, H.: J. Phys. Soc. Japan 9, 209 (1954); J. Chem. Phys. 21, 1895 (1953).
- 9b. TOMITA, K.: Progr. Theor. Phys. 8, 138 (1952).
- 9c. BERSOHN, R.: J. Chem. Phys. 22, 651 (1954).
- 10a. GUTOWSKY, H. S., KRISTIAKOWSKA, G. B., PAKE, G. F., PERCILI, F. N. J. Chem. Phys. 17, 972 (1949).

- 10b. GUTOWSKY, H. S., PAKE, G. E. J.; Chem. Phys. 16, 1164 (1948).
- 10c. GUTOWSKY, H. S., PAKE, G. E., BERSOHN, R.: J. Chem. Phys. 22, 643 (1954).
- 11. BLINZ, R., TRONTELJ, Z., VOLAVSKE, B.: J. Chem. Phys. 44, 1028 (1966).
- 12. VAN VLECK, J. H.; Phys. Rev. 74, 1168 (1948).
- 13a. ASTON, J. G., KENNEDY, R. M., MESSERLY, G. K.: J. Am. Chem. Soc. 63, 2343 (1941).
- 13b. YUKITOSHI, T., SUGA, H., SEKI, S., ITOH, J.: J. Phys. Soc. Japan 12, 515 (1957).
- 14. ARNDT, R.: J. Chem. Phys. 43, 1885 (1965). 15. O'REILLY, D. E., TSANG, T.: Phys. Rev. 128, 2639 (1962): 131, 2522 (1963).
- 16. ANDREW, E. R.: Nuclear Magnetic Resonance. Cambridge Univ. Press. 1955.
- 17a. McCall, D. W., Douglas, D. C.: J. Chem. Phys. 33, 777 (1960). 17b. FRATELLIO, A., DOUGLAS, D. C.: J. Chem. Phys. 41, 974 (1964).
- 18. SMITH, G. W.: J. Chem. Phys. 42, 4229 (1965).
- 19. SLICHTER, C. P.: Principles of Magnetic Resonance. Harper and Row. 1963.
- 20a. DAS, T. P.: J. Chem. Phys. 27, 763 (1957).
- 20b. PEDERSEN, B.: J. Chem. Phys. 41, 122 (1964).
- 21. ABRAGAM, A.: The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford, 1961.
- 22. ANDREW, E. R., NEWING, R. A.: Proc. Roy, Soc. 72, 959 (1958).
- 23a. EADES, R. G.: nem publikált adatok.
- 23b. HOCH, M. J. R., RUSHWORTH, F. A.: Proc. Phys. Soc. 83, 949 (1964).
- 24a. MIYAKE, A., CHUJO, R.: J. Phys. Soc. Japan 14, 978 (1959).
- 24b. CHUJO, R.: J. Phys. Soc. Japan 15, 201 (1960). 25a. POWLES, J. G., KAIL, A. E.: Trans. Faraday Soc. 55, 1966 (1959). 25b. BLOEMBERGEN, N.: Phys. Rev. 104, 1542 (1956).
- 25c. SARASWATI, V., VIYAYARAGHAVAN, R.: J. Phys. Soc. Japan 21, 74 (1966).
- 26. KNUTSON, C. D., SPITZER, D. M.: J. Chem. Phys. 45, 407 (1966).
- 27a. POWLES, J. G., GUTOWSKY, H. S.: J. Chem. Phys. 21, 1695 (1953).
- 27b. POWLES, J. G., GUTOWSKY, H. S.: J. Chem. Phys. 21, 1704 (1953).
- 27c. POWLES, J. G., GUTOWSKY, H. S.: J. Chem. Phys. 23, 1692 (1953).
- 27d. STEJSKAL, E. O., GUTOWSKY, H. S.: J. Chem. Phys. 28, 388 (1958).
- 27e. STEJSKAL, E. O., WOESSNER, D. E., FARRAR, T. C., GUTOWSKY, H. S.: J. Chem. Phys. 31, 55 (1959).
- TIMMERMANS, J.: J. Phys. Chem. Sol. 18, 1 (1961).
 Aston, J. G.: Physics and Chemistry of Organic Solid State
- 30. ANDREW, E. R., EADES, R. G.: Proc. Phys. Soc. London 216, 398 (1953), Appendix B. 31a. KROON, D. J.: Philips Res. Rept. 15, 501 (1960).
- 31b. DMITRIEVA, L. V., MOSKALEV, V. V.: Fiz. Tverd. Tela 5, 2230 (1963).
- 32a. JONES, J. E., INGHAM, A. E.: Proc. Roy. Soc. London A107, 636 (1925).
- 32b. GUTOWSKY, H. S. MCGARVEY, X. X.: J. Chem. Phys. 20, 1472 (1952).
- 32c. TORREY, H. C.: Phys. Rev. 96, 690 (1954).
- 33. SMITH, G. W.: J. Chem. Phys. 43, 4325 (1965).
- 34. RESING, H. A.: J. Chem. Phys. 37, 2575 (1962).
- NACHTREIB, N., HANDLER, G. S.: Acta Met. 2, 797 (1954).
 ANDREW, E. R.: Defects in Crystalline Solids. The Physical Society, London. 1955. p. 60.
 ANDREW, E. R., EADES, R. G.: Proc. Phys. Soc. A66, 415 (1953).
 ANDREW, E. R., EADES, R. G.: Proc. Phys. Soc. A218, 537 (1953).

- 39. BLOEMBERGEN, N., PURCELL, E. M., POUND, R. V.: Phys. Rev. 73, 679 (1948).
- 40. KUBO, R., TOMITA, K.: J. Phys. Soc. Japan 3, 888 (1954).
- 41. GUTOWSKY, H. S., PAKE, G. E.: J. Chem. Phys. 18, 162 (1950).
- 42a. DAVIES, M., CLEMETT, C.: J. Phys. Chem. Sol. 18, 80 (1961).
- 42b. UBBEHODE, A.: J. Phys. Chem. Sol. 18, 90 (1961).
- 43. WAUGH, J. S., FEDIN, E. J.: Fiz. Tverd. Tela 4, 2233 (1962).
- 44. Kósa-Somogyi I., Tompa K., Dézsi I.: MTA KFKI Közl. 14, 367 (1966).
- 45. ERŐ J., TOMPA K., GRÜNER GY.: MTA KFKI Közl. (megjelenés alatt).

- 45. EAO J., IOSHA K., GHORER GY., MIA KERT KOZ. (megletenes alart).
 46. ANDREW, E. R.: J. Chem. Phys. 18, 607 (1950).
 47. ANDREW, E. R.: J. Chem. Phys. 18, 607 (1950), Appendix II.
 48. DUNELL, B. A., REEVES, L. W., STOMME, K. O.: Trans. Faraday Soc. 57, 372 (1961).
 49. ANDREW, E. R.: J. Chem. Phys. 18, 607 (1950), Appendix I.
 50. ANDREW, E. R., EADES, R. G.: Proc. Roy. Soc. London A216, 398 (1953): Appendix A.
- 51a. MILLER, C. A., GUTOWSKY, H. S.: J. Chem. Phys. 33, 1983 (1963).
- 51b. COOGAN, C. K., BELFORD, G. G., GUTOWSKY, H. S.: J. Chem. Phys. 39, 3061 (1963). 52. POWLES, J. G., KAIL, J. A. E.: Proc. Phys. Soc. 13, 833 (1959).
- 53. JANSEN, W. R., DUNELL, B. A.: Trans. Faraday Soc. 59, 1260 (1963).
- 54. THOMAS, J. T., ALPERT, N. L., TORREY, H. C.: J. Chem Phys. 18, 1511 (1950).

- 55. EADES, R. G., JONES, G. R., LLEWELLYN, J. P., TERRY, K. W.: Proc. Phys. Soc. 91, 124 (1967).
- 56. RUSHWORTH, A.: Proc. Roy. Soc. A222, 526 (1954).
- KUSHWURTH, A. 1105. HOY. 506. A222, 526 (1934).
 LAWRENSON, J. I., RUSHWORTH, F. A. Proc. Phys. Soc. 72, 791 (1958).
 ANDERSON, J. E., SLICHTER, W. P.: J. Chem. Phys. 44, 3647 (1966).
 AVERBUCH, P.: Acad. Soc. Paris 244, 3147 (1957).

- 60. Сооке, А. Н., DRAIN, L. Е.: Proc. Phys. Soc. A65, 894 (1952). 61. YUKITOSHI, T., SUGA, H., SEKI, S., ITOH, J.: J. Phys. Soc. Japan 12, 506 (1957).

- 62. PURCELL, E. M.: Physica 17, 282 (1951).
 63. WAGNER, E. L., HORNIG, D. L.: J. Chem. Phys. 18, 296 (1950).
 64. POWLES, J. G., GUTOWSKY, H. S.: J. Chem. Phys. 21, 1962 (1955).

DETEKTORCSOPORT NEUTRONSZÓRÁS VIZSGÁLATÁHOZ

KONCZOS GÉZA és MADARÁSZ ZOLTÁN

Központi Fizikai Kutató Intézet, Szilárdtestfizikai Laboratórium, Budapest

Nagy felületű neutrondetektálás céljaira alkalmazott bórtrifluorid töltésű neutronszámlálócsövek készítésének leírását adjuk. A számlálócsövek karakterisztikái néhány %-os eltéréssel megegyeznek, ily módon előnyösen alkalmazhatók 10—50 db-os párhuzamosan kötött kapcsolásban is.

Bevezetés

A BF₃ gázzal töltött proporcionális számlálócsöveket számos neutronfizikai mérésnél használják. A számlálócsövek előállításával és tulajdonságaival széles körű irodalom foglalkozik [1]. Kevés adatot találunk az irodalomban arra vonatkozóan, hogyan biztosítható a csövek elektromos adatainak azonossága. Ez a probléma ott merül fel, ahol a számlálócsöveket nem egymástól függetlenül használják fel, hanem több számlálócsövet párhuzamosan kapcsolva üzemeltetnek.

A Központi Fizikai Kutató Intézet Szilárdtestfizikai Laboratóriumában folyó neutronspektrométeres vizsgálatok kisintenzitású termikus neutronnyalábok detektálását tették szükségessé, aránylag nagy felületen (kb. 10 dm²). A feladat megoldásához megvizsgáltuk, hogy az általunk alkalmazott számlálócsőgyártási eljárás milyen mértékben biztosítja a számlálócsövek azonos elektromos karakterisztikáját.

A számlálócsövek szerkezete

Számlálócsöveink szerkezete hasonlít a Varsói Magfizikai Intézetben kidolgozott [2] számlálócsövekéhez (1. ábra). A katód anyaga OFHC vörösrézcső 1 mm-es falvastagsággal. Felső részéhez keményforrasztással erősítjük a fém-üveg átmenetet biztosító tárcsát. A cső alsó részén ugyancsak fém-üveg átmenet és üvegszigetelés rögzíti az \emptyset 0,05 mm-es W-huzalt, az anódot.



1. ábra.

KONCZOS G. ÉS MADARÁSZ Z.

Az alkatrészek előkészítése, összeszerelése és ellenőrzése

A számlálócsövek alkatrészeinek előkészítése nagy gondot és körültekintést igényel. Az alkatrészeken maradó szennyezések a csövek korai tönkremenetelét okozhatják.

A katód rézcsövek felületének tisztítása polírozó fürdőben történt. A fürdő összetétele: 1 rész ccHNO₃, 1 rész H₃PO₄, 1 rész CH₃COOH [3]. Marás után minden esetben gondos mosás, desztillált vizes öblítés és végül alkoholos mosás követ-kezett.

A fém-üveg kötést hordozó fémtárcsák anyaga: Vd 50 jelű üvegbe forrasztható ötvözet, a Csepel Fémmű gyártmánya. A tárcsák mélyhúzással készültek. Üvegezés előtt nedves H₂ áramban hőkezeltük 800 C°-on 2^h hosszat [4]. Üvegezés után az alkatrészeket 1:1 hígítású HCl-ben martuk, majd mostuk és szárítottuk. A fém-üveg kötés minőségét sztereomikroszkóp alatt ellenőriztük.

Az összeszerelés első lépése: a kovártárcsa és a rézcső összeforrasztása keményforrasszal (l. ábra). A keményforraszt vákuumolvasztással készítettük, összetétele: 28% Cu, 72% Ag. A forrasztás művelete H_2 atmoszférában történt, függőleges helyzetű indukciós fűtésű csőkemencében. A forrasztás befejezése után az indukciós tekercs mozgatásával a rézcsövet végig izzítottuk. Ily módon tiszta Cu felületet nyertünk, mely a későbbiek folyamán "getterként" viselkedik esetleges O_2 nyomok megkötésére.

A csövek szerelésének második lépéseként az alsó zárósapka beforrasztása következik, a fent leírt módon. A cső ekkor már tartalmazza valamennyi alkatrészét, a wolframszálat az üvegszigetelő közdarabbal együtt.

A szerelés műveletét a felső kivezető huzal üvegbeforrasztása zárja le.

A töltésre előkészített csövet vákuumzárásra megvizsgáljuk halogénes lyukkereső segítségével. Csak a gondosan átvizsgált és ellenőrzött csövek kerülhetnek töltésre.

A számlálócsövek töltése.

A számlálócsövek töltésére olajdiffúziós szivattyúval működő egyszerű vákuumrendszert használtunk. Az olajdiffúziós szivattyú tányérszelepe fölé csatlakozott a számlálócsövek szívócsonkja. Ugyanide csatlakozott a BF₃ gázt fejlesztő rész kimenővezetéke és a töltőnyomás mérő. A szivattyú részben fémalkatrészekből áll, fémszelepek felhasználásával, melyek tömítéseit teflonbetéttel láttuk el, ugyanis ezt az anyagot a BF₃ gáz nem támadja meg. A csatlakozó részek üvegalkatrészekből vannak. A gázfejlesztő, rész rasotherm üvegből van, üvegcsapokkal. Az alkalmazott csapzsír Apiezon N.

A vákuumrendszerre egy töltési alkalomra 5 db számlálócsövet forrasztottunk, melyeket egyszerű elektromos kályha segítségével 400 C°-ra fűtöttünk fel. Állandó szivattyúzás közben a számlálócsöveket 24 óra hosszat tartottuk 400 C°-on. Az elért legjobb vákuum 5·10⁻⁵ Torr volt. Tapasztalataink szerint ez a kezelés elegendő volt arra, hogy a számlálócsövek belsejéből a szennyezéseket eltávolitsuk.

A számlálócsövek töltésére B¹⁰ izotópban 91%-ra dúsított BF_3 gázt használtunk. A gázt CaF₂BF₃ komplexből szabadítottuk fel, 400 C°-ra való felfűtéssel. (A szállító cég: Quarz et Silize, Paris). A gázfelszabadulásnál kellemetlen szennyezések mutatkoztak. Ezek hatástalanítására a gázfejlesztőt követő első csapdára szén-

DETEKTORCSOPORT NEUTRONSZÓRÁS VIZSGÁLATÁHOZ

savhó hűtést alkalmaztunk. A gázt további három csapda segítségével, cseppfolyós N_2 -el átdesztilláltuk. A számlálócsövek megtöltése előtt a BF₃ gázt újra megtisztítottuk. A töltendő csövek csonkja előtt alkalmazott cseppfolyós N_2 -el hűtött csapdában kondenzáltattuk, majd a gáznemű szennyezéseket szivattyúzással eltávolítottuk. A csapdát ezután felmelegítettük, a BF₃ gáz megtöltötte a vákuumrendszer egy részét és a számlálócsöveket. Utána a BF₃ gázt ismét kondenzáltattuk s a leírt tisztítási műveletet legalább négyszer megismételtük. A művelet közben a gáz tisztulási fokát, megfelelő módon vákuumméréssel ellenőriztük.

A számlálócsöveket 630 Hg mm nyomású BF_a gázzal töltöttük meg.

Elektromos karakterisztikák

A csöveket használat előtt egyenként kimértük Po-Be neutronforrás segítségével. A neutronforrás Cd köpennyel ellátott paraffinmoderátorban volt elhelyezve, úgyszintén a mérendő csövek is. A Po-Be neutronforrás kb. 0,1 Curie erősségű volt.

Minden csőnél megmértük a differenciális és integrális amplitúdó spektrumot és a feszültség- (plátó-) görbét. Utána a méréseket megismételtük ötös csoportokban, öt cső párhuzamos kapcsolásában. Az alkalmazott elrendezést a 2. ábra mutatja vázlatosan.





Adatok:	Katódfollower erősítési tényező:	20 x			
	Erősítő erősítési tényező	120 x .			
	"R" munkaellenállás	0,1 M ohm			
	"C" jelátvivő kondenzátor	2 nF			
	Közepes működési feszülség Diszkriminátor feszültség a	2500 V			
	plátógörbe felvételeknél:	15 V			
	Az alkalmazott amplitúdóanalízátor				
	(NTA512 tip.)	512 csatornás			

A 3., 4. és 5. ábra egy ötös csőcsoport együttes, közös karakterisztikáit mutatja. Látható, hogy a közös differenciális amplitúdóspektrum meglehetős keskeny, a csoport egy csőként működik párhuzamos kapcsolásban. A differenciális spektrumban jól kivehetők a Li⁷-nek megfelelő impulzusok is a 108 V-os diszkriminátor állásnál, a ($n\alpha$) reakció α jelei mellett. Látható, hogy a gamma háttér spektruma teljesen elkülönül az α jelektől.

A leírt módon készített számlálócsövek neutronspektrométerekben kerültek felhasználásra [5], [6].





4. ábra

-

DETEKTORCSOPORT NEUTRONSZÓRÁS VIZSGÁLATÁHOZ



A szerzők köszönetet mondanak Kroó Norbertnek és munkatársainak a számlálócső karakterisztikák kiméréséért, Takács Jánosnak a technológiai kísérletekben való közreműködéséért.

IRODALOM

- 1. Neutron Detectors, International Atomic Energy Agency, Vienna 1966/Nº 18. 1-18. old.
- 2. A. Kazimierski, The design, technology and properties of boron trifluoride proportional counters.
- Nukleonika 4, 199, 1959. 3. W. J. Mc. G. Tegart: The electrolytic and chemical polishing of metals. Pergamon Press, London, 1956.
- 4. W. Espe, Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik. Band I. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1959.
- 5. L. Bata, E. Kisdi-Koszó, N. Kroó, L. Muzsnay, L. Pál, F. Szlávik and G. Zsigmond, Neutron spektrometer for inelastic scattering investigations in condensed systems. K. F. K. I. Reports 2/1966, 1-38. old.
- 6. J. Gordon, P. Pellionisz, I. Vizi, A. Szkatula, and G. Zsigmond, A single crystal neutron spectrometer at the pulsed reactor in Dubna, K. F. K. I. Reports, 8/1967, 1-13. old.

RÉZ MAG MÁGNESES REZONANCIA SPEKTRUMÁNAK VIZSGÁLATA*

TOMPA KÁLMÁN

MTA Központi Fizikai Kutató Intézete, Budapest

TARTALOM

1. BEVEZETÉS

2. ELMÉLETI ÖSSZEFOGLALÁS

- A) Atommagok külső mégneses terekben. A mag helvén levő tér definíciója
 - B) Dipól-dipól kiszélesedés merev rácsokban. A Van Vleck elmélet
 - C) Mágneses kölcsönhatás az atommagok és elektronok között
 - D) Az atommagok elektromos kölcsönhatása környezetével
 - E) Kiszélesedés a rövid spin-rács relaxációs idő következtében

3. A KÍSÉRLETI BERENDEZÉS TERVEZÉSE

4. AZ ANYAGMINTÁK KÉSZÍTÉSE ÉS JELLEMZÉSE

- A) Az anyagminták előállítása
- B) A fóliaminták texturája

5. MÉRÉSI EREDMÉNYEK

- A) A kísérletileg meghatározott mennyiségek definíciója és korrekciója
- B) Mérési eredmények
- C) Irodalmi mérési eredmények összefoglalása

6. AZ EREDMÉNYEK ÉRTELMEZÉSE

- A) Knight eltolódás
- B) A rezonancia jel paramétereinek értelmezése a dipól-dipól kölcsönhatás alapján
- C) A többletmomentumról

7. KÖVETKEZTETÉSEK

1. Bevezetés

A mag mágneses rezonancia (a továbbiakban MMR) módszert 1945-ben történt felfedezése [1,1]; [1,2] óta egyre szélesebb körben alkalmazzák. A kezdeti magfizikai sikerek (a mag mágneses momentumának, a magspinnek és a mag elektromos kvadrupól momentumának a precíziós mérése) után a kollektív mag mágnesezettség vizsgálatában [1,3], a szilárdtestfizikában [1,4], [1,5], [1,6], [1,7], [1,8], a kristály és molekulaszerkezet meghatározásban [1,9], [1,10], [1,11], a fizikai- és analitikuskémiában [1,9], [1,10], [1,12], valamint a tudomány és technika több más ágában nélkülözhetetlen eszközzé vált. Több ezerre tehető az e területre eső tudományos dolgozatok száma.

Fémek MMR módszerrel történő vizsgálata során a fémekre jellemző tulajdonsággal, a szkin-effektussal találkozunk, ami bizonyos értelemben a fémeken végzett MMR vizsgálatokra rányomja a bélyegét. A rádiófrekvenciás mágneses tér csak

* Érkezett 1967. II. 2.

1 Fizikai Folyóirat XVI/1

korlátozott mélységig hatol be a vezetőbe. A behatolás kvantitatív jellemzésére szkin-mélység szolgál, értéke nem mágneses anyagokra (lásd pl. [1,6])

$$\delta = 50,25 \sqrt{\frac{\varrho}{\nu}},\tag{1,1}$$

ahol a használt betűk jelentése és az általuk jellemzett fizikai mennyiségek egységei: δ szkin-mélység cm-ben, ϱ fajlagos ellenállás ohm/m/mm²-ben, v frekvencia c/s-ben. A szkin-mélység értéke rézre 1 Mc/s frekvencián ~66 mikron és 10 Mc/s frekvencián pedig ~21 mikron. E mélységben az intenzitás *e*-ed részére csökken, és ami ennél sokkal súlyosabb következmény a MMR vizsgálatok szempontjából, a rádiófrekvenciás mágneses tér fázisa is eltolódik, és a felülettől mért távolság függvénye lesz [1,13]. A felülettől különböző távolságban levő atommagok rezonanciáját tehát eltérő fázisú rádiófrekvenciás mágneses tér gerjeszti, ami a rezonancia jel torzulását idézi elő. A kérdés elméleti és kísérleti vizsgálata alapján megállapították [1,14], [1,15], hogy a MMR abszorpciós jel a szkin-mélységnél kisebb karakterisztikus méretű mintákon az abszorpciós módussal χ'' -vel (a komplex mag szuszceptibilitás imaginárius részével), a szkin-mélységgel összemérhető, ill. annál vastagabb mintákon az abszorpció az $\chi' + b\chi''$ -vel (χ' a szuszceptibilitás valós része, másnéven diszperziós módus) arányos, az *a/b* viszony egy adott frekvencián a vastagság függvénye. Egészen nagy vastagságoknál a=b=1.

A jeltorzulás következtében a MMR jel mágneses térerősség szerinti deriváltjának az alacsony térben levő jeloldala nagyobb amplitúdójú mint a magasabb térben levőé, és a jel zérópontja pedig a magasabb térerősségek felé tolódik el. Meg kell említeni, hogy néhány alacsonyhőmérsékleti mérésnél [1,16] a szkin-mélységnél vastagabb mintákon sem figyelték meg az elmélet által megjósolt torzulást, a jelenség magyarázata azonban hiányzik.

E torzulás elkerülése a célja a vékony minták használatának. A vékony minták közül technikailag legkönnyebben a porminták állíthatók elő. A pormintákban természetesen a krisztallitok irány szerinti eloszlása izotróp és rajtuk a MMR spektrum paramétereinek csak az összes kristálytani irányra átlagolt középértékét határozhatjuk meg. A fémeken végzett méréseket majdnem kizárólag csak pormintákon végezték. Az izotróp krisztallitorientációjú fóliatekercseken végzett mérések pl. [1,17], [1,18] információtartalma a pormintákéval azonos.

A továbbiakban röviden szeretnénk összefoglalni és jellemezni az anizotróp krisztallitorientációjú mintákon végzett vizsgálatok eredményeit. Anizotróp krisz-tallitorientációjú minták a texturák és természetesen az egykristályok.

a) Egykristályok

Cd egykristály. Mérték a Knight eltolódás anizotrópiáját [1,19], továbbá egy rövid közlemény szerint a jelszélességet anizotrópnak találták [1,20].

Fehér ón egykristály. Mérték és értelmezték a Knight eltolódás anizotrópiáját, és mérték a vonal-szélességet a kristálytani orientáció függvényében [1,21]. Bár a vonal-szélesség értelmezése hiányzik, megállapítják, hogy az nagyságban is és irányfüggésben is különbözik a csak dipól-dipól kölcsönhatás feltételezése alapján várhatótól.

Cu és Al egykristályok. "Az említett két egykristályos méréssel szemben, ezeket a méréseket a szkin-mélységnél jóval vastagabb mintákon végezték a [001], [110] és [111] kristálytani irányokban [1,22]. Megállapításaik a Knight eltolódás izotrópiájára és a vonalszélesség négyzetes középértékének (második momentumnak) az anizotrópiájára vonatkoznak. A második momentum mért értékeit a dipóldipól kölcsönhatás alapján számolható elméleti értékkel hasonlítják össze. A számolt és mért értékek — hasonlóan mint pormintákon — nem egyeznek.

A vastag minta használata következtében a detektált MMR jel $\chi' + \chi''$ -vel arányos és így sem a második momentum, sem a Knight eltolódás közvetlen meghatározását nem teszi lehetővé. A szerzők a Kramers—Kronig összefüggéseken alapuló numerikus módszert dolgoztak ki a χ'' módusnak a kevert jelből való leválasztására, és az így kapott χ'' alapján határozták meg a Knight eltolódás és a második momentumok értékét. A közvetett meghatározáson kívül felhívjuk a figyelmet a második momentum mérések szokatlanul nagy, átlagosan $\pm 10\%$ -os, és a Knight eltolódás $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ -es mérési hibájára is. E mérések eredményeire a továbbiakban még visszatérünk.

b) Texturák

Fémtexturán végzett MMR mérésről tudomásunk szerint csak *Faulkner* [1,23] tesz említést. Mérési eredményeit abban foglalhatjuk össze, hogy hengerelt és hőkezelt réz fóliák MMR jeleinek a szélessége anizotrópiát mutat, az anizotrópia — szerinte — a textura és a dipól-dipól kölcsönhatás alapján értelmezhető. A rövid közleményből a mérési eredmények hiányoznak és az értelmezést meg sem kísérli a szerző.

Kitüntetett orientációjú nem fémes anyagok közül csak a forrón préselt BeO poron végzett mérések eredményei ismeretesek [1,24]. Az értelmezésnél figyelembe vették a texturának a kvadrupól effektusra való hatását. A mérések néhány kétértelműség tisztázását tették lehetővé.

Az elmondottak alapján megállapítható, hogy a fémek MMR spektrumának anizotrópiájára vonatkozó vizsgálatok és a belőlük levont következtetések nagyon hiányosak az irodalomban. A hiányosság oka nyilvánvalóan a szkin-effektusban keresendő, valamint abban, hogy a fóliaegykristályok előállítása nem a legegyszerűbb technológiai feladat. Fóliaegykristályok hiányában a texturák anyagmintaként való felhasználásának kérdését vetjük fel, azt remélve, hogy vizsgálatuk alapján kapott információ közel azonos az egykristályokon várhatóval.

Természetesen felmerül az a kérdés is, hogy a várható információ megéri-e az esetleges bonyolult szövetszerkezet figyelembevételével kapcsolatos munkát.

A rézfóliákon végzett vizsgálatainknak [1,25] a célja kettős volt:

a) Ismert — lehetőség szerint egyszerű — fémtexturán mérni az atommagok által érzett lokális terek értékét különböző kristálytani irányokban, és

b) kvantitatíve értelmezni a mérési eredményeket a krisztallitorientáció szórásának a figyelembevételével.

Korábbi méréseinkben [1,25] a rézfóliákon, valamint a pormintákon más szerzők által megfigyelt többletmomentum (ami alatt a mért és a dipól-dipól kölcsönhatás alapján számolt második momentumok különbségét értjük) eredének tisztázása volt a célja méréseink kiterjesztésének, azaz a nagytisztaságú Johnson-Matthey fóliákon és a pormintákon végzett vizsgálatoknak.

A többletmomentummal (illetve többletkiszélesedéssel) kapcsolatos kérdések közül a bevezetésben csak egyet említünk meg. *Redfield* [1,26] szerint a vonalszéles-

томра к.

ség meghatározásában fontos szerepe van a magok között ható pszeudo-kicserélődési kölcsönhatásnak. A kicserélődési állandóra vonatkozó bizonyos feltételezések mellett (lásd 6. C. fejezet) a ⁶³Cu izotóp MMR jelének egyes paraméterei nagyszerűen értelmezhetők. Feltételezve, hogy a kicserélődés valóban fennáll, a ⁶⁵Cu izotóp MMR jelének második momentumához közel kétszer akkora járulékot ad, mint a ⁶³Cu izotópéhoz, a kicserélődési állandó ugyanolyan értéke mellett. A ⁶⁵Cu izotóp

1,1. TÁBLÁZAT

Atommagok jellemző tulajdonságai (Varian Associates, Palo Alto, California táblázata alapján)

Izotóp	Spin ħ cgység	Előford. %-ban	Mågneses mom. [mm]	El. kvadr. mom. [10 ⁻²⁴ cm ²]	Rez. frekv. 10 ⁴ Oe térb. [Mc/s]
1H	1/2	99,98	2,79270		42,577
² H	1	1,56.10-2	0,85738	$2,77 \cdot 10^{-3}$	6,536
7Li	3/2	92,57	3,2560	-4,2.10-2	16,547
⁶³ Cu	3/2	69,09	2,2206	0,15	11,285
⁶⁵ Cu	3/2	30,91	2,3790	0,14	12,090

MMR jelének második momentumát csak *Gutowsky* [1,27] mérte, és szerinte a többletmomentum a ⁶⁵Cu izotópnál 0,6 Oe², a ⁶³Cu izotópnál pedig 0,7 Oe².

E munkában a vákuumban hőkezelt réz fólia és pormintákon végzett mérések eredményeit és az eredmények értelmezését foglaltuk össze.

Az 1,1 táblázatban a mérésekhez felhasznált atommagok jellemző tulajdonságait adtuk meg.

2. Elméleti összefoglalás

E fejezetben röviden összefoglaljuk azokat az elméleti meggondolásokat, amelyekre a kísérleti eredmények értelmezése során szükségünk lesz. Részletesebben foglalkozunk az atommag és a környezet közti mágneses kölcsönhatásokkal és a MMR spektrumra gyakorolt hatásukkal. Mivel vizsgálatainkat jól hőkezelt, köbös szimmetriájú mintákon végeztük, az atommag és környezete között fellépő elektromos kvadrupol kölcsönhatás kérdését csak vázlatosan érintjük.

Megvizsgáljuk az atommagok viselkedését külső mágneses terekben (A. pont), az atommagok közötti dipól-dipól kölcsönhatás szerepét a spektrum kialakításában (B. pont), foglalkozunk a vezetési elektronoknak a spektrumra gyakorolt hatásával (C. pont), az elektromos kvadrupól kölcsönhatással (D. pont), és végül a rövid spinrács relaxációs idő következtében fellépő kiszélesedéssel (E. pont).

A) Atommagok külső mágneses terekben. A mag helvén levő mágneses tér definíciója

Helyezzünk egyetlen $\mathscr{I}\hbar$ spinű és $\mu_m = \gamma_m \mathscr{I}\hbar$ (\mathscr{I} : spinkvantumszám, \hbar a 2π -vel osztott Planck állandó, γ_m a mag girómágneses faktora a felírt mennyiségek pedig a spin, ill. mágneses momentum maximális mérhető komponensét jelentik.) mág-

RÉZ MAG MÁGNESES REZONANCIA SPEKTRUMÁNAK VIZSGÁLATA

neses momentumú atommagot H_0 állandó z irányú külső mágneses térbe. A mag Hamilton operátora:

$$\mathscr{H}_{z} = -\gamma_{m}\hbar H_{0}\mathscr{I}_{z}, \qquad (2,1)$$

F.: a magspin z komponensének operátora.

A *H*, operátor sajátértékei pedig

$$E_m = -\gamma_m \hbar H_0 m', \qquad (2,2)$$

ahol m' az atommag mágneses kvantumszáma, és lehetséges értékei: $m' = \mathscr{I}$; $\mathscr{I} - 1$; ... $-\mathscr{I}$.

Az energianívók egyenlő távolságra helyezkednek el egymástol, a szomszédos nívók energiakülönbsége:

$$\Delta E = \gamma_m \hbar H_0. \tag{2,3}$$

Várható, hogy külső perturbáló tér hatására az energianívók között átmenet jön létre. A magrezonancia technikában alkalmazott, a H_0 térre merőleges x irányú változó H'_1 amplitúdójú mágneses tér esetén a perturbáló operátor

$$\overline{\mathscr{H}}_{\text{pert}} = -\gamma_m \hbar H_1' \overline{\mathscr{I}}_x \cos \omega t \tag{2,4}$$

alakú, ahol \mathscr{I}_x : a spin x komponensének operátora és ω pedig a gerjesztő tér körfrekvenciája.

A $(m''|\mathscr{I}_x|m')$ mátrixelemek csak $m'' = m' \pm 1$ esetben különböznek zérótól, megengedett átmenetek csak szomszédos nívók között jöhetnek létre. Az energiamegmaradás törvénye alapján kapjuk a rezonancia feltételt:

$$\hbar\omega_0 = \Delta E = \gamma_m \hbar H_0, \quad \text{azaz} \quad \omega_0 = \gamma_m H_0. \tag{2,5}$$

Ha a kiszemelt atommagnak a környezetében mágneses momentummal rendelkező szomszédok vagy mozgó töltések vannak, akkor az általuk keltett mágneses tér az atommag helyén különbözik zérótól (illetve az általunk alkalmazott H_0 tértől), és értéke a környezet tulajdonságaitól függ. Számítása úgy történik, hogy meghatározzuk az atommag Zeeman energiájának sajátértékeit, és a (2,3) egyenletnek megfelelő

$$\Delta E = \gamma_m \hbar H \tag{2,6}$$

összefüggést az atommag helyén levő mágneses tér definíciós egyenletének tekintjük. Ebben az esetben a lehetséges energianívók közti megengedett átmenetek gerjesztéséhez szükséges váltakozó mágneses tér körfrekvenciájának és az atommag giromágneses faktorának az ω/γ_m hányadosa az atommag helyén levő mágneses térrel lesz egyenlő,

$$\frac{\omega}{\gamma_m} = H. \tag{2,7}$$

Ez utóbbi összefüggésünk a tér MMR módszerrel történő kísérleti meghatározására is utal.

Nagyszámú atommagot tartalmazó ferro-ferri, vagy antiferromágneses, illetve külső mágneses térbe helyezett dia- vagy paramágneses minták esetén eleve nem lehetünk bizonyosak afelől, hogy az atommag helyén levő tér értéke minden egyes TOMPA K.

atommagnál ugyanaz, a tapasztalat szerint a tér atommagtól atommagig változik. A térerősség eloszlását a g(H) sűrűségfüggvény írja le. Azonnal hozza kell tennünk, hogy g(H) nem minden esetben határozható meg elméletileg. Nagyszámú atommagból álló sokaságban az atommagoknál levő tér jellemzésére a statisztikus fizikában szokásos mennyiségeket, a tér $\langle H \rangle$ várható értékét $\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle$ szórásnégyzetét, stb. vezetjük be. Ebben az esetben (2,6) és (2,7) definíciós egyenleteink az átlagértékekre vonatkoznak. E mennyiségek értéke a legtöbb esetben elméletileg is és kísérletileg is meghatározható.

A tapasztalat azt mutatja, hogy az atommag helyén levő tér különböző eredetű járulékainak (pl. az atommagoktól vagy fémben a vezetési elektronoktól származó térnek) a hatása eltérő lehet, pl. az egyik csak az átlagértékét a másik pl. csak a szórásnégyzetét változtatja meg. Ennek alapján a különböző effektusok szétválaszthatók, egy összetett jelenség szétbontása válik lehetővé, és az elemzés az anyag törvényeinek mélyebb megismeréséhez vezet.

B) Dipól-dipól kiszélesedés merev rácsokban] A Van Vleck elmélet

Köbös szimmetriájú, nem ferro-, ferri- vagy antiferromágneses szilárdságtestekben az atommagok közti dipól-dipól kölcsönhatás elsőrendű szerepet játszik a MMR spektrum tulajdonságainak a meghatározásában.

A várható effektus nagyságrendjéről könnyen kaphatunk felvilágosítást. Egy μ_m mágneses momentumú atommag tőle r távolságban $\mu_m/r^3 = H_{lok}$ rendű mágneses teret hoz létre, ennek nagysága $\mu_m = 10^{-23}$ erg/oersted és r = 2 Å értékeknél $H_{lok} \simeq 1$ oersted. Ez a tér a külső mágneses térrel azonos vagy ellentétes irányú lehet, és így az atommag helyén levő térerősség szórását, azaz a rezonancia jel kiszélesedését idézi elő. A tér értéke független a külső térerősség szórása lényegesen kisebb az átlagértékénél, ezért a vonalszélesség kicsi és a MMR jel szilárdtestekben is detektálható.

Nagyon sok atommagból álló rendszer esetén meg kell határozni az átmeneteknek a dH térerősségtartományba eső hányadát, azaz g(H)dH-t (vagy a vele ekvivalens $f(\omega)d\omega$ -t), a g(H) (ill. $f(\omega)$) sűrűségfüggvényt a rezomancia jel alakfüggvényének nevezik. A feladat csak kevésszámú atommagot tartalmazó rendszerekre (ún. két, három és négy-spinrendszerekre) oldható meg egzaktul. N számú spin kölcsönhatása esetén meg kell elégednünk a g(H) sűrűségfüggvény momentumaira (második, negyedik momentum) vonatkozó szerényebb elméleti kijelentésekkel. Az ún. momentum módszer kidolgozása Van Vleck nevéhez fűződik [2,1] és részletes leírása megtalálható [1,3]-ban és [1,4]-ben is. A továbbiakban vázlatosan ismertetjük a meggondolások lényegét.

a) A kölcsönhatás Hamilton operátora

N számú μ_m mágneses momentumú atommag (a továbbiakban N spin) dipóldipól kölcsönhatási operátora:

$$\overline{\mathscr{H}}_{d} = \frac{1}{2} \sum_{j,k} \left[\frac{(\bar{\mu}_{mj} \cdot \bar{\mu}_{mk})}{r_{jk}^{3}} - 3 \frac{(\bar{\mu}_{mj} \cdot \bar{r}_{jk})(\bar{\mu}_{mk} \cdot \bar{r}_{jk})}{r_{jk}^{5}} \right],$$
(2,8)

ahol $\mu_m = \gamma_m \hbar \overline{\mathcal{F}}$ a mag mágneses momentumának, \overline{r}_{jk} a j és k mag helyvektorának operátora, továbbá r_{jk} a helyvektor abszolút értéke. Az összegezésből a j=k tag természetesen kimarad.

Az operátor két részre bontható a

$$\overline{\mathscr{H}}_{d} = \overline{\mathscr{H}}_{d}^{0} + \overline{\mathscr{H}}_{d}^{r} \tag{2,9}$$

összefüggésnek megfelelően, ahol \mathcal{H}_d^0 a problémához jobban simuló $(r; \Theta; \Phi)$ polárkoordinátákban felírva:

$$\overline{\mathscr{H}}_{d}^{0} = \frac{1}{4} \gamma_{m}^{2} \hbar^{2} \sum_{j,k} \frac{(1 - 3\cos^{2}\Theta_{jk})}{r_{jk}^{3}} \left(3\overline{\mathscr{J}}_{zj}\overline{\mathscr{J}}_{zk} - \overline{\mathscr{J}}_{j}\overline{\mathscr{J}}_{k}\right), \qquad (2,10)$$

ahol $\overline{\mathscr{I}}_j$ a j mag spin operátora, $\overline{\mathscr{I}}_{zj}$ a j mag spin z komponensének operátora és Θ_{jk} a j-k helyvektor és H_0 által bezárt szög.

Megmutatható (lásd pl. [1,4], hogy a \mathscr{H}_d^r rész hatására az $\omega = 0$; $2\omega_0$; $3\omega_0$ stb. frekvenciákhoz eső spektrumvonalak jönnek létre a $(H_{10k}/H_0)^2$ viszonynak megfelelő, lecsökkent intenzitással. Tehát \mathscr{H}_d^r az $\omega = \omega_0$ körüli jel alakjának kialakításában egyáltalán nem játszik szerepet. Mivel általában kísérletileg csak az $\omega = \omega_0$ körüli spektrum vizsgálata lehetséges, ezért a \mathscr{H}_d operátorból a \mathscr{H}_d^r részt a továbbiakban elhagyjuk.

Tehát a magspin rendszer redukált Hamilton operátora Ho térben:

$$\overline{\mathscr{H}}\sum_{k} -\gamma_{m}\hbar H_{0}\overline{\mathscr{I}}_{zk} + \frac{1}{4}\gamma_{m}^{2}\hbar^{2}\sum_{j,k}\frac{(1-3\cos^{2}\Theta_{jk})}{r_{jk}^{3}}(3\overline{\mathscr{I}}_{zj}\overline{\mathscr{I}}_{zk} - \overline{\mathscr{I}}_{j}\overline{\mathscr{I}}_{k}), \quad (2,11)$$

ahol az első tag (\mathcal{H}_z) a nem kölcsönható magok Hamilton operátora H_0 térben. A \mathcal{H}_z és \mathcal{H}_d^0 operátorok felcserélhetők [1,4] és így szimultán saját függvénnyel rendelkeznek. Jelöljük \mathcal{H}_d^0 saját függvényeit $|\alpha\rangle$, sajátértékeit E_α -val, a Zeeman probléma sajátfüggvényeit $|M\rangle$ -el, sajátértékeit $-\gamma_m \hbar H_0 M$ -el, a szimultán sajátfüggvényt pedig $|M\alpha\rangle$ -val. A feladat a

$$\left(\mathcal{H}_{a} + \mathcal{H}_{d}^{0}\right)|M\alpha\rangle = \left(-\gamma_{m}\hbar H_{0}M + E_{\alpha}\right)|M\alpha\rangle \tag{2.12}$$

sajátértékegyenlet megoldása, ami azonban gyakorlatilag nem lehetséges. A Van Vleck elméletnek vagy más néven momentum módszernek éppen az a lényege, hogy az egzakt sajátfüggvények és sajátértékek ismerete nélkül lehetővé teszi néhány spektrum-jellemző kiszámítását.

b) Az abszorpció atomi elmélete

A fejezet célja a magszuszceptibilitás imaginárius részének, χ'' -nek a kifejezése mikroszkopikus mennyiségekkel. A számolás a mikroszkopikus és makroszkopikus jellemzőkkel kifejezett abszorbeált teljesítmények összehasonlítása alapján történik. A sokspin rendszer energiasajátértékeit E_a , E_b -vel jelölve, a megfelelő energianívó $p(E_a)$... betöltöttségét termikus egyensúly esetén a Boltzmann faktor határozza meg,

$$p(a) = \frac{e^{-E_a/kT}}{\sum_{E_a} e^{-E_c/kT}},$$
(2.13)

TOMPA K.

ahol k a Boltzmann állandó, T az abszolút hőmérséklet, E_c pedig a teljes sajátérték spektrumon végig megy.

Ha a rendszer kezdetben $|a\rangle$ állapotban volt, akkor az $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ átmenet következtében a rendszer által időegység alatt felvett energia (abszorpciós sebesség):

$$\overline{P}_{ab} = \hbar \omega w_{ab} [p(E_a) - p(E_b)].$$
(2,14)

Olyan kis amplitúdójú, (2,4) alakú monokromatikus perturbáció esetén, amelynél a perturbáló mátrix-elem abszolút értéke kisebb, mint a nívószélesség, a W_{ab} átmeneti valószínűség értéke (pl. [1,4])*,

$$W_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{H_1'^2}{4} |(a|\bar{\mu}_x|b)|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega), \qquad (2,15)$$

ahol $\bar{\mu}_x = \sum_k \bar{\mu}_{xk}$ a sokspin rendszer eredő mag mágnesezettség x komponensének operátora.

A spin rendszer által felvett teljesítmény:

$$\bar{P} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{H_1'^2}{4} \hbar \omega \sum_{E_b > E_a} \left[p(E_a) - p(E_b) \right] |(a|\bar{\mu}_x|b)|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar \omega).$$
(2,16)

A teljesítmény klasszikusan is kiszámítható, értéke

$$\bar{P} = \frac{\omega}{2} H_1^{\prime 2} \chi''.$$
(2,17)

(2,16) és (2,17) összehasonlítása alapján

$$|\chi''(\omega) = \pi \sum_{E_a, E_b} [p(E_a) - p(E_b)] |(a|\bar{\mu}_x|b)|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega),$$
(2.18)

ahol az $E_b > E_a$ korlátozást azzal szüntettük meg, hogy χ'' értelmezési tartományát formálisan kiterjesztettük negatív ω' -kra is. Az így definiált $\chi''(\omega)$, ω -nak páratlan függvénye.

A továbbiakban a rácsváltozókat paraméterekként kezeljük és így az a, b, ... kvantumszámok csak a spinekre vonatkoznak.

További egyszerűsítést jelent a magashőmérsékleti közelítés alkalmazása, amelynek feltételei $E_b - E_a \ll kT$, és az, hogy az N spin állapotösszege $(2\mathscr{I} + 1)$ szerese az (N-1) spin állapotösszegének.

Így kapjuk $\chi''(\omega)$ végső alakját

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi \hbar \omega}{(2\mathscr{I} + 1)^N kT} \sum_{a,b} |(a|\bar{\mu}_x|b)|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar \omega).$$
(2,19)

Mivel a MMR jel frekvenciaegységekben kifejezett szélessége sokkal kisebb ω -nál, ezért a jel kis frekvencia tartományában ω állandónak tekinthető és $\chi''(\omega)/\omega$ menynyiséget is használhatjuk a görbealak jellemzésére. Ez a mennyiség ω -nak páros függvénye.

* Az időtől független (2,15) akkor érvényes, ha létezik egy olyan τ karakterisztikus idő, amelyen belül a betöltöttségek változása elhanyagolható, és a nivószélesség $\delta E \gg \hbar/\tau$. (τ -nál rövidebb időtartamú változásokról információt nem kapunk.)

c) Momentum módszer

Az előző fejezetben mondottak alapján tehát az

$$f(\omega) = \sum_{a,b} |(a|\bar{\mu}_x|b)|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega)$$
(2,20)

összefüggést használjuk a rezonancia abszorpciós görbealak jellemzésére. $\chi''(\omega)$ és $f(\omega)$ között egyértelmű összefüggés van, és az alább definiálandó momentumok mindkét mennyiségre nagyon jó közelítéssel ugyanazok.

 $f(\omega)$ momentumait és centrális momentumait az alábbi összefüggések adják:

 $\langle \omega^n \rangle = \frac{\int\limits_0^\infty \omega^n f(\omega) \, d\omega}{\int\limits_0^\infty f(\omega) \, d\omega},\tag{2,21}$

illetve

$$\langle \Delta \omega^n \rangle = \frac{\int\limits_{0}^{\infty} (\omega - \langle \omega \rangle)^n f(\omega) \, d\omega}{\int\limits_{0}^{\infty} f(\omega) \, d\omega}.$$
(2,22)

(2,21) n=1 esetén adja a frekvencia várható értékét és (2,22) n=2, ill. n=4 esetén — nem éppen következetes, de az irodalomban elterjedt elnevezés szerint — a MMR jel második, ill. negyedik momentumát.

Felhasználva az $\omega = \gamma_m H$ rezonancia feltételt (2,21) és (2,22)-vel analóg kifejezések írhatók fel a lokális mágneses tér momentumaira és centrális momentumaira.

Vizsgáljuk meg először a rezonancia frekvencia (ill. az atommagok helyén levő lokális térerősség) várható értékét. Az elmélet szerint [1,4]:

$$\int_{0}^{\infty} \omega f(\omega) \, d\omega = \frac{\omega_0}{2\hbar} \operatorname{Sp}\{\bar{\mu}_x^2\}; \quad \int_{0}^{\infty} f(\omega) \, d\omega = \frac{1}{2\hbar} \operatorname{Sp}\{\bar{\mu}_x^2\}, \tag{2.23}$$

és így

 $\langle \omega \rangle = \omega_0; \quad \text{ill.} \quad \langle H \rangle = H_0.$ (2,24)

Tehát a rezonancia frekvencia várható értéke nem tolódik el a dipól-dipól kölcsönhatás következtében, az $\omega_0 = \gamma_m H_0$ összefüggésnek megfelelően pontosan a H_0 térhez tartozó rezonancia frekvenciával egyenlő. Ugyanaz vonatkozik a H tér várható értékére is.

Az elmélet szerint a frekvenciaszórás négyzete,

$$\left[\left\langle \Delta \omega^2 \right\rangle = -\frac{\operatorname{Sp}\left\{ \left[\mathscr{H}_d^0, \, \bar{\mu}_x \right]^2 \right\}}{\operatorname{Sp}\left\{ \bar{\mu}_x^2 \right\}} \,. \tag{2,25} \right]$$

Az összefüggés alapján látható, hogy a $\overline{\mu}_x$ operátorral felcserélhető kölcsönhatások nem adnak járulékot a második momentumhoz, így pl. az $\overline{\mathscr{F}_j} \cdot \overline{\mathscr{F}_k}$ típusú skaláris kölcsönhatás sem.

TOMPA K.

A spurok kiszámításánál figyelembe veszik, hogy a spur értéke független az ortonormált teljes függvényrendszer választásától, és így a spurképzés az $m_1, m_2, ..., m_N$ kvantumszámokkal jellemzett N darab individuális spinfüggvény szorzatára történik.

A magasabb momentumokat mérési eredményeink értelmezésénél nem fogjuk felhasználni, így velük itt nem foglalkozunk.

A spurképzés után

$$\left\langle \Delta \omega^2 \right\rangle = \frac{3}{4} \gamma_m^4 \hbar^2 \mathscr{I}(\mathscr{I}+1) \frac{1}{N} \sum_{j,k} \frac{(1-3\cos^2\Theta_{jk})^2}{r_{jk}^6} \tag{2,26}$$

összefüggést kapjuk. Amennyiben minden atommag azonos pozícióban foglal helyet, úgy az összeg független lesz az egyik indextől és a frekvenciaszórás négyzete

$$\left\langle \Delta \omega^2 \right\rangle = \frac{3}{4} \gamma_m^4 \hbar^2 \mathscr{I}(\mathscr{I}+1) \sum_k \frac{(1-3\cos^2\Theta_{jk})^2}{r_{jk}^6}.$$
 (2,27)

Az egyenlet jobboldalán minden tag $(\gamma_m H_{10k}^k)^2$ rendű, ahol H_{10k}^k a k mag hozzájárulása a j magnál levő lokális térerősséghez. Az egyenlet a lokális térerősség pontos definíciója $(\gamma_m^2$ -től eltekintve). Az elméleti és kisérleti momentumok közvetlenül összehasonlíthatók.

Mivel eddig csak azonos atommagok közti kölcsönhatást vettünk figyelembe, [2,27] baloldalát a továbbiakban $\langle \Delta \omega^2 \rangle_{\mathscr{II}}$ -vel jelöljük és a következő fejezetben megvizsgáljuk egy második nemrezonáns magfajta (jellemzői: γ'_m ; \mathscr{I}' ; μ'_m) hatását a γ_m ; \mathscr{I} és μ_m mennyiségekkel jellemzett rezonáns magok MMR spektrumára.

d) Kétféle spint tartalmazó rendszer

Két' nem azonos mágneses momentumú mag redukált dipól-dipól kölcsönhatási operátora [1,4]

$$\left(\overline{\mathscr{H}}_{d}^{0}\right)_{\mathscr{I}\mathscr{I}'} = \gamma_{m}\gamma'_{m}\hbar^{2}\sum_{k,l'}\frac{(1-3\cos^{2}\Theta_{kl'})}{r_{kl'}^{3}}\overline{\mathscr{I}}_{zk}\overline{\mathscr{I}}'_{zl'}, \qquad (2,28)$$

ahol a még nem definiált szimbólumok jelentése azonos a (2,10)-ben szereplőkével. Az $\mathscr{I} - \mathscr{I}'$ dipól-dipól kölcsönhatás járuléka a második momentumhoz

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle_{\mathscr{II}} = \frac{1}{3} \gamma_m^2 \gamma_m'^2 \hbar^2 \mathscr{I}' (\mathscr{I}'+1) \sum_{l'} \frac{(1-3\cos^2\Theta_{kl'})^2}{r_{kl'}^6}.$$
 (2,29)

Végül az I spinű mag MMR jelének teljes második momentuma

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \langle \Delta \omega^2 \rangle_{\mathcal{J}\mathcal{J}} + \langle \Delta \omega^2 \rangle_{\mathcal{J}\mathcal{J}'}. \tag{2,30}$$

e) A második momentum értéke kétféle magspint tartalmazó lapcentrált köbös rácsra

(2,30)-ban a rácsösszeg tartalmazza a kristályrács jellemző tulajdonságait és az állandó mágneses térnek a kristályhoz viszonyított helyzetét. Vezessünk be két azonos origójú koordinátarendszert, az egyik a laboratóriumi koordinátarendszer $L(x, y, z || H_0)$, a másik a kristályhoz rögzített koordinátarendszer $K(x_k, y_k, z_k)$.

RÉZ MAG MÁGNESES REZONANCIA SPEKTRUMÁNAK VIZSGÁLATA

 \overline{H}_0 vektor, illetve az \overline{r}_{jk} vektor iránykoszinuszait a K rendszerben $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, ill. $\xi_{jk}, \eta_{jk}, \zeta_{jk}$ -val jelöljük. Ezen iránykoszinuszok felhasználásával az ismert összefüggés alapján

$$\cos \Theta_{ik} = \lambda_1 \xi_{ik} + \lambda_2 \eta_{ik} + \lambda_3 \zeta_{ik}. \tag{2,31}$$

Elvégezve az összegekben a kijelölt műveleteket és figyelembe véve a rács szimmetriatulajdonságait, (2,31) alapján a következő eredményt kapjuk lapcentrált köbös rácsra [2,2]:

$$\sum_{k} \frac{(1-3\cos^{2}\Theta_{jk})^{2}}{r_{jk}^{6}} = [a - b(\lambda_{1}^{4} + \lambda_{2}^{4} + \lambda_{3}^{4})],$$

$$a = \frac{1}{2} \sum_{k} r_{jk}^{-6} [7 - 9(\xi_{jk}^{4} + \eta_{jk}^{4} + \zeta_{jk}^{4})],$$

$$b = \frac{1}{2} \sum_{k} r_{jk}^{-6} [9 - 15(\xi_{jk}^{4} + \eta_{jk}^{4} + \zeta_{jk}^{4})].$$
(2,32)

Kiszámítva a rácsösszegeket, felírhatjuk a kétféle mágneses momentumú magot tartalmazó lapcentrált köbös rács MMR jelének második momentumát az atommag és a kristályrács jellemző tulajdonságainak a függvényében. Felhasználva [2,2] numerikus eredményeit, a második momentum értéke mágneses térerősség egységekben, $\langle \Delta \omega^2 \rangle = \gamma_{\pi}^2 M_{5}^{\circ}$ alapján:

$$M_{2}^{e} = 44,17\hbar^{2} \left[\gamma_{m}^{2} \mathscr{I}(\mathscr{I}+1)p + \frac{4}{9} \gamma_{m}^{\prime 2} \mathscr{I}'(\mathscr{I}'+1)p' \right] d^{-6} \times \times [2,171 - (\lambda_{1}^{4} + \lambda_{2}^{4} + \lambda_{3}^{4})], \qquad (2,33)$$

ahol p a rezonáns, p' a nemrezonáns magfajta előfordulási valószínűsége, és d a lapcentrált köbös elemi cella rácsállandója. A formula felírásánál természetesen feltételeztük, hogy a kétféle mag a rácshelyeken statisztikusan oszlik el.

f) A MMR jel többi paraméteréről

A második momentum nem ad felvilágosítást a MMR jel alakjáról, ahhoz magasabb momentumok ismerete is szükséges. Annak ellenére, hogy Van Vleck eredeti munkájában teljesen általánosan meghatározta a negyedik momentum értékét is, konkrét kristályszerkezetre való alkalmazása csak primitív köbös rács esetében ismert [2,1]. A további magasabb momentumok közül pedig csak a hatodik momentumot számolták ki a primitív köbös rács (100) típusú irányaiban [1,3]. Bár a számításoknak elvi akadálya nincs, az elvégzendő hosszadalmas munka mindenkit elriaszt a bonyolultabb kristályszerkezetekre vonatkozó konkrét számításoktól.

Jól ismert tény, hogy a negyedik momentum és a második momentum segítségével definiált

$$k = \frac{M_4}{M_2^2}$$
(2,34)

mennyiség görbealakról görbealakra változik. Gauss, Lorentz négyszög és háromszög alakú sűrűségfüggvényekre az eredmények [2,2]-ben megtalálhatók (pl. Gauss

TOMPA K.

eloszlás esetén az értéke három). Ezért a k mennyiséget a MMR jel alakparaméterének tekintjük.

A negyedik és második momentumra vonatkozó általános összefüggések (lásd pl. [1,3]), továbbá a primitív köbös rácsra vonatkozó eredmények a k alakparaméterre 3-nál kisebb, a kristálytani iránytól kismértékben függő eredményt adnak. Tehát a dipól-dipól kölcsönhatás alapján várható jelalak laposabb tetejű, mint a Gauss görbe.

A vonalszélességek közelítő kiszámításánál mégis a Gauss-görbe közelítést szokták alkalmazni. Ekkor a félintenzitásnál mért szélesség [2,1]:

$$\Delta h_{1/2} = 2.35 [M_2^e]^{1/2}, \tag{2.35}$$

az inflexiós pontok távolsága pedig

$$h_1 = 2[M_2^e]^{1/2}.$$
 (2,36)

A (2,33), (2,34) és (2,36) összefüggésekben szereplő M_2 , M_4 , k és h_1 mennyiségek értéke kísérletileg is meghatározható, az összefüggések pedig a kiértékelés elméleti alapjául szolgálnak.

C) Mágneses kölcsönhatás az atommagok és az elektronok között

Egy atommag és egy elektron között fellépő mágneses kölcsönhatás Hamilton operátorát először Fermi határozta meg az elektron relativisztikus Dirac-féle elmélete alapján [2,3]. Ha L, \bar{S} , ill. $\bar{\mathscr{I}}$ -vel jelöljük az elektron pálya, spin, ill. a magspin impulzus momentumok operátorait, akkor a kölcsönhatás a következőképpen írható:

$$\overline{\mathscr{H}}_{em}' = \gamma_e \gamma_m \hbar^2 \left[\frac{(\overline{L} - \overline{S})\overline{\mathscr{I}}}{r^3} + \frac{3(\overline{S} \cdot \overline{r})(\overline{\mathscr{I}} \cdot \overline{r})}{r^5} + \frac{8\pi}{3} (\overline{S} \cdot \overline{\mathscr{I}}) \delta(\overline{r}) \right], \qquad (2,37)$$

ahol γ_e az elektron giromágneses faktora (a $\mu_e = \gamma_e Sh$ összefüggéssel definiálják), \bar{r} a mag-elektron rádiuszvektor, r annak abszolút értéke és $\delta(\bar{r})$ pedig a delta-függvénye. A szögletes zárójel első két tagja a klasszikus fizikából jól ismert dipól-dipól kölcsönhatás operátor alakja és a harmadik tag pedig az ún. Fermi-féle kontakt kölcsönhatás. Több kompenzálatlan elektron esetén a \mathcal{H}_{em} operátor a (2,37) alatt felírt \mathcal{H}'_{em} operátorok összege lesz.

A kölcsönhatásnak két --- számunkra fontos --- következménye van:

a) a MMR spektrum eltolódását idézi elő (Knight eltolódás),

b) az atommagok között fellépő indirekt kölcsönhatás forrásául szolgál, ami a MMR spektrum kiszélesedését vonja maga után.

a) Knight eltolódás

A magok és az elektronok közti mágneses kölcsönhatás eredetére nézve kétféle lehet, vagy a kompenzálatlan spinű elektronok eredő mágneses momentumával, vagy a külső mágneses tér által indukált pályamomentummal való kölcsönhatásból származik. Mindkét esetben a rezonancia jel eltolódását idézi elő. Az első típusú eltolódást – felfedezője után – Knight eltolódásnak, a másodikat pedig kémiai eltolódásnak nevezik. Mindkét eltolódás az atommagok helyén fellépő, minden atommagnál azonos, belső mágneses tér következménye. Dia- és paramágneses anyagokban az atommagok helyén levő térerősségek átlagértéke csak külső mágneses tér alkalmazása esetén különböznek zérótól, és a külső tér térerősségével arányos.

A kémiai eltolódás eredete végeredményben ugyanaz, mint a diamágnességé és hasonlóan általános tulajdonsága minden elektront tartamazó anyagnak, mint a diamágnesség. Az atommag helyén levő térerősség H_0 külső tér esetén:

$$H = H_0(1 - \sigma), \tag{2.38}$$

ahol a σ dimenziótlan mennyiség az árnyékolási állandó. Értéke protonok esetén 10^{-5} rendű, és a rendszám növelésével nő. Tekintettel arra, hogy elektronok nélküli "csupasz" atommagok MMR spektrumát eddig nem vették fel, csak viszonylagos kémiai eltolódás értékek mérhetők. A kémiai eltolódást szilárdtestek MMR spektrumának kiértékelésénél — néhány esettől eltekintve — általában nem szokták figyelembe venni.

A továbbiakban a kompenzálatlan elektronspinek által, a mag helyén keltett mágneses tér kérdésével foglalkozunk (lásd pl. [1,3], [1,4]). Az elektron magspin rendszer Hamilton operátora:

$$\overline{\mathscr{H}} = \overline{\mathscr{H}}_e + \overline{\mathscr{H}}_m + \overline{\mathscr{H}}_{em}, \qquad (2,39)$$

ahol $\overline{\mathscr{H}}_e$ a különálló elektronspin rendszerre, $\overline{\mathscr{H}}_{em}$ a különálló magspin rendszerre és $\overline{\mathscr{H}}_{em}$ pedig a két rendszer kölcsönhatására vonatkozik.

Ha nincs kölcsönhatás az atommagok és az elektronok között, úgy a magspin rendszer lehetséges energianívói a H_0 külső térben levő magspin rendszer nívóival azonosak, a nívók közti megengedett átmenetekhez tartozó körfrekvencia várható értéke $\omega_0 = \gamma_m H_0$ -lal. A magok közti dipól-dipól kölcsönhatás (amint a 2. B. c. fejezetben láttuk) nem okoz rezonanciajel eltolódást, mert (2,24) összefüggés szerint $\langle \omega \rangle = \omega_0$ -al (ill. $\langle H \rangle = H_0$ -al).

Ha a magok és elektronok közti mágneses kölcsönhatás nem zéró, a kompenzálatlan spinű elektronok egy belső mágneses teret hoznak létre az atommagok helyén, és tiszta fémekben ez a térerősség minden egyes atommagnál ugyanakkora, tehát a vonalszélességhez nem ad járulékot, csak a rezonancia jel középpontját tolja el egy nemfémes referencia mintáéhoz viszonyítva.

A szokásos laboratóriumi mágneses terekben ($\sim 10\ 000\ Oe$) a magspin-elektronspin kölcsönhatás perturbációnak tekinthető a magok Zeeman energiája mellett, és a feladat az energiakorrekció kiszámítása, tehát az

$$E_{em} = \int \psi^* \overline{\mathscr{H}}_{em} \psi \, d\tau_e \, d\tau_m \tag{2,40}$$

integrál kiszámítása, ahol az integrálás az elektron és magkoordinátákra (tér és spin) történik, a hullámfüggvényt pedig az elektron és mag hullámfüggvények szorzataként ($\psi = \psi_e \psi_m$) állítjuk elő. Méréseink során a magspin rendszer $\psi_m \rightarrow \psi'_m$ átmeneteit vizsgáljuk, és feltételezzük, hogy ezek az átmenetek az elektronspin rendszer ψ_e állapotait változatlanul hagyják. (2,40)-ben csak az elektronkoordinátákra integrálva olyan kifejezésre jutunk, amely az atommag helyén levő térerősség definíciójául szolgál) a kifejezésben a magkoordináták mint operátorok szerepelnek). (2,40) megoldása helyett tehát a következő egyszerűbb integrált számítjuk ki:

$$H_{em} = \int \psi_e^* \mathscr{H}_{em} \psi_e \, d\tau_e. \tag{2,41}$$

томра к.

Legyen az integrálban szereplő ψ_e hullámfüggvény a spinkoordinátával kiegészített Blochfüggvények szorzatából álló antiszimmetrikus sokelektron hullámfüggvény, és vizsgáljuk a kollektivizált elektronok által közvetlenül keltett lokális tér kérdését.

Foglalkozzunk "s-állapotú" vezetési elektronokkal.* A dipól-dipól kölcsönhatás hozzájárulása (2,41)-hez s-elektronokra zéró, és hatása csak "nem-sállapotú" elektronok esetén van. A Fermi-féle kontakt kölcsönhatás járuléka (2,41)hez viszont csak s elektronokra különbözik zérótól. A kölcsönhatás

 $\overline{\mathscr{H}}_{s} = \frac{8\pi}{3} \gamma_{e} \gamma_{m} \hbar^{2} \sum_{j,k} \left(\overline{\mathscr{I}}_{k} \cdot \overline{S}_{j} \right) \delta(\overline{r}_{jk})$ (2,42)

alakban írható, ahol $\overline{\mathscr{I}_k}$ ill. \overline{S}_j a k mag, ill. j elektron spin operátora és az $\overline{r}_{jk}j$, elektron tés a k magot összekötő vektor.

 H_{0f} állandó, z irányú mágneses térbe helyezve a mintát, a k mag hozzájárúlása (2,41)-hez:

$$-\gamma_m \hbar \mathscr{I}_{zk} \left[\frac{8\pi}{3} \langle |u(0)|^2 \rangle_F \chi_e^s H_{0f} \right], \qquad (2,43)$$

ahol $\langle |u(0)|^2 \rangle_F$ a Fermi felületnél levő elektron állapotokra átlagolt vezetési elektron sűrűség az atommag helyén, és χ_e^s az *s*-elektronok egy atomra eső Pauli szuszceptibilitása. Ez a hozzájárulás

$$\Delta H = \frac{8\pi}{3} \langle |u(0)|^2 \rangle_F \chi_e^s H_{0f}$$
(2,44)

lokális mágneses térerősségnek felel meg. ΔH független a mag k indexétől, tehát minden magra azonos. A vezetési elektronok polarizációja következtében fellépő effektív térerősség relatív értékét nevezik Knight eltolódásnak, azaz

$$K = \frac{\Delta H}{H_{0f}} = \frac{8\pi}{3} \langle |u(0)|^2 \rangle_F \chi_e^s.$$
(2,45)

Az irodalomban szokás még az $\langle |u(0)|^2 \rangle_F = \xi \Omega |\psi_s(0)|^2$ összefüggés alapján szabad atomban a mag helyén levő s-elektron sűrűséget bevezetni. ξ a megfelelően normált sűrűségnek hányadosa, Ω atomtérfogat.

Amennyiben "nem s" hullámfüggvényekkel leírható, anizotrop elektron eloszlás esetén a dipól-dipól kölcsönhatás is hozzájárul a mag helyén levő effektív tér kialakításához, úgy a Knight eltolódás anizotrópiáját idézi elő [1,8].

A vázolt elmélet csak a vezetési elektronok által közvetlenül keltett tér értékét adja meg. A mágneses anyagokon végzett "belső-tér" vizsgálatok, valamint az átmeneti fémek és ötvözeteik Knight eltolódásának a vizsgálata (összefoglalás és cikkgyűjtemény [2,4]-ben) hívta fel a figyelmet a "kicserélődési polarizációs" vagy más néven "törzspolarizációs" effektusnak az atommag helyén levő tér kialakításában játszott szerepére. A törzspólarizáció lényeges szerepet játszik még az olyan egyszerű elektron struktúrájú fémek Knight eltolódásánál is, mint a Li és Na [2,5]. A törzspolarizáció Li-nál 31%-kal, Na-nál 5,5%-kal növeli a Knight eltolódás értékét.

* Az "s-állapotú" és "nem-s-állapotú" felbontás az egy-elektron képnek felel meg.
Rézre vonatkozó, részletesen nem ismertetett számítások végeredménye [2,6]ban található. Eszerint a kicserélődési polarizációt is figyelembe véve, a Knight eltolódás a következő lesz:

$$\frac{\Delta H}{H_{0.f}} = \frac{8\pi}{3} \chi_e^s \langle |u(0)|^2 \rangle_F (1+R_s), \qquad (2,46)$$

az R. állandó értékét sajnos a szerzők nem adták meg.

Az összefüggés fizikailag nagyon jól érthető, mert a belső betöltött s-héjak polarizációját ugyanazok a polarizált kompenzálatlan vezetési elektronok keltik, amelyek közvetlenül is kölcsönhatnak a maggal.

b) másodrendű magspin-magspin kölcsönhatás, indirekt mágneses kölcsönhatás az atommagok között

A 2. B. fejezetben tárgyalt direkt kölcsönhatás mellett, az atommagok között fellép egy közvetett — az elektronok által közvetített — kölcsönhatás is. Az indirekt kölcsönhatás felfedezése molekulákban, és annak értelmezése *Hahn—Maxwell*, *Gutowsky—Mc Call—Slichter* és *Ramsey* [2,6], szilárdtestekre való kiterjesztése pedig *Ruderman—Kittel*, *Bloombergen—Rowland* és *Yosida* nevéhez fűződik [2,7]. A mágneses kölcsönhatást az atommag és az elektron között (2,37) összefüggés írja le, és — amint láttuk — a dipól-dipól és a Fermi-féle kontakt részből tevődik össze. Mindkét rész szerepet játszhat az indirekt magspin-magspin kölcsönhatás kialakításában és ennek megfelelően beszélhetünk "pszeudo-dipól" (ha a magspinelektronspin dipól-dipól kölcsönhatást kell figyelembe venni) és "pszeudo-kicserélődési" (ha a kontakt kölcsönhatással kell számolni) kölcsönhatásról.

Hasonlóan mint a Knight eltolódás elméleténél, csak az *s*-jellegű vezetési elektronok szerepét vizsgáljuk meg részletesebben az indirekt kölcsönhatás kialakításában.

Az elektronmag kölcsönhatás két, különböző mágneses momentumú atommagra

$$\overline{\mathscr{H}}_{em}^{s} = \frac{8\pi}{3} \gamma_{m} \gamma_{e} \hbar^{2} \overline{\mathscr{I}} \sum_{l} \overline{S}_{l} \delta(\overline{r}_{l} - \overline{R}) + \frac{8\pi}{3} \gamma'_{m} \gamma_{e} \hbar^{2} \overline{\mathscr{I}}' \sum_{l} \overline{S}_{l} \delta(\overline{r}_{l} - \overline{R}'), \quad (2, 47)$$

ahol γ_m , $\overline{\mathscr{I}}$ és \overline{R} , ill. γ'_m , \mathscr{I}' és R' az egyik, ill. a másik magfajta giromágneses faktora, spin operátora és helyvektora, \overline{S}_l és \overline{r}_l pedig az l elektron spin operátora és helyvektora. (2,47) röviden a következőképpen írható

$$\overline{\mathcal{H}}_{em}^{s} = \overline{\mathcal{H}}_{em} + \overline{\mathcal{H}}'_{em} = \overline{\mathcal{I}} \ \overline{G} + \overline{\mathcal{I}}' \overline{G}' = \sum_{\beta = x, y, z} \mathcal{I}_{\beta} G_{\beta} + \sum_{\beta' = x, y, z} \mathcal{I}_{\beta'} G_{\beta'}, \quad (2, 48)$$

ahol \overline{G} és \overline{G}' magspin koordinátákat nem tartalmaz.

A számolás a perturbációszámítás második közelítése alapján történik. Legyen az $|O\rangle$ sokelektron alapállapot energiája E_0 és az $|n\rangle$ gerjesztett állapoté E_n , a magok alapállapotát jelöljük $|\alpha'\rangle$ -val és gerjesztett állapotát $|\alpha'\rangle$ -vel, a megfelelő energiasajátértékeket E_{α} -val, ill. $E_{\alpha'}$ -vel. A rendszer perturbálatlan hullámfüggvénye a mag és elektron hullámfüggvények szorzata. Számoljuk a \mathscr{H}^s_{em} perturbáció következtében fellépő másodrendű energia eltolódást,

$$\left[\Delta E_{0\alpha}^{(2)}\right]' = \sum_{n,\alpha'} \frac{\left(0\alpha | \mathscr{H}_{em}^s| n\alpha'\right) \left(n\alpha' | \mathscr{H}_{em}^s| 0\alpha\right)}{\left(E_0 + E_\alpha\right) - \left(E_n + E_{\alpha'}\right)} \,. \tag{2,49}$$

425

Mivel $E_0 - E_n \gg E_\alpha - E_{\alpha'}$, és felhasználva (2,48)-at írhatjuk, hogy

$$[\Delta E_{0\alpha}^{(2)}]' \cong \sum_{n,\alpha'} (E_0 - E_n)^{-1} \{ (0\alpha | \widehat{\mathcal{H}}_{em} | n\alpha') (n\alpha' | \widehat{\mathcal{H}}_{em} | 0\alpha) + \\ (0\alpha | \widehat{\mathcal{H}}_{em} | n\alpha') (n\alpha' | \widehat{\mathcal{H}}_{em} | 0\alpha) + \\ (0\alpha | \widehat{\mathcal{H}}_{em} | n\alpha') (n\alpha' | \widehat{\mathcal{H}}_{em} | 0\alpha) + \\ (0\alpha | \widehat{\mathcal{H}}_{em} | n\alpha') (n\alpha' | \widehat{\mathcal{H}}_{em} | 0\alpha) \}.$$

$$(2,50)$$

A kapcsos zárójel első két tagja azt az energiaváltozást jelenti, amit akkor kapnánk, ha a vesszőtlen, ill. vesszős 1. ag egyedül lenne, számunkra az érdektelen, és így (2,50)-ből csak az utolsó két tagot tartjuk meg, így

$$\Delta E_{0\alpha}^{(2)} = \sum_{n,\alpha'} \frac{(0\alpha | \overline{\mathscr{H}}_{em} | n\alpha') (n\alpha' | \overline{\mathscr{H}}_{em} | 0\alpha)}{E_0 - E_n} + \text{konj. kompl.}$$
(2,51)

(2,48) felhasználásával (2,51) szeparálható,

$$\Delta E_{0\alpha}^{(2)} = \sum_{\beta,\beta'} \sum_{n} \frac{(0|\bar{G}_{\beta}|n) (n|\bar{G}_{\beta'}|0)}{E_0 - E_n} \sum_{\alpha'} (\alpha|\bar{\mathscr{I}}_{\beta}|\alpha') (\alpha'|\bar{\mathscr{I}}_{\beta'}|\alpha) + \text{konj. kompl.},$$

illetve kihasználva a teljes függvényrendszerre vonatkozó ismert összefüggést,

$$\Delta E_{0\alpha}^{(2)} = \sum_{\beta,\beta'} \sum_{n} \frac{(0|\bar{G}_{\beta}|n) (n|\bar{G}_{\beta'}|0)}{E_0 - E_n} (\alpha|\bar{\mathscr{I}}_{\beta}\bar{\mathscr{I}}_{\beta'}|\alpha) + \text{konj. kompl.}$$
(2,52)

Vegyük észre, hogy függetlenül az $|\alpha\rangle$ állapottól az energia korrekció értéke pontosan az, mint amit elsőrendű perturbáció számítással kapnánk \mathcal{H}_{eff} perturbáló operátor esetén, ahol

$$\overline{\mathscr{H}}_{eff} = \sum_{\beta,\beta'} \overline{\mathscr{I}}_{\beta} \overline{\mathscr{I}}_{\beta'} \left\{ \sum_{n} \frac{(0|\overline{G}_{\beta}|n) (n|\overline{G}_{\beta'}|0)}{E_0 - E_n} \right\} + \text{konj. kompl.}$$
(2,53)

(2,53)-ban szereplő mátrixelemek kiszámítása a Bloch elektronok hullámfüggvényeinek szorzatából alkotott antiszimmetrikus sokelektron hullámfüggvényekre történik. Az egyelektron állapotokat a \overline{k} és *s* (hullámvektor és spinkvantumszám) kvantumszámokkal írjuk le. Feltételezve, hogy

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*},$$
 (2,54)

(ahol $|\bar{k}| = k$, és m^* az elektron effektív tömege) a mátrixelemek kiszámíthatók és végeredményül kapjuk (lásd pl. [1,4])

$$\overline{\mathscr{H}}_{eff} = -2 \frac{\gamma_e^2 \gamma_m \gamma_m' \hbar^2 m^* \langle |u(0)|^4 \rangle_F}{9\pi} \frac{[\sin 2k_F R - 2k_F R \cos 2k_F R]}{R^4} \cdot (\overline{\mathscr{I}} \cdot \overline{\mathscr{I}}'), \quad (2,55)$$

ahol R a két mag egymástól mért távolsága, k_F a Fermi energiához tartozó hullámszám, és $\langle |u(0)|^4 \rangle_F$ a Fermi felületnél levő energiaállapotokra átlagolt vezetési elektronsűrűség a mag helyén.

 $\langle |u(0)\rangle_F$ helyett ismert mennyiségeket vezethetünk be az alábbi összefüggések alapján

$$\langle |u(0)|^{4} \rangle_{F} = \xi^{2} \Omega^{2} |\psi_{s}(0)|^{4},$$

$$a(s) = \frac{8\pi}{3} \gamma_{e} \gamma_{m} \hbar^{2} |\psi_{s}(0)|^{2},$$

$$(\mathscr{I} + \frac{1}{2}) a(s) = h v_{a}.$$
(2,56)

ahol $|\psi_s(0)|^2$ az s elektronok sűrűsége a mag helyén a szabad atomban, Ω : atomtérfogat, a(s) az s elektronok hiperfinom csatolási állandója, ill. v_a a hiperfinom felhasadás, és ξ pedig a Knight eltolódásnál bevezetett elektronsűrűség hányados.

(2,56) összefüggések felhasználásával, általánosítva az i és j mag (2,55) típusú kölcsönhatása

$$\overline{\mathscr{H}}_{\rm eff} = \frac{\Omega^2 m^* \xi_i v_{ai} \xi_{j'} v_{aj'}}{2\pi (2\mathscr{I}_i + 1) (2\mathscr{I}_{j'} + 1)} \frac{[2k_F R_{ij'} \cos (2k_F R_{ij'}) - \sin (2k_F R_{ij'})]}{R_{ij'}^4} \cdot (\overline{\mathscr{I}}_i \cdot \overline{\mathscr{I}}_{j'}). \quad (2,57)$$

A kölcsönhatást pszeudo-kicserélődési (vagy Ruderman—Kittel) kölcsönhatásnak nevezik (az elektronok között fellépő kicserélődési kölcsönhatáshoz való hasonlósága miatt). Röviden

$$\mathscr{H}_{\rm eff} = A_{ii'}(\mathscr{I}_i \cdot \mathscr{I}_{i'}) \tag{2.58}$$

alakban írható fel, és az $A_{ij'}$ kicserélődési állandó értéke (2,57)-ből könnyen kapható.

Nem s-állapotú vezetési elektronok esetén, — bizonyos esetekben (lásd [1,3]) a mag és elektron között működő dipól-dipól kölcsönhatás következtében az atommagok között pszeudo-dipól kölcsönhatás lép fel, amelynek mechanizmusa hasonló a pszeudo-kicserélődési kölcsönhatáshoz. A pszeudo-dipól kölcsönhatás minden következménye azonos a direkt dipól-dipól kölcsönhatáséval, attól kísérletileg el nem választható. Fellépte a többletmomentum anizotrópiáját vonná maga után. A kérdéssel részletesen nem foglalkozunk.

E kis kitérő után visszatérve a pszeudo-kicserélődési kölcsönhatásra, megállapítható:

a) Azonos spinek között fellépő pszeudo-kicserélődési kölcsönhatás nem ad járulékot a második momentumhoz, mert $\overline{\mathscr{H}_{eff}} = A_{ij}(\overline{\mathscr{I}_i}, \overline{\mathscr{I}_j})$ az eredő impulzusmomentum x komponensével felcserélhető.

b) Két különböző magspin esetén (mint pl. a két rézizotóp esetén) a pszeudokicserélődés $\mathscr{H}_{eff} = A_{ij'} \overline{\mathscr{F}}_{iz} \overline{\mathscr{F}}_{j'z}$ -vel közelíthető, ami nem cserélhető fel az eredő impulzusmomentum x komponensével és így hozzájárul a második momentumhoz.

Van Vleck eredeti munkájában figyelembe vett egy kicserélődési kölcsönhatás típusú tagot is, így eredményei alkalmazhatók a pszeudo-kicserélődési kölcsönhatásra is. Ezt figyelembe véve a nemrezonáns magspin járuléka a második momentumhoz (2,29) helyett az alábbi lesz,

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle^A_{\mathscr{I}\mathscr{I}'} = \frac{1}{3} \hbar^{-2} \mathscr{I}' (\mathscr{I}' + 1) \sum_{j'} C^2_{ij'}, \qquad (2,59)$$

ahol bevezettük a

$$C_{ij'} = A_{ij'} + \gamma_m \gamma'_m \hbar^2 \left[\frac{1 - 3\cos^2 \Theta_{ij'}}{r_{ij'}^3} \right],$$
(2,60)

2 Fizikai Folyóirat XVI/1

rövidítést. Hasonlóan módosulnak a második momentumra vonatkozó további kifejezéseink is. Mérési eredményeink kiértékelésénél az utolsó két összefüggést felhasználjuk.

D) Az atommag elektromos kölcsönhatása környezetével

A mag és környezete között, a mágneses kölcsönhatások mellett, fellép egy elektromos jellegű kölcsönhatás is, az atommag elektromos kvadrupól momentuma és az elektromos tér gradiense között [2,8], [2,9]. Az elektromos kölcsönhatásnak csak a magspin orientációtól függő része játszik szerepet a MMR jelenségben.

A kvadrupól kölcsönhatás két fő jellegzetessége:

a) Csak $\mathscr{I} > \frac{1}{2}$ spinre különbözik zérótól (mert $\mathscr{I} = \frac{1}{2}$ esetén az atommag elektromos kvadrupól momentuma zéró),

b) csak köbösnél, oktaéderesnél, tetraéderesnél alacsonyabb szimmetriájú környezetben különbözik zérótól, mert az említett esetekben a mag helyén levő térgradiens zéró.

A köbös szimmetriájú rézben tehát csak akkor várható a kvadrupól kölcsönhatás fellépte, ha pl. rácshibák (szennyezések) a magok köbös szimmetriájú környezetét deformálják.

Ha a kvadrupól kölcsönhatás energiája lényegesen kisebb a mag Zeeman energiájánál, úgy az előbbi az utóbbi perturbációjának tekinthető. A perturbáció számítás elsőrendű közelítésében $-\mathscr{I} = \frac{3}{2}$ spin esetében — energia korrekció csak a $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ és $-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$ állapotok közti átmeneteknél van, mindkét átmenetre ugyanakkora nagyságú, de ellentétes előjelű. Homogén térgradiens esetén tehát a $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ átmenethez tartozó centrális komponens mellett két szatellit jelenik meg, az előbb említett két átmenetnek megfelelően. A szatelliteknek a centrális komponenstől mért távolsága függ a térgradienstől.

Inhomogén elektromos térgradiens esetén (pl. ha a köbös szimmetriájú fémben szennyezések vannak) nagyon sok szatellit pár várható különböző távolságban a centrális komponenstől. Amennyiben a kvadrupól felhasadás a dipól-dipól kölcsönhatás által meghatározott vonalszélesség nagyságrendjébe esik, és a térgradiens inhomogén, úgy csak a MMR jel kiszélesedése figyelhető meg. Az energia korrekció — első rendben — független a mágneses térerősségtől, és a mag kvadrupól momentumával arányos. Mivel a két réz izotóp kvadrupól momentuma csak mintegy 7%-kal különbözik, a spektrumban fellépő kvadrupól effektus is csak ennyiben különbözhet (ill. a második momentumban $\sim 14\%$ -kal) és a ⁶³Cu izotópra nagyobb.

E) Kiszélesedés a rövid spin-rács relaxációs idő következtében

A spin-rács relaxációs átmenetek csökkentik a magoknak adott spinállapotban eltöltött átlagos élettartamát, és így hozzájárulnak a MMR vonalszélességhez (hasonlóan mint ahogy pl. az ütközések csökkentik az atomok gerjesztett állapotának az élettartamát, és növelik a természetes vonalszélességet a spektroszkópia más ágaiban). A spin-rács relaxációs átmeneteknek a második momentumhoz való járulékát *Gutowsky* és *Mc Garvey* [1,27] számolta ki, feltételezve, hogy a dipól-dipól kölcsönhatásból, és a spin-rács relaxációs átmenetektől származó második momentum járulékok összeadódnak. Tekintettel arra, hogy a spin-rács relaxációból származó vonalalakja Lorentz görbével azonos [2,10], így csak pszeudo második momentum definiálható, az integrálás határait a kísérleti görbék leolvashatósági határa adja. Az így definiált második momentum járulék:

$$\Delta = \frac{8T_1 \Delta v - \frac{2}{\pi} \arctan tg \left(4\pi T_1 \Delta v\right)}{16\pi^2 T_1^2}$$
(2,61)

ahol Δv a kísérletileg felvett MMR abszorpciós jel még leolvasható (zajból kiemelkedő) amplitúdójú pontjának távolsága a görbe középpontjától c/s egységekben, és T_1 a spin-rács relaxációs idő sec. egységekben.

3. Kísérleti berendezés

Méréseinket [3,1] és [3,2]-ben ismertetett térmodulációs rendszerű, "szélesjelű" mag mágneses rezonancia spektrométerrel végeztük. A mágneses tér stabilitásának növelése érdekében "Newport Post Stabilizer Unit type B 155" áramstabilizátort alkalmaztuk, így a berendezés felbontóképessége $\sim 10^{-5}$.

Méréseinknél RACAL digitális frekvencia számlálót használtunk. Az SA 512 típusú osztóval kiegészített SA 505 D típusú műszer méréstartománya 0...40 Mc/s, a frekvenciamérés relatív pontossága $\pm 1 \cdot 10^{-7}$. Tekintettel a műszer nagy pontossá-



3,1. ábra: Térerősségváltozás – opersted és a ⁷Li mag rezonancia frekvenciájának megfelelően. Mc/s egységekben – háromszögjel generátor osztásrész összefüggés mérési eredményei növekvő és csökkenő térerősségnél

томра к.

gára, lehetőség szerint minden ellenőrző, hitelesítő, kalibrációs, stb. mérést frekvencia mérésre vezettünk vissza.

A berendezés kalibrálására a [3,1]-ben ismertetettnél egyszerűbb és pontosabb módszert alkalmaztunk. A mérés elve a következő: A ⁷Li (valamint ¹H és ²H) mag rezonanciája alapján mértük a mágneses térerősség változás értékét a háromszögjel generátor által átfogott tartományban. A tartomány a derivált görbe csúcstól



3.2. ábra: Gázáramlásos hőmérsékletszabályozó tömbvázlata

csúcsig mért jelszélességének kb. 20-szorosa volt. A térerősségváltozás az időnek lineáris függvénye, és lassan változtatva a mágneses térerősséget (maximális sebesség \sim 20 oersted/perc) hiszterézist sem mutat. Egy tipikus kalibrációs mérés eredményeit a 3.1 ábrán adtuk meg növekvő és csökkenő térerősségnél.

A mérést IMI-2 szovjet gyártmányú térerősségmérővel és Racal digitális frekvenciamérővel végeztük.

Mérve a fenti idő alatti papírelmozdulást, a kalibrációs faktor értéke oersted/mm egységekben meghatározható. Az elektromágnes görbült térerősség-áram karakterisztikája miatt a mérést minden frekvencián el kellett végezni. Az instabilitásokból eredő hiba kiküszöbölése érdekében a kalibrációt minden mérés után elvégeztük.

A szobahőmérséklettől eltérő hőmérsékletek beállítása a mérőfejben gázáramlásos hőmérsékletszabályozó rendszer segítségével történt [3,3]. Száraz N_2 gázt lehűtve a folyékony nitrogént tartalmazó hőcserélőben, egy 500 W teljesítményű elektromos fűtőtesten vezetünk keresztül, ahol a kívánt hőmérsékletre melegítjük fel. A stabilizált nyomású gáz hőmérsékletét közvetlenül az anyagminta mellett réz-konstantán termopárral mérjük. Ugyanaz a termopár szolgáltatja az elektro-



3,3. dbra: Változtatható hőmérsékletű mérőfej. 1: anyagminta, 2: mérőtekercstartó és tekercs,
3: teflon henger, 4: teflon kitámasztó, 5: anyagmintatartó, 6: teflon tömítés, 7: lezáró kupak,
8: gumi tömítés, 9: külső gázhenger, 10: termopár

nikus hőmérsékletszabályozó hibajelét is, ami a bevitt elektromos teljesítmény változtatásával szabályozza az anyagminta hőmérsékletét. Az elérhető hőmérsékletstabilitás félórás periódusa néhány tized Celsius fok. A hőmérsékletszabályozó elvi elrendezése a 3.2. ábrán látható.

A változtatható hőmérsékletű mérőfej vázlatát a 3,3, a mérőfejet a 3.4. ábrán láthatjuk. A kívánt hőmérséklet beállítása lehűtött, vagy felmelegített száraz nitrogén-



3,4. ábra: Változtatható hőmérsékletű mérőfej

TOMPA K.

gáz segitségével történik. A mérőfej homogén hőterét ellenáramlásos rendszer biztosítja. Az alkalmazható maximálís (~ 250 °C) hőmérsékletet a szerkezeti anyagként felhasznált politetrafluoretilén kémiai stabilitása, a minimális hőmérsékletet pedig az elérhető minimális gőzhőmérséklet (-190 C°) határozza meg. A mérőfej külső felülete — függetlenül a belső hőmérséklettől — mindig szobahőmérsékletű, amit egy külső — a belső gázkörtől teljesen független — gázkör biztosít. A külső körben változtatható nyomású száraz levegő áramlik. A mérőfej anyaga rozsdamentes acél, sárgaréz és teflon.

A mérőfej zéró mágneses térben történő mérésekhez is használható, ebben az esetben a mérőtekercs-oszcillátor összekötő huzalok hossza minimálisan néhány centiméterre rövidíthető le.

4. Az anyagminták készítése és jellemzése

Méréseinkhez kétféle, különböző tisztaságú (a továbbiakban röviden A és B-jelű réznek nevezzük) alapanyagból készült fólia és pormintákat használtunk. A 4. fejezetben a minták előállításáról és tisztaságáról (A. pont), és a fóliaminták kitüntetett orientációjáról (texturájáról) (B. pont) számolunk be.

A) Az anvagminták előállítása

a) Fóliaminták

A fóliákat egyirányú hengerléssel állítottuk elő, a fóliák vastagságcsökkenése 99%-nál nagyobb volt. A hengerléssel elért vastagság A-jelű mintáknál ~ 20 mikron, és a B-jelű mintákon pedig ~ 20 [4,1], illetve ~ 12 mikron. Hengerlés után a fóliákból 8×18 mm² méretű lemezkéket vágtunk ki. Az A-jelű mintákat 1 rész HNO₃ — 1 rész H₃PO₄ — 1 rész CH₃COOH elegyben történő maratással $\sim 10...12$ mikron vastagságúra vékonyítottuk. A B-jelű fóliákat pedig 1:1 hígitású HCl-ban martuk a rákerült vas szennyeződések eltávolítása céljából, majd desztillált vízben öblítettük. A fóliák vastagsága HCl-ban való marás hatására nem változott.

A fóliákból fólia-rakás (sandvich) típusú anyagmintákat készítettünk (lásd 5.1. ábra). A réz fóliák között csillám szigetelés van. Egy-egy minta 80...100 db réz fóliát tártalmaz, a minta fémtartalma 0,9...1,6 g. Az egész rakást csillám doboz tartja össze, és így együtt is, de lemezenként is hőkezelhető.

A hidegen hengerelt minták MMR spektrumának néhány paramétere a hengerlési texturára jellemző anizotrópiát mutat [3,7] [4,1], az anizotrópia jellege függ a fém tisztaságától.

A kívánt kitüntetett orientáció elérése, és a plasztikus deformáció hatására keletkezett rácssérülések megszüntetése céljából a fóliákat $\sim 550 \, \text{C}^\circ$ hőmérsékleten, néhányszor 10^{-5} Hgmm-es vákuumban 10...20 órán át hőkezeltük. A hosszabb idejű hőkezelés célja a krisztallitorientációban mutatkozó szórás csökkentése volt. Az A-jelű mintákban kialakuló textura tökéletesebb 20 órás hőkezelés után, mint 10 óra után, a B-jelű mintákban a 10, ill. 20 órás hőkezelések hatása nem volt megkülönböztethető.

A továbbiakban a fóliaminták tisztaságáról szeretnénk néhány megjegyzést tenni.

A-jelű fóliák. A minták fémes szennyezéstartalmának meghatározása spektroszkópiai módszerrel történt.*

A kiindulási anyag fontosabb fémes szennyezési ppm egységekben: Fe < 3; Ni < 2; Ag:1; Si:1; Pb < 1; Mn < 1; Ca:1; Mg < 1: Na:2; Al < 1: Bi, Zn, Sn és Sb 0,1...1 között.

B-jelű fóliák. A kiindulási anyag J--M 31 katalógus számú Johnson Matthey spektrál réz rúd. A katalógus szerint az oxigén mentes réz összes fémes szennyezése ~ 10 ppm. A minta szennyezettségének mérését a J--M 31 katalógus számú, 11 229 laboratóriumi számú referencia mintához viszonyítva végezték, többletszennyezést nem találtak. A referencia minta fémes szennyezései ppm egységekben a cég által végzett spektrálanalízis szerint: Fe:3; Ni:2; Na:2; Pb:1; Si 1; Mg. Mn és Ag elemenként kisebb mint *1*.

Hengerlés, marás és hőkezelés után a vastartalom-változást ellenőrizve spektroszkópiai módszerrel, változás a kiindulási anyaghoz képest nem volt kimutatható.

A minták nem fémes szennyezéseit nem ismerjük.

A fólia mintákon történő Knight eltolódás méréseknél poralakú referencia mintát alkalmaztunk. A hengeralakú tartóban középen helyeztük el a fólia rakást és mellette, mind a két oldalon poralakú Cu(I)Cl foglalt helyet.

b) Porminták

A porminták — az irodalomban általában használt mechanikus poritási eljárásokkal (reszelés, őrlés, stb.) szemben — kémiai eljárással készültek. Kiindulási anyagul — a már említett — A- és B-jelű tömör réz szolgált. Az alkalmazott kémiai eljárás a következő:

Réz rudakat tömény HNO₃-ban feloldva, a kapott oldatot kvarc bepárló csészében szárazra párolták. Az így kapott Cu(NO₃)₂-ot tovább melegítették és tokos kemencében 700 C°-on levegőn két órán át izzították. A kapott fekete CuO port achát mozsárban eldörzsölték. Az így kapott port nagytisztaságú, finomszemcsés Al₂O₃ porral összekeverve, HF-ban tisztított kvarc esónakban, és átlátszó kvarc esőben H₂ áramban redukálták (300 C°, 2 óra). Redukció után a kapott port vákuumban hőkezelték (500 C°, 10 óra). A porminták tisztaságát spektrál analízissel az A- és B-jelű mintákon ellenőrizték. Változás a kiindulási anyaghoz viszonyítva nem volt kimutatható.

A kapott porminták szemcsemérete méréseinkhez megfelelt, a skineffektus következtében torzulás nem lépett fel. Az Al $_2O_3$ por mérés közben is a mintában volt, biztosítva a fémrészecskék egymástól való elektromos elszigetelését.

Meg kell említepünk, hogy a fóliamintákon felvett MMR jelek jel/zaj viszonya legalább kétszerese volt a pormintákon kapottakénak.

B) A fóliaminták texturája

A fejezetben először összefoglaljuk a réz rekrisztallizációs texturájára vonatkozó – számunkra fontos – irodalmi eredményeket (a., pont), majd az általunk MMR módszerrel vizsgált fólia mintákon végzett röntgendíffrakciós mérések eredményeiről számolunk be (b., pont).

* A spektrál-analizist Kelen Tiborné a KFKI fudományos munkatársa végezte.

a) Réz rekrisztallizációs texturája (irodalmi eredmények)

E pontban a réz rekrisztallizációs texturájára vonatkozó röntgendiffrakciós eredményeket foglaltuk össze [4,2] alapján. Azok a fémek és fémes ötvözetek, amelyek hidegen alakított állapotban többé-kevésbé rendezett krisztallit orientációval ren-



4,1. ábra: A krisztallitoknak a fólia síkjához és a hengerlési irányhoz viszonvított helyzete az {100} (001) kockatexturában

delkeznek, kilágyítás után szintén texturás szerkezetűek. A kilágyulás során keletkező újrakristályosodási textura azonos is lehet, de el is térhet a hengerlési texturától.

A plasztikusan deformált (hidegen hengerelt) fémben az újrakristálvosodási textura keletkezésének feltételei: legalább 80%-os vastagságcsökkentés a hengerléssel és elég magas kilágyítási hőmérséklet. A krisztallitok zömének a rendeződése csak 95%-os vastagságcsökkenés után történik meg. A textura tökéletessége függ a hőkezelés hőmérsékletétől és a hőkezelés ideiétől is.

A réz rekrisztallizációs texturája a legismertebb és talán a legegyszerűbb: az {100} (001) szimbólummal jellemezhető ún. kockatextura. A kockatexturában a krisztallitok {100} típusú lapia párhuzamos a

lemez síkjával, a (001) irány pedig a hengerlési iránnyal azonos. Egy (100) [001] helyzetű krisztallit a 4,1. ábrán látható. Az újrakristályosodási textura tulajdonsá-





4.2. ábra: Az {100} (001) kockatextura kialakulá-

vonatkozó röntgendiffrakciós gaira eredményeket pedig a 4.2. ábra foglalja össze. Az ábra alapián látható, hogy a tökéletes kockatextura kialakulásának talán legfontosabb feltétele a hideghengerléssel elért nagyfokú vastagságcsökkenés (4a és 4b ábra). Elég hosszúra választva a hőkezelési időt (4c ábra) a krisztallitok szórási szöge lecsökkenthető, az ábra szerint $\sim \pm 7^{\circ}$ is elérhető. Célszerű a hőkezelés hőmérsékletét minél magasabbra választani, ennek azonban a szekunder rekrisztallizáció megindulása szab határt, ami egyes nagy szemcsék elfordulásával jár. Színrézen kívül kockatextura alakul ki nikkelben, legalább 35% Ni-t tartalmazó Fe-Ni ötvözetben, az összes Cu-Ni ötvözetben, sok Cu-Ni-Fe ötvözetben, egyesek szerint Al-ban, stb. A lapcentrált köbös fémek másik, jellegzetes texturája az $\{110\}$ $\langle 112 \rangle$ típusú ún. ezüsttextura.

Megállapították, hogy a kockatex-

tura kialkulása crősen függ egyes szennyezésektől. Rézben 0,05% P tartalommal kockahelyzet már egyáltalán nem fordul elő, hanem ezüsttextura vagy kevert textura képződik. Hasonlóan érzékeny az újrakristályosodási textura kevés ötvöző fém jelenlétére is.

b) Az A-jelű mintáinkon kapott röntgendiffrakciós eredmények [4,3]

Az A-jelű fóliákon a Csepel Vas- és Fémművek Központi Anyagvizsgáló Laboratóriumában textura vizsgálatot végeztek röntgendiffrakciós módszerrel. A vizsgálatok Schultz típusú textura meghatározó készüléken történtek. Az (100) és (111) pólusábrákat mérték ki.

Az (100) pólusábra azt mutatja, hogy az [100] irányok a fóliák lapnormálisa körül ~6,5^o-os félértékszélességű irányeloszlással rendelkeznek.

Az [111] irányok elhelyezkedése egyértelműen kockatexturát bizonyít. Az [113] irányok eloszlásának félértékszélessége is ~ $6,5^{\circ}$, összhangban az [100] irányokra kapott értékkel. Az így meghatározott érték megegyezik az irodalomban találhatóval.

5. Mérési eredmények

A fejezet a mért MMR jelek paramétereinek a definícióját, saját mérési eredményeinket és az irodalomban található mérési eredmények összefoglalását tartalmazza.

A) A kísérletileg meghatározott mennyiségek definíciója és korrekciója

A MMR spektroszkópiában a spektrum megadása helyett (vagy mellett) a spektrumnak bizonyos paramétereit szokták megadni, annak ellenére, hogy általában a kísérletileg felvett teljes spektrumból indulnak ki.

Az általunk meghatározott paraméterek a következők:

a) a MMR jel eltolódása állandó frekvencián egy diamágneses referencia minta azonos izotópjának rezonancia jeléhez viszonyítva (Knight eltolódás), definiciója:

$$\frac{H_{0r} - H_{0f}}{H_{0f}} = \frac{\delta H}{H_{0f}}$$
(5,1)

ahol H_{0r} ill. H_{0f} a referencia, ill. fém rezonancia jelének középpontjához tartozó térerősség állandó frekvencián végezve a mérést:

b) a derivalt MMR jel csúcstól csúcsig mért amplitúdója, D'_0 ;

c) a derivált jel aszimmetriája, D_{tf}/D_{hf} ;

d) a derivált jel csúcstól csúcsig mért szélessége, h_1 ;

e) a MMR abszorpció jel amplitúdója,

$$A_{0} = \int_{0}^{H_{0}} \frac{dg(H)}{dH} dH;$$
 (5,2)

435

TOMPA K.

f) az abszorpciós jel integrális intenzitása,

$$\mathscr{I}_0 = \int_0^\infty g(H) \, dH; \tag{5,3}$$

g) az abszorpciós jel második momentuma,

$$M_{2} = \frac{1}{\mathscr{I}_{0}} \int_{0}^{\infty} (H - H_{0})^{2} g(H) \, dH;$$
(5,4)

h) az abszorpciós jel negyedik momentuma,

$$M_4 = \frac{1}{\mathscr{I}_0} \int_0^\infty (H - H_0)^4 g(H) \, dH;$$
 (5,5)

i) az abszorpciós jel alakparamétere,

$$k = \frac{M_4}{M_2^2}.$$
 (5,6)

Az összefüggésekben H általában a mágneses térerősséget, H_0 a rezonancia abszorpciós jel maximum helyén felvett értékét, g(H) a telítetlen abszorpciós jel alakfüggvényét és dg(H)/dH pedig annak mágneses térerősség szerinti deriváltját jelenti. Az (5,3)...(5,5) formulák parciális integrálással könnyen átírhatók olyan alakra, amelyben dg(H)/dH, tehát a kisérletileg közvetlenül regisztrált mennyiség szerepel. Az így átírt integrálok értékének közelítő meghatározása URAL számológéppel történt.

A modulációs tér H_m amplitúdójának véges értéke következtében a MMR jelek kiszélesednek és a mért amplitúdó szélesség, második és negyedik momentum értékeket korrigálni kell. A D'_0 amplitúdó és a szélesség korrigálását — Gauss görbe alakot feltételezve — *Smith* [5,1] számológéppel meghatározott numerikus eredményei alapján lineáris extrapolációval végeztük.

A második és negyedik momentum értékét pedig az Andrew [5,2], ill. Halbach [5,3] által levezetett összefüggések alapján korrigáltuk, amelyek

$$M_2 = M'_2 - \frac{H_m^2}{4}; \quad M_4 = M'_4 - \frac{3}{2} H_m^2 M_2 - \frac{1}{8} H_m^4$$
(5,7)

alakúak, ahol a vesszős mennyiségek a mért, és a vesszőtlenek a korrigált értéket jelentik (hasonlóan D és h_1 esetén is).

Néhány szót a mérések hibájáról. A feltüntetett hiba a mérések statisztikus hibája (legvalószínűbb középhiba). Ez a hiba a D'_0 , D_0 , ill. A'_0 mennyiségeknél 0,01, ill. 0,02 rendű. Nem tüntettük fel mérési eredményeink mellett a H_m pontatlanságából származó szisztematikus hibát. Ugyanis minden mérési elvégeztünk $H_m = 2,37$ Oe $\pm 2,5\%$ amplitúdóval is, még ott is, ahol a mérési eredmények mellett más érték van feltüntetve, itt a 2,37 Oe-cs amplitúdónál kapott korrigált érték megegyezik a kisebb amplitúdónál kapottal. Így a H_m szisztematikus hibája egyformán növeli, vagy csökkenti a mért értékeket.

Méréseink során a mágneses tér lineáris változtatásának sebessége 0,2 Oe/sec, a rádiófrekvenciás tér értéke jóval a telítési érték alatt volt.

B) Mérési eredmények

Mérési eredményeinket anyagminta típusonként csoportosítjuk, először az A-jelű fóliákon, majd a pormintákon és végül a B-jelű fóliákon kapott eredményekről számolunk be.

a) A-jelű fóliákon mért eredmények

A méréseket három különböző orientációjú anyagmintán végeztük. Amenynyiben z-val jelöljük a hengerlési irány és a forgatási tengely közti szöget, úgy a szög segítségével az anyagminták osztályozása az alábbi:

1. tipus: $\varkappa = 0^\circ$.

2. tipus: $\varkappa = 90^{\circ}$.

3. tipus: $\chi = 45^{\circ}$.

Az anyagmintákat az állandó mágneses térre merőleges, és a rádiófrekvenciás térrel párhuzamos tengely körül forgattuk. A lemezek normálása és az állandó tér iránya által bezárt szöget Θ -val jelöljük (lásd 5,1. ábra). A méréseket $-90^\circ \equiv \Theta \cong 90^\circ$ tartományban 15°-onként végeztük, a beállítási pontosság $\pm 1^\circ$, az eredmények $\Theta = 0^\circ$ -ra szimmetrikusak, ezért csak a $0 \equiv \Theta \cong 90^\circ$ tartományba esőket közöljük.

Tökéletes {100} $\langle 001 \rangle$ textura feltételézés alapján, a $\varkappa = 0$ és 90°-os mintákon $\Theta = 0^\circ$ és $\Theta = 90^\circ$ -nál, valamint a $\varkappa = 45^\circ$ -os mintán $\Theta = 0^\circ$ -nál az állandó mágneses tér egy (100)-típusú kristálytani iránnyal, a $\varkappa = 0^\circ$ és 90°-os mintákon $\Theta = 45^\circ$ -nál és a $\varkappa = 45^\circ$ -os mintán $\Theta = 90^\circ$ -nál egy (110) típusú iránnyal és végül a $\varkappa = 45^\circ$ -os mintán $\Theta = 54^\circ$ 40'-nél egy (111) típusú iránnyal esik egybe.

Nem tökéletes textura esetén az adott Θ -nál mért paraméter a jelzett irány körüli, a textura tökéletességétől függő nagyságú tartományra átlagolt értéket jelenti.

A paraméterek közül az integrálás intenzitása és a derivált jel aszimmetriája — a kísérleti hibahatáron belül — független a Θ szögtől. A szkineffektus következtében fellépő aszimmetria (torzulás) értéke $D_{qf}/D_{hf} = 1.04 \pm 0.01\%$ (ill. egy korábbi magasabb frekvencián végzett mérésünkben 1.06 ± 0.01%). Az integrális intenzitás mérési hibája ± 2%.

A Knight eltolódást szemléltető jelpárt mutatunk be az 5,2. ábrán.



5,1. ábra: Fólia-rakás típusú anyagminta és helyzete a külső mágneses terekben, Θ a lemezek normálisa és a H_n irány által bezárt szög



5,2, ábra: 63Cu izotóp Knight eltolódása

5,1. TÁBLÁZAT

irány Knight eltolódás	$ \begin{array}{l} \approx = 0^{\circ} \text{-os minta} \\ \Theta = 0^{\circ}, 90^{\circ} \\ H_0 \langle 100 \rangle \end{array} $	$ \begin{array}{l} \approx = 0^{\circ} - \text{os minta} \\ \Theta = 45^{\circ} \\ H_0 \ \langle 110 \rangle \end{array} $	$ \begin{array}{l} \kappa = 45^{\circ} \cdot \text{os minta} \\ \Theta = 54^{\circ} 40^{\circ} \\ H_0 \parallel \langle 111 \rangle \end{array} $
$\frac{\delta H}{H_{0}f} [\%]$	0,232	0,231	0,231
	±0,001	土0,001	±0,001

⁶³Cu izotóp Knight eltolódása különböző kristálytani írányokban

A ⁶⁵Cu izotóp Knight eltolódása a mérési hibán belül azonos a ⁶³Cu izotópéval, és hasonlóan független a kristálytani iránytól.

5,2. TÁBLÁZAT

⁸³Cu izotóp MMR spektrumának anizotrópiája $\approx = 0^{\circ}$ -os mintán Rezonancia frekvencia, $v_0 = 6,115$ Mc/s; $H_m = 2,37$ Oe $\pm 2,5\%$

<i>θ</i> Mért mennyiség	0.,	15°	30°	45"	60°,	75° '	90°
D' [tetsz]	1.00	0,91	0,82	0,78	0,83	0,94	0,98
D _o [tetsz]	1.00	0,88	0,73	0,68	0,75	0,91	0,97
hí [Oe]	5.54 ± 0.05	5.9 ± 0.1	6,6 ± 0,1	6,8±0,1	$6,4\pm0,1$	5,74±0,07	$5,61 \pm 0,06$
h, [Oe]	4.8 ± 0.1	5.2.±0.1	5,9+0.1	6,1±0,1	5,7±0,1	5,0±0,1	4,9±0,1
A' [tetsz]	1.00	0,93	0,87	0,83	0,88	0,93	0,96
M ₂ ['] [Oe ²]	6,4 + 0,2	$6,7\pm0,2$	7,7 ±0,2	8.0±0,2	$7,7\pm0,2$	6,8±0,2	6,4±0,2
M ₂ [Oe ²]	5,0±0,2	5.3 ± 0.2	6,3 ± 0,2	6,6±0,2	6,3±0,2	5,4±0,2	5,0±0,2
M ₄ [Oe ⁴]	67 ± 2	76 ± 2	101±3	106±3	96±5	74±4	63±4
k	2,7±0,1	2,6	2.5	2,5±0,15	2,6	2,6	2,6 ± 0,2

5,3. TÁBLÁZAT

⁶³Cu izotóp MMR spektrumának anizotrópiája $\varkappa = 90^{\circ}$ -os mintán. Rezonancia frekvencia, ν₀ = 6,115 Mc/s; H_m = 2,37 Oe±2,5%

θ	0	15	20	450	600	750	902
Mért mennyiség		13	30	43	00	75 	30
D ₆ [tetsz]	1,00	0,92	0.83	0,80	0,84	0,90	0,97
D _o [tetsz]	1.00	0,86	0,77	0,70	0,76	0,87	0,93
h' [Oe]	5,6±0,1	6,1±0,1	6,2±0,1	$6,70 \pm 0,06$	$6,4 \pm 0,06$	5,9±0,1	5,4 ±0,1
h, [Oe]	4.8±0,1	5,4±0,1	5,5±0,1	6,0±0,1	5,7±0,1	$5,2\pm0,1$	4,7±0,1
A ₀ [tetsz]	1,00	0,96	0,90	0,88	0,90	0,93	0,95
$M'_{2}[Oe^{2}]$	6,4±0,2	6,8±0,2	$7,5\pm0,2$	7,7±0,2	7,4±0,2	6,7±0,2	6,2±0,2
$M_{2}[Oe^{2}]$	5,0±0,2	5,4±0,2	$6,1\pm0,2$	6,3±0,2	6.0±0,2	$5,3\pm0,2$	4,8±0.2
$M_{4}[Oe^{4}]$	65±3	75±3	96±4	100±5	92±4	75±4	63±2
k	2,6	2,6	2,6	2,5	2,6	2,7	2,7

A mérési eredményeket pedig az 5,1. táblázatban foglaltuk össze:

A közvetlenül mért eltolódás tehát minden kristálytani irányban ugyanaz. A spektrum többi paramétere különböző kristálytani irányokban különböző értékeket vesz fel. A regisztrált derivált jelekből numerikus integrálással kapott



5.3. ábra: ⁶³Cu izotóp MMR abszorpciós jel a H_at(100) és H_at(110) irányokban A-jelű fólia mintán

nem korrigált abszorpciós jel látható az 5,3. ábrán $H_0 ||\langle 100 \rangle$ és $H_0 ||\langle 110 \rangle$ orientációk esetén.

Az 5,4. ábrán összehasonlítjuk a $H_0 || \langle 100 \rangle$ irányban kapott abszorpciós jelet az azonos amplitúdójú és félérték szélességű Gauss és Lorentz görbékkel.

A paraméterek mért és korrigált értékeit az 5,2.; 5,3.; és 5,4. táblázatokban foglaltuk össze. A mérési eredményeink alapján a $\varkappa = 0$ és $\varkappa = 90^{\circ}$ -os minták azonos tulajdonságokat mutatnak, a várakozásnak megfelelően.

томра к.

5,4. TÁBLÁZAT

Θ	68	180	200	480	600	750	00°
Mért mennyiség	0	15	30 45		00	13	50
D ₆ [tetsz]	1,00	0,92	0,82	0,76	0,75	0,77	0,79
D. [tetsz]	1.00	0,88	0,73	0,65	0,64	0,65	0,68
h' [Oe]	5,4±0,1	5,7±0,1	$6,4\pm0,1$	$6,7\pm0,1$	6,9±0,1	6,8±0,1	6,7±0,1
h, [Oe]	$4,6\pm0,1$	$5,0\pm0,1$	5,7±0,1	6,1±0,1	6,2±0,1	$6,2\pm0,1$	6,0±0,1
A' [tetsz]	1,00	0,94	0,88	0,85	0,84	0,84	0,86
$M_2 [Oe^2]$	$6,2\pm0,2$	$6,5\pm0,2$	$7,2\pm0,2$	8,0±0,2	8,2±0,2	7,7±0,2	7,5±0,2
$M_2[Oe^2]$	4.8±0.2	$5,1\pm0,2$	5,8±0,2	6,6±0,2	6,8±0,2	$6,3\pm0,2$	6,1±0,2
M4 [Oe4]	62±3	70±5	85±5	109±4	117±4	98±5	93±7
k	2,7	2,7	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

⁸³Cu izotóp MMR spektrumának anizotrópiája $\varkappa = 45^{\circ}$ -os mintán. Rezonancia frekvencia, $\nu_0 = 6,115$ Mc/s; $H_m = 2,37$ Oe $\pm 2,5\%$

5,5. TÁBLÁZAT

⁶⁵Cu izotóp MMR spektrumának paraméterei. Rezonancia frekvencia, $v_0 = 6,2337$ Mc/s $H_m = 1,59$ Oe $\pm 2,5\%$

0		4.50	0.02	
Mért mennyiség	. 0°	45°	90	
$D'_0 [tetsz] \\ D_0 [tetsz] \\ h'_1 [Oe] \\ h_1 [Oe] \\ M'_2 [Oe^2] \\ M_2 [Oe^2] $	$1,00 \pm 0,02 \\ 1,00 \pm 0,02 \\ 4,6 \pm 0,1 \\ 4,1 \pm 0,1 \\ 4,8 \pm 0,2 \\ 4,2 \pm 0,2 \\ 4,2 \pm 0,2 \\ 1,00 \pm 0,00 \\ 1,00 \pm 0,0$	$\begin{array}{c} 0,80\pm 0,02\\ 0,66\pm 0,02\\ 5,4\pm 0,1\\ 5,1\pm 0,1\\ 6,0\pm 0,2\\ 5,4\pm 0,2\\ 5,4\pm 0,2\end{array}$	$\begin{array}{c} 1,02\pm 0,02\\ 1,01\pm 0,02\\ 4,6\pm 0,1\\ 4,2\pm 0,1\\ 4,9\pm 0,2\\ 4,2\pm 0,2\end{array}$	

5,6. TÁBLÁZAT

⁸³Cu izotóp MMR spektrumának jellemzői A- és B-jelű pormintákon. Rez. frekvencia v_0 =6,2337 Mc/s H_m=,237 Oe \pm 2,5%

Anyag			Anyag	4 1-10	P. iala
Mért mennyiség	A-jelu	B-jelu	Mért mennyiség	A-jeiu	D-Jetu
M ₂ ' [Oe ²]	7,7±0,2	7,1±0,2	h' ₁ [Oe]	6,3±0,1	6,2±0,1
M ₂ [Oe ²]	6,4±0,2	5,7±0,2	h ₁ [Oe]	5,6±0,1	5,5±0,1

A B-jelű pormintára vonatkozó további paraméterek : $M'_4 = 140 \pm 5 \text{ Oe}^4$; $M_4 = 90 \pm 5 \text{ Oe}^4$; k = 2,8.

5,7. TÁBLÁZAT

⁸⁸Cu izotóp MMR spektrumának jellemzői A- és B-jelű pormintákon. Rez. frekvencia $v_0 = 6,2337$ Mc/s H_m = 1,59 Oe $\pm 2,5\%$

Anyag Mért mennyiség	A-jelű	B-jelű	A'nyag Mért mennyiség	A-jelü	B-jelű
M ₂ ' [Oe ²]	6,2±0,3	5,4±0,2	h' ₁ [Oe]	5,3±0,1	5,1±0,1
M ₂ [Oe ²]	5,6±0,3	4,8±0,2	h ₁ [Oe]	5,0±0,1	4,7±0,1

A B-jelű pormintára vonatkozó további paraméterek : $M'_4 = 85 \pm 4 \text{ Oe}^4$; $M_4 = 66 \pm 4 \text{ Oe}^4$; k = 2,7.





5,4. ábra: ^{sa}Cu izotóp MMR abszorpciós jel H₀ll(100) irányban A-jelűfólia mintán, valamint azonos amplitúdójú és félértékszélességű Gauss és Lorentz görbék

Egy $\varkappa = 0^{\circ}$ -os mintán $\Theta = 0^{\circ}$; 45° és 90°-nál felvettük a ⁶⁵Cu izotóp MMR spektrumát is. A spektrum paramétereit az 5,5. táblázatban foglaltuk össze.

Mérési eredményeink szerint a spektrum anizotrópiája ugyanolyan jellegű mint a ⁶³Cu izotóp spektrumáé, de a momentumok és vonalszélességek értéke a két izotópra különböző.

b) Pormintákon kapott eredmények

A kémiailag előállított pormintákon mindkét réz izotóp MMR spektrumát felvettük, és kiértékeltük. Az eredmények az 5,6. és 5,7. táblázatokban találhatók. A porminták spektrumának paraméterei 6...10 Mc/s frekvencia és – 190...+20 C² hőmérséklettartományban függetlenek – a hibahatáron belül – a térerősségtől és hőmérséklettől.

c) B-jelű fóljákon kapott eredmények

A méréseket két különböző orientációjú mintán végeztük, amelyeknél $\varkappa = 0^{\circ}$, ill. $\varkappa = 90^{\circ}$ volt. A mérés körülményei azonosak az 5,3. a) pontban leírt mérésekével.

A paraméterek közül az integrális intenzitás ($\pm 2\%$ -on belül) és az aszimmetria független a forgatási szögtől.

A Knight eltolódás független az orientációtól és értéke ugyanaz mint az A-jelű mintákon.

58	TÁ	RI	AZA	Т
2,0.	1 / 1	1.2.1	1 Mail 1	

³³ Cu izotóp MMR spektrumának	jellemzői x:	$=0^{\circ}$ -os; és	90°-05	B-jelű fólia	mintákon.
Rezonancia frekvencia	$v_0 = 6,2337$	Mc/s; H _n	2.37	Oe ±2,5%	

Minta	Q Mért menny	0	15	.30	45	60	75	90
× -0°	$\begin{array}{c} D_{\alpha}^{\prime} \ [tetsz] \\ D_{0} \ [tetsz] \\ h_{1}^{\prime} \ [Oe] \\ h_{1} \ [Oe] \\ M_{2}^{\prime} \ [Oe^{2}] \\ M_{2}^{\prime} \ [Oe^{2}] \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,00\\ 1,00\\ 6,0\pm0,1\\ 5,3\pm0,1\\ 6,6\pm0,2\\ 5,2\pm0,2\end{array}$	$\begin{array}{c} 0.96\\ 0.94\\ 6.2\pm0.1\\ 5.5\pm0.1\\ 6.8\pm0.2\\ 5.4\pm0.2\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.94 \\ 0.90 \\ 6.4 \pm 0.1 \\ 5.7 \pm 0.1 \\ 7.2 \pm 0.2 \\ 5.8 \pm 0.2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.93 \\ 0.89 \\ 6.4 \pm 0.1 \\ 5.7 \pm 0.1 \\ 7.4 \pm 0.2 \\ 6.0 \pm 0.2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.94\\ 0.90\\ 6.4\pm 0.1\\ 5.6\pm 0.1\\ 7.1\pm 0.2\\ 5.7\pm 0.2\end{array}$	$0.96 \\ 0.95 \\ 6.1 \pm 0.1 \\ 5.4 \pm 0.1 \\ 6.8 \pm 0.2 \\ 5.4 \pm 0.2 \\ 5.4 \pm 0.2 \\$	$\begin{array}{c} 0.98\\ 0.98\\ 6.0\pm0.1\\ 5.3\pm0.1\\ 6.7\pm0.2\\ 5.3\pm0.2\end{array}$
ж - 90°	D ₀ [tetsz] D ₀ [tetsz]	1,00 1,00	0,97 0,96	0.94 0,92	0,93 0,39	0,96 0,91	0,98 0,98	1,00 1,00

A táblázatban közölt momentum értékek Imbof J. diplomamunkája (1965) és egy általunk végzett mérés átlagértéke. A ⁶⁵Cu izotóp MMR spektrumának második momentuma $\varkappa = 90^{-1}$ -os mintán $\Theta = 45^{\circ}$ -nál M₀ = 5,0 ± 0,2 Oc³.

A többi paraméter értéke függ a Θ szögtől, és értékeiket az 5,8. táblázat tartalmazza.

A $\varkappa = 90^{\circ}$ -os mintán csak a D_0 amplitúdó értékét határoztuk meg, mert az a mérés csak ellenőrzésül szolgált (lásd az eredmények értelmezésénél).

A $\varkappa = 0^{\circ}$ -os és 90°-os minták csúcstól-csúcsig mérť amplitúdója itt is megegyezik a hibahatáron belül, hasonlóan mint az A-jelű mintáknál. Azonban a $\varkappa = 0^{\circ}$ -os A-jelű és B-jelű fólia minták MMR spektrumának tulajdonságai lényeges eltérést mutatnak.

C) Irodalmi mérési eredmények összefoglalása

E pontban – a tömörség kedvéért – táblázatokban összefoglalva ismertetjük az irodalmi eredményeket. Az eltolódás, szélesség, valamint a momentumok értéke frekvencia és mágneses térerősség egységekben is megadható. Az irodalomban mindkét dimenzióban találunk mérési eredményeket, az alábbi táblázatokban egyöntetűen térerősség egységekben adjuk meg a paramétereket. Az átszámítási összefüggések a rezonancia feltételből származtathatók

$$h_1[c/s] = \frac{\gamma_m}{2\pi} h_1[\text{Oe}]; \quad M_2[(c/s)^2] = \frac{\gamma_m}{(2\pi^2)} M_2[\text{Oe}^2].$$

A Knight eltolódásra vonatkozó eredmények az 5.9. a többi paraméterre vonatkozó adatok pedig az 5,10. és 5,11. táblázatokban vannak.

Az irodalmi és saját mérési eredmények összehasonlítására az eredmények értelmezése során került sor.

Mérés jell.	Eredmény	Hőmér- séklet	Ref. minta	Minta tiszt.	Szerzői hivatkozás
		Porminta	ik		
Áll. tér Áll. tér Áll. frekv. Áll. tér Spin-echo	$\begin{array}{c} 0,232\%\\ 0,232\%^*\\ 0,237\pm0,001\%^{**}\\ 0,234\pm0,001\%\\ 0,228\%\end{array}$	szoba szoba szoba szoba 1,5 K°	CuCl CuCl CuBr CuCl	Ker. tiszt	Knight [5,4] Benedek [5,5] Gutowsky [1,27] Sagalyn [1,22] Kobayashi [5,6]
	Vast	ag egykrist	aly		
Áll. tér	$\begin{array}{c} H_{0} \parallel [001] \\ 0,232 \pm 0,003 \% \\ H_{0} \parallel [110] \\ 0,234 \pm 0,002 \% \\ H_{0} \parallel [111] \\ 0,234 \pm 0,003 \% \end{array}$	szoba	CuCl		Sagalyn, [1,22]

59 TÁRLÁZAT

63Cu izotóp MMR spektrumának Knight eltolódása (irodalmi eredmények)

* Az ábra alapján becsült négyzetes középhiba $\pm 3,10^{-6}$.

** Ugvanazon mintán mért ⁶⁵Cu izotóp Knight eltolódás 0,235±0,002%.

5.10. TÁBLÁZAT

⁶³Cu izotóp MMR spektrumának jellemzői pormintákon (irodalmi eredmények)

Szerz. hivatk.	Gutowsky	Owen	Chapman	Pavlovszkaja	Sagalyn	Faulkner
Mért mennyiség	[1,27]*	[5,7]	[5,8]**	[5,9]	[1,22]	[1,18]
$\begin{array}{ccc} h_1' & [Oe] \\ M_2 & [Oe^2] \\ M_4 & [Oe^4] \\ k \end{array}$	6,4 6,3 —	6,56±0,09 	6,3±0,2	6,11 7,07 152 3,05	6,29±0,09 6,4±0,3 —	5,80±0,2
Anyagm, tisztaság	_	-	99,99%	99,99%		99,98%

* Gutowsky [1,27] mérési eredményei a ⁶³Cu izotóp MMR spektrumán: h₁=5,3 Oe és M₂= = 5,0 Oe². ** Négy mérés átlaga.

5,11. TÁBLÁZAT

⁶³Cu izotóp MMR spektrumának jellemzői vastag egykristályon. (Irodalmi eredmények Sagalyn és Hofmann [1,22] mérései alapján)

Irány			
Mért mennyiség	H ₀ [001]		H0[[[[1]]
h ₁ ' [Oe] M ₂ [Oe ²]	$\begin{array}{c} 4,96 \pm 0,09 \\ 4,9 \ \pm 0,5 \end{array}$	$6,56 \pm 0,09 \\ 6,3 \pm 0,8$	$6,82 \pm 0,09 \\ 6,7 \pm 0,8$

3 Fizikai Folyóirat XVI/1

томра к.

6. Az eredmények értelmezése

A 2. fejezetben összefoglalt elméletek alapján értelmezzük a mérési eredményeket. Először a rezonancia vonal helyzetével foglalkozunk (A) pont), majd összehasonlítjuk a többi mért paraméter értékét a Van Vleck elmélet alapján számolhatókéval (B) pont), végül a többletmomentum kérdését tisztázzuk (C) pont).

A) Knight eltolódás

Előre kell bocsátanunk, hogy a Knight eltolódás mérések célja az eltolódás orientációtól való függésének közvetlen meghatározása. A mérési eredmények szerint az eltolódás izotróp és mindkét izotópra azonos a mérési hibán belül. Rézben tehát a nem- s-állapotú vezetési elektronok nem járulnak hozzá a Knight eltolódáshoz.

Nem foglalkozunk az eltolódás abszolút értékének kérdésével [5,4], mert az értelmezéshez (2,45), ill. (2,46) jobboldalán minden mennyiséget legalább olyan pontosan kellene ismerni, mint ahogy azok Li és Na esetében ismeretesek.

A mérésekkel kapcsolatban két kérdést szeretnénk említeni.

A (2,45) és (2,55) összefüggésekben szerepel az $\langle |u(0)|^2 \rangle_F$ mennyiség (ill. annak négyzete), így felhasználva a szuszceptibilitás és a Knight eltolódás mért értékét, meghatározzuk az $\langle |u(0)|^2 \rangle_F$ mennyiséget, és felhasználjuk a pszeudo-kicserélődés $A_{jk'}$ állandójának a kiszámításánál. Az eljárásnak nem csak az a hibája, hogy a (2,46) összefüggésben szereplő R_s állandó értékét nem ismerjük (és így $R_s = 0$ értékkel számolunk, mint ahogy előttünk mindenki tette), hanem a Pauli szuszceptibilitás értéke sem ismert olyan pontosan, mint pl. Li és Na esetén. Amint látni fogjuk, a többi eljárás is hasonló pontatlanságot tartalmaz, azonban a szuszceptibilitás mérés pontatlansága miatt valószínű, hogy ez lesz a legbizonytalanabb becslés. E kérdésre a C) pontban mégegyszer visszatérünk.

Az irodalomban általában [5,4], [1,6] az állandó frekvencián történő méréseknél $\delta H/H_{0r}$ összefüggéssel definiálják, és ezen összefüggés alapján számolják a mért Knight eltolódást. Fel szeretnénk hívni a figyelmet arra, hogy a (2,44) összefüggéssel (tehát az elméletileg számolható Knight eltolódás értékkel) összhangban a mért Knight eltolódást célszerű az alábbi módon definiálni:

Amint említettük, a mérés egy diamágneses só, vagy oldat azonos izotópjának rezonancia jeléhez viszonyítva történik. Az azonos frekvencián, a mágneses térerősség lineáris változtatásával felvett referencia jel H_{0r} , a fém rezonancia jele pedig H_{0f} térerősségnél jelenik meg. A rezonancia feltétel, valamint (2,38), (2,44) és (2,45) összefüggések felhasználásával az alábbi formulákat írhatjuk fel a fém és referencia minta rezonancia frekvenciájára vonatkozóan:

$$\omega_0 = \gamma_m H_{0f} (1 + K - \sigma_f), \qquad (6,1)$$

$$\omega_0 = \gamma_m H_{0r} (1 - \sigma_r), \tag{6.2}$$

ahol σ_{f} a fém és σ_{f} a referencia minta árnyékolási állandója. (6,1) és (6,2) alapján

$$\frac{H_{0r} - H_{0f}}{H_{0f}} = K + \frac{H_{0r}}{H_{0f}} \sigma_r - \sigma_f.$$
(6,3)

Feltételezve, hogy az árnyékolási állandó értéke mindkét mintában azonos, és figyelembe véve, hogy a réz esetén $5 \cdot 10^3$ Oe térben $H_{0r}/H_{0f} \sim 1,002$, a (6,3) összefüggés közelítőleg az alábbi lesz,

$$\frac{H_{0r} - H_{0f}}{H_{0f}} = \frac{\delta H}{H_{0f}} \cong K.$$
(6,4)

Az irodalomban elterjedt definíció szerint (az árnyékolási állandókra vonatkozó ugyanolyan feltételek mellett),

$$\frac{H_{0r} - H_{0f}}{H_{0r}} \cong \frac{H_{0f}}{H_{0r}} K, \tag{6.5}$$

tehát így az elméletileg meghatározható K-nál kisebb értéket kapunk (6,4), ill. (6,5) alapján meghatározható kísérleti értékek csak az utolsó jegyben különböznek. A Knight eltolódás értékek kísérleti meghatározásánál a (6,4) összefüggést használtuk.

B) A rezonancia jel paramétereinek értelmezése a dipól-dipól kölcsönhatás alapján

E pontban három kérdéssel foglalkozunk: Kiszámítjuk a második momentum értékét a megfelelően orientált egykristályra, figyelembe vesszük a krisztallitok irányszórásának hatását a második momentumra, és összehasonlítjuk a számolt és mért értékeket.

a) A második momentum számítása megfelelően orientált egykristályra

Első lépésként kiszámoljuk a második momentum értékét a Θ forgatási szög függvényében a megfelelően orientált egykristályra, vagy olyan ideális texturára, amelyben minden krisztallit elhelyezkedése azonos.

(2,33) összefüggésünknek megfelelően a második momentum Oe² egységekben röviden a következőképpen írható fel:

$$M_{2}^{ek} = A \left\{ B - \sum_{k=1}^{3} \lambda_{k}^{4} \right\},$$
 (6,6)

ahol B = 2,171 és A pedig a ⁶³Cu izotópra 3,54 Oe², és a ⁶⁵Cu izotópra pedig 2,77 Oe².

Fejezzük ki a \overline{H}_0 vektor iránykoszinuszait az Euler szögek segítségével. Az Euler szögek definíciója a 6,1. ábrán látható, az iránykoszinuszok és Euler szögek közti összefüggés pedig [6,1]:

$$\lambda_1 = \sin \vartheta \cdot \sin \varphi; \quad \lambda_2 = \sin \vartheta \cdot \cos \varphi; \\ \lambda_3 = \cos \vartheta,$$

$$\operatorname{\acute{e}s} \sum_{k=1}^{3} \lambda_{k}^{4} = \sin^{4} \vartheta (\sin^{4} \varphi + \cos^{4} \varphi) + \cos^{4} \vartheta.$$

$$(6,7)$$

Zk Z IYk V V C Y

6,1. ábra: Az Euler-féle szögek definíciója (x, y, z) az L laboratóriumi koordinátarendszer és (x_k, y_k, z_k) a Kkristályhoz rögzített koordinátarendszer koordinátái. z a H_0 állandó mágneses tér, és x a forgástengely és a rádiófrekvenciás mágneses tér irányába mutat

TOMPA K.

6,1. TÁBLÁZAT

A texturák MMR jelének második momentumában szereplő *S*(×, *a*) függvény értékei a paraméterek függvényében

$\frac{a}{S(\varkappa, n)}$	0	5	10'	15"
S(0°, 90°a)	1	0,995	0,980	0,957
S(45°a)	0,5	0,505	0,520	0,543

Ha $x_k = x$ ($x = 0^{-}$) akkor $\varphi = 0^{-}$; illetve ha $y_k = x$ ($x = 90^{-}$) akkor $\varphi = 90^{-}$ és $\sum_{k=1}^{3} \lambda_k^4 = \cos^4 \vartheta + \sin^4 \vartheta$ mindkét esetben, és $\vartheta = \Theta$ -val. A második momentum:

$$M_{s}^{sk}(\varkappa = 0^{\circ}; 90^{\circ}) = A \{B - (\cos^{4}\Theta + \sin^{4}\Theta)\}.$$
(6.8)

Ha x azonos C-vel, akkor az x és x_k által bezárt szög φ és legyen $\varphi = 45^\circ$. Ekkor $\sum_{k=1}^{3} \lambda_k^4 = \cos^4 \vartheta + \frac{1}{2} \sin^4 \vartheta$, és $\vartheta = \Theta$. A második momentum a Θ szög függvényében.

$$M_2^{ek}(\varkappa = 45^\circ) = A \left\{ B - \left(\cos^4 \Theta + \frac{1}{2} \sin^4 \Theta \right) \right\}.$$
(6.9)

Elég nagy szemcseméret esetén, feltételezhetjük, hogy a szemcsehatáron levő atommagok hatása a detektálhatóság határán kívül esik, ekkor a tökéletes {100} $\langle 001 \rangle$ textura hasonló körülmények között levő egykristályként viselkedik. A második momentum irányfüggését $\varkappa = 0^{\circ}$ és 90°-os mintákra (6,8) és $\varkappa = 45^{\circ}$ -os mintára pedig (6,9) formula adja meg. A (6,8) összefüggés alapján számolt M_2^{ck} értékeket a 6,4. és 6,6. ábrán tüntettük fel, ill. a ⁶⁵Cu izotópnál ennek segítségével számoltuk a második momentumot, valamint mindkét izotópra a mért momentumtól való eltérést, az ún. többlet momentumot az A-jelű fólia mintákra. A (6,9) alapján számolt M_2^{ck} ($\varkappa = 45^{\circ}$) a 6,5. ábrán látható.

b) A második momentum számítása a krisztallitok szórásának a figyelembevételével

(Texturák MMR spektrumának a számítása)

Általában egy merev testnek, tehát egy krisztallitnak a helyzetét is három független adattal jellemezhetjük egy derékszögű koordinátarendszerben. A krisztallitok orientációját rendszerint a makroszkopikus anyagmintához rögzített $M(x_m, y_m, z_m)$ koordinátarendszerben szokták megadni. Teljesen ekvivalens az L(x, y, z) laboratóriumi koordinátarendszerben való leírás, mert esetünkben az L és M rendszer elforgatással fedésbe hozható.

A továbbiakban az egyes krisztallitok orientációját a laboratóriumi rendszerben a három Euler szöggel jellemezzük, és a krisztallit-orientáció szórását az $F(9, \varphi, \psi)$ textura függvénnyel írjuk le, pontosabban $F(9, \varphi, \psi) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, d\psi$ annak a valószínűsége, hogy egy krisztallit Euler szögei a (9, 9 + d9): $(\varphi, \varphi + d\varphi)$; $(\psi, \psi + d\psi)$ tartományokba esnek. A textura szimmetriáját és tökéletességét jellemző textura függvény természetesen normált, azaz

$$\int_{(9)} \int_{(\varphi)} \int_{(\psi)} F(9, \varphi, \psi) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, d\psi = 1, \tag{6,10}$$

ahol (ϑ), (φ) és (ψ) a ϑ , φ és ψ szögek azon tartományát jelöli, amelyekben a textura függvény zérótól különbözik. A texturafüggvény (sűrűségfüggvény) felhasználásával a kívánt átlagértékek könnyen kiszámíthatók.

További egyszerűsítést jelent számunkra, hogy a második momentum orientációtól függő része (lásd (2,33) összefüggést) csak három iránykoszinuszt tartalmaz, ill. az Euler szögek nyelvén, a ψ szöget nem tartalmazza (lásd (6,7), és $F(\vartheta, \varphi, \psi) =$ $=f(\vartheta, \varphi)g(\psi)$ átalakítás után a ψ változó szerinti integrálás elvégezhető ((6,10)-ben is és az átlagolandó második momentumban is) és az integrál értéke a normálási faktorban foglalható.

Tehát a MMR jelek paramétereinek számolásánál használandó textura függvény $f(\vartheta, \varphi)$ alákú, és $f(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$ tehát annak a valószínűségével arányos, hogy a laboratóriumi koordinátarendszer z tengelyével párhuzamos \overline{H}_0 vektor két Euler szöge $(\vartheta, \vartheta + d\vartheta)$ és $(\varphi, \varphi + d\varphi)$ tartományokba esik. (Természetesen a \overline{H}_0 vektor helyzetének jellemzésére a polárkoordináták is felhasználhatók, és a textura függvény polárkoordinátákban is felírható.)

Az elmondottak alapján tehát a lapcentrált köbös szerkezetű krisztallitokból álló halmaz MMR jelének második momentuma,

$$M_{2}^{\text{text}} = A \left\{ B - \frac{\int \int f(\vartheta, \varphi) \left[\sin^{4} \vartheta(\sin^{4} \varphi + \cos^{4} \varphi) + \cos^{4} \vartheta \right] \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi}{\int \int \int f(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi} \right\}, \quad (6,11)$$

és hasonló összefüggés adható meg más szimmetriájú krisztallitokból álló halmazokra is ([2,2]-ban közölt eredmények alapján).

A számolást három kristályhalmazra végezzük el.

1. Porminták

A pormintában a krisztallitok teljesen rendezetlenül helyezkednek el. A texturafüggvény nagyon egyszerű,

$$f(\vartheta, \varphi) = 1 \quad \text{ha} \quad \begin{cases} 0 \le \varphi \le 2\pi \\ 0 \le \vartheta \le \pi \end{cases}, \tag{6,12}$$

azaz az egységgömb felületén azonosan egy, és az integrálási tartomány az egységgömb felülete, tehát a (φ) szimbólum 0...2 π a (9) pedig 0... π tartományokra való integrálást jelent. Behelyettesítve $f(\vartheta, \varphi)$ értékét (6,11)-be és kiszámítva az integrálok értékét, a polikristályos minta MMR jelének második momentumát kapjuk,

$$M_2^{\rm por} = A \{ B - \frac{3}{5} \}. \tag{6,13}$$

Az irodalomban (pl. [2,2]) a polikristályos mintákra vonatkozó második momentumot (2,30) összefüggés minden lehetséges Θ_{ik} szögre való átlagolásával számolják. TOMPA K.

lzotóp		A-jelű, ×=0°-os fóliaminta					
	0°	15°	30°	45°	60°	7.5°	90°
⁶³ Cu	0,8±0,2	0,7±0,2	0,8±0,2	0,7±0,2	0,8±0,2	0,8±0;2	0,8±0,2
⁵⁵ Cu	1,0±0,2		_	0,8±0,2			1,0±0,2

	6				4
60	TA	DI	· A	7	AT
0 /	1.4	151	.A	1.1	4 8
V = 44 +			~ ~ ~		

Izotóp	A-jelű ×=0°-os mintára átlagolt érték	A-jelű porminta	B-jelű porminta
63Cu	0,8±0,2	0,8±0,2	0,2±0,2
⁶⁵ Cu	0,9±0,2	1,2±0,3	0,4±0,2

A kétféleképpen számolt érték megegyezik, ami egyben (6,11) összefüggés helyességét mutatia. (6.13) alapián számolt numerikus értékek:

$$M_2^{\text{por}}({}^{63}\text{Cu}) = 5,56 \text{ Oe}^2; \quad M_2^{\text{por}}({}^{65}\text{Cu}) = 4,35 \text{ Oe}^2$$

E számadatok alapián határoztuk meg a 6.2. táblázat többlet momentumainak értékét is pormintákon.

2. {100} (001) kockatextura I.

Első modellünkben feltételezzük, hogy a krisztallitok {100} lapjai párhuzamosak a hengerlési síkkal, azonban a lemez síkjában levő (100) irányok kis mértékben eltérnek, a hengerlési iránytól, illetve a lemez síkjában levő, a hengerlési irányra merőleges iránytól. A textura modellje a 6,2. ábrán látható.

A krisztallitok statisztikus elhelyezkedésére az ε szög jellemző, amely a $-a \le$



6.2. ábra: Az {100} (001) kockatextura krisztallitjainak helyzete az L és M koordinátarendszerekben. z a forgástengely és hengerlési irány által bezárt szög, ε pedig az egyes krisztallit x_k tengelye és a hengerlési irány által bezárt szög

 $\leq \varepsilon \leq a$ határok között változhat. A 6,2. ábráról leolvasható, hogy $\vartheta = \Theta$ -val és minden krisztallitra állandó, és $\varphi =$ $=\varkappa + \varepsilon$. Ha erre az esetre is át akarjuk vinni a kényelmes sűrűségfüggvény használatát, azt a delta függvény segítségével tehetjük meg. Ebben az esetben a textura függvény

$$f(\vartheta, \varphi) = \overline{f}(\varphi)\delta(\vartheta - \Theta)\frac{1}{\sin\vartheta},$$
 (6,14)

ahol a textura függvény csak a $\vartheta = \Theta$ pontban különbözik zérótól és

$$\int_{(\vartheta)} \frac{\delta(\vartheta - \Theta)}{\sin \vartheta} \sin \vartheta \, d\vartheta = 1,$$
$$\int_{(\vartheta)} \frac{\delta(\vartheta - \Theta)}{\sin \vartheta} F(\vartheta) \sin \vartheta \, d\vartheta = F(\Theta).$$
(6.15)

(6,15) összefüggések felhasználásával és $\varphi = \varkappa + \varepsilon$ helyettesítéssel kapjuk (6,11)-ből

$$M_2^{\text{text}} = A \left\{ B - \left\{ B - \left\{ \cos^4 \Theta + \sin^4 \Theta \frac{\int \tilde{f}(\varkappa + \varepsilon) \left[\sin^4 (\varkappa + \varepsilon) + \cos^4 (\varkappa + \varepsilon) \right] d\varepsilon}{\int \int \tilde{f}(\varkappa + \varepsilon) d\varepsilon} \right\} \right\}.$$
 (6,16)

Az integrál értékét a textura függvényre vonatkozó közelítő feltevés mellett határozzuk meg. Legyen

$$\bar{f}(\varkappa + \varepsilon) = \begin{cases} 1 & \text{ha} \quad \varkappa - a \leq \varepsilon \leq \varkappa + a \\ 0 & \text{egyébként.} \end{cases}$$
(6,17)

(A feltételezés ekvivalens az $f(\varepsilon) = 1$, ha $-a \leq \varepsilon \leq a$, és zérő egyébként állítással.) Vezessünk be új változást $q = \varkappa + \varepsilon$, $d\varepsilon = dq$, az integrálás határai $q' = \varkappa - a$, $q'' = \varkappa + a$. Így (6,16)-ban előforduló integrál értéke a normálási faktorral együt:

$$\frac{1}{2a} \int_{\varkappa - a}^{\varkappa + a} (\sin^4 q + \cos^4 q) \, dq = \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \cos 4\varkappa \frac{\sin 4a}{4a} \equiv S(\varkappa, a) \tag{6.18}$$

A fenti modell alapián számolt második momentum pedig:

$$M_2^{\text{text}} = A \{ B - [\cos^4 \Theta + S(\varkappa, a) \sin^4 \Theta] \}$$
(6,19)

A $\varkappa = 0^{\circ}$; 45° és 90°-os mintáknak megfelelően

1

$$\begin{aligned} \varkappa &= 0^{\circ}; \quad \cos 4\varkappa = 1 \quad \text{és} \quad S(0^{\circ}, a) = \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{\sin 4a}{4a}, \\ \varkappa &= 90^{\circ}; \quad \cos 4\varkappa = 1 \quad \text{és} \quad S(90^{\circ}, a) = \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{\sin 4a}{4a}, \\ \varkappa &= 45^{\circ}; \quad \cos 4\varkappa = -1 \quad \text{és} \quad S(45^{\circ}, a) = \frac{3}{4} - \frac{1}{4} \frac{\sin 4a}{4a}. \end{aligned}$$

Tekintettel arra, hogy $\lim_{x \to 0} \frac{\sin x}{x} = 1$, a megfelelő második momentum formu-

lák $a \rightarrow 0$ esetén az egykristályra vonatkozó (6,8), ill. (6,9) formulákhoz tartanak, egyébként pedig rögzített \varkappa mellett az *a* paraméter függvényei. Eredményeink alapján látható, hogy $\Theta = 0^{\circ}$ -nál a krisztallitok nem azonos elhelyezkedése nem befolyásolja a második momentum értékét, itt egykristályként viselkedik a minta (a fenti modell esetén), de $\Theta = 90^{\circ}$ körül a texturára számolt második momentum értéke eltér az egykristályétól. Az eltérés mértékét a $S(\varkappa, a)$ függvény adja meg, értékét a paraméterek függvényében a 6,1. táblázatban foglaltuk össze. (6,19) formula alapján számolt M_2^{text} értékeket a 6,4. és 6,5. ábrán adtuk meg. Meg kell állapítanunk, hogy a momentum nem túl érzékeny függvénye a szórás *a* szögének.

3. $\{100\}$ (001) kockatextura II.

(A modellt csak a $\varkappa = 0^{\circ}$ és 90°-os mintákra alkalmazzuk.) Eltérően az I. modelltől, feltételezzük, hogy az összes (100) irány statisztikusan helyezkedik el egy-egy *a* nyílásszögű kúpon belül. A í Euler szögek helyett vezessük be a ϑ és φ polárkoordinátákat (a $\vartheta = \vartheta$, és $\varphi' - \varphi$ vagy $\varphi' = 90^\circ - \varphi$ definíciók alapján). Az így bevezetett polárkoordinátákban (6,11) változatlan marad, és az integrálási határok meghatározása legegyszerűbben a következőképpen történhet. Definiálunk egy átlagos $\overline{K}(\overline{x}_k, \overline{y}_k, \overline{z}_k)$ koordinátarendszert, ami például az anyagmintához rögzített M koordinátarendszerrel eshet egybe. $\overline{K} = M$ -ben úgy rajzolok fel egy sereg \overline{H}_0 vektort, hogy azok mindazokat a ϑ, φ' értékeket felvegyék, amelyeket \overline{H}_0 az egyes krisztallitokhoz rögzített $K(x_k, y_k, z_k)$ koordinátarendszerekben felvett. Így a \overline{H}_0 vektorok döféspontja az egységgömbön egy a sugarú gömbsüvegre esik (lásd 6,3. ábra). A gömbsüveg pontjait — azaz az egyes \overline{H}_0 vektorok döféspontjait — a $0 \le \varepsilon \le a$ és $0 \le \Phi \le 2\pi$ speciális polárkoordinátákkal írhatjuk le.

 $\Theta = 0^{\circ}$ esetén a két polárkoordinátarendszer egybe esik. Foglalkozzunk először ezzel a speciális esettel (ami szimmetria meggondolásokból, természetesen $\Theta = 90^{\circ}$ -ra is érvényes). Ekkor az integrálás határai:

$$0 \leq \vartheta \leq a$$
; $0 \leq \varphi' \leq 2\pi$.

Tételezzük fel továbbá, hogy a textura függvény a fenti tartományban azonosan egy, és zéró másult. Ezen az egyszerű feltételezésen csak abban az esetben lenne érdemes változtatni, ha (pl. röntgendiffrakciós mérésekből) $f(\vartheta, \varphi)$ pontosan ismert lenne; a textura által a MMR spektrumra gyakorolt hatás lényegét azonban ez az egyszerű modell is visszaadja. (6,11)-ben kijelölt integrálokat elvégezve a fenti tartományra az alábbi eredményt kapjuk:

ahol

7

$$M_{2}^{\text{text}} = A \{ B - T(\Theta = 0^{\circ}; a) \}$$
(6,20)

$$f'(0^{\circ}, a) = \frac{1}{5(1 - \cos a)} \left\{ \cos a \left[-\cos^4 a + \cos^2 a - \frac{3}{4} \sin^4 a - 3 \right] + 3 \right\}.$$

A $T(0^\circ, a)$ függvény határértéke $a \rightarrow 0$ esetén 1-gyel egyenlő, ami az egykristályra vonatkozó értéknek felel meg; $a = 90^\circ$ -ra számolva $T(0^\circ; 90^\circ) = 3/5$, ami a polikristályos mintára számolt érték. Közbülső a értékeknél $T(0^\circ; a)$ növekvő a-val csökken, ami a második momentum növekedését jelenti. A II. modellre számolt második momentumok $a = 5^\circ$; 10° és 30° esetén rendre 4,21; 4,25; és 4,92 Oe². Összehasonlításul közöljük az egykristályra vonatkozó megfelelő értéket: 4,15 Oe², tehát az eltérés $a = 5^\circ$ -nál $\sim 1,5\%$; 10° -nál $\sim 2,3\%$; és 30° -nál $\sim 19\%$. Tehát a II. modellben a $\Theta = 0^\circ$ -os helyzetben sem viselkedik egykristályként a minta, a számolt második momentumok nagyobbak az egykristályra vonatkozónál. Azonban figyelembe véve a momentum mérés $\sim \pm 4\%$ -os hibáját $a < 10^\circ$ alatti szórás esetén a textura hatása elhanyagolható, és a $6,5^\circ$ -os szórással rendelkező kockatextura ebből a szempontból egykristálynak tekinthető.

A $\Theta = 0^{\circ}$ -tól eltérő szögekre érvényes összefüggéshez kétféle úton juthatunk el: meghatározva a kétféle polárkoordináta, $(\vartheta; \varphi')$ és (ε, Φ) közti összefüggéseket (amelyek Θ -t paraméterként tartalmazzák); vagy áttranszformáljuk (6,11) összefüggést ε és Φ koordinátákra, vagy meghatározzuk a (6,11) szereplő (ϑ) és (φ') határokat az a és Θ paraméterek függvényében. Az utóbbi utat választjuk.

Meggondolásaink $\Theta \cong a$ esetre vonatkoznak. Ez a korlátozás azonban csak $a > 45^{\circ}$ szórási szöggel jellemzett texturákra jelent megszorítást, mert $a \cong 45^{\circ}$ esetén a $45^{\circ} \cong \Theta \cong 90^{\circ}$ tartományban minden Θ -ra ki tudjuk számolni a második momentum értékét, az eredmények pedig a köbös szimmetria következtében $\Theta = 45^{\circ}$ -ra szimmetrikusak.

A 6,3. ábra gömbháromszögének szögei és oldalai között az alábbi összefüggéseket írhatjuk fel:

$$\cos \vartheta = \cos \Theta \cos \varepsilon +$$

$$+ \sin \Theta \sin \varepsilon \cos \Phi,$$
(6,21)
$$\cos \phi = -\cos \phi \cos \Theta$$

 $\operatorname{ctg} \varphi' = \frac{\operatorname{ctg} \operatorname{ctm} \varphi}{\sin \Phi},$ (6,22)

$$\cos a = \cos \Theta \cos \vartheta + + \sin \vartheta \sin \Theta \cos \varphi', \qquad (6,23)$$

(az utóbbit a határgörbe egyenletének meghatározásához.) Tehát $\Theta \ge a$ esetén a gömbsüvegre való integrálás határai (6,21)-ből

6,3. ábra: H₀ helyzete az {100} (001) kockatexturában, a krisztallitok térbeli szórását tételezve fel. (Az integrálási határok meghatározásához, a II. számú modellben)

$$\vartheta_a = \Theta - a, \tag{6,24}$$

és (6,22)-ből

$$\varphi'_{h} = \arccos'\left(\frac{\cos a - \cos \Theta \cos \vartheta}{\sin \Theta \sin \vartheta}\right), \qquad (6.25)$$

(6,11) pedig a következő lesz:

$$M_{2}^{\text{text}} = A \left\{ B - \frac{\int\limits_{\Theta-a}^{\Theta+a} \int\limits_{-\varphi'_{n}}^{\varphi'_{n}} f(\vartheta, \varphi') \left[\sin^{4} \vartheta (\cos^{4} \varphi' + \sin^{4} \varphi') + \cos^{4} \vartheta \right] \sin \vartheta \, d\varphi' \, d\vartheta}{\int\limits_{\Theta-a}^{\Theta+a} \int\limits_{-\varphi'_{n}}^{\varphi'_{n}} f(\vartheta, \varphi') \sin \vartheta \, d\varphi' \, d\vartheta} \right\}.$$
(6,26)

 $\vartheta_r = \Theta + a$

Az integrálok kiszámítása csak számológéppel vihető keresztül, azonban tekintettel arra, hogy a textura függvényt úgysem ismerjük, megelégszünk (6,26) közelítő megoldásával.

A textura függvényről most is feltételezzük, mint eddig tettük, hogy a kérdéses tartományban azonosan egy és másutt zéró, továbbá az integrálási tartomány a gömbsüveg helyett legyen az a gömbi négyszög, amit a 6,3. ábrán láthatunk és oldalai legyenek a $\vartheta_a = \Theta - a$ és $\vartheta_f = \Theta + a$ szögekhez, tartozó az egyenlítővel párhuzamos gömbi köröknek, valamint a (6,22) összefüggésből az $\varepsilon = a$ és $\Phi = \pi/2$,



TOMPA K.

ill. $\phi = 3\pi/2$ értékek behelyettesítésével kapott φ' értékekhez tartozó főköröknek a megfelelő szakaszai.

Az integrálás határai: a 9 szerinti integrálét (6,24)-ben felírtuk, és a φ' szerintié pedig

$$\operatorname{ctg} \varphi'_{a} = -\operatorname{ctg} a \sin \Theta, \qquad (6,27)$$
$$\operatorname{ctg} \varphi'_{f} = \operatorname{ctg} a \sin \Theta, \qquad (6,27)$$

összefüggésekből határozhatók meg. Látható, hogy ez a közelítés nagy Θ -ra jó és kis Θ -ra egyre rosszabb lesz. Szimmetria okokból azonban elegendő a számítást $45^{\circ} \leq \Theta \leq 90^{\circ}$ -ra elvégezni.

Kiszámítva az integrálokat, a következő eredményt kapjuk ($\Theta \ge a$ -ra, és $\varkappa = 0^\circ$; 90°-os mintákra).

$$M_{\bullet}^{\text{text}} = A \{ B - T(\Theta, a) \}, \tag{6,28}$$

ahol

$$T(\Theta, a) = \frac{1}{2\sin\Theta\sin a} \left[\frac{A(\Theta, a)}{4} \frac{\sin 4\varphi'_f}{4\varphi'_f} + C(\Theta, a) \right],$$
$$A(\Theta, a) = \frac{1}{15} \left\{ \cos\left(\Theta - a\right) \left[12 - 4\cos^2\left(\Theta - a\right) + 3\sin^4\left(\Theta - a\right) \right] - \cos\left(\Theta + a\right) \left[12 - 4\cos^2\left(\Theta + a\right) + 3\sin^4\left(\Theta + a\right) \right] \right\},$$
$$C(\Theta, a) = \frac{3}{4} A(\Theta, a) + B(\Theta, a),$$
$$B(\Theta, a) = \frac{1}{5} \left[\cos^5\left(\Theta - a\right) - \cos^5\left(\Theta + a\right) \right].$$

(6,28) összefüggés $a \rightarrow 0$ esetén az egykristályra vonatkozó (6,8) összefüggéshez tart. Numerikusan kiszámolva (6,28)-at $a = 5^{\circ}$; 10°, és 30°-nál a $45^{\circ} \le \Theta \le 90^{\circ}$ tartományban, az eredményeket a 6,6. ábrán tüntettük fel, a $\Theta = 45^{\circ}$ egyenesre tükrözve.

 $\Theta = 90^{\circ}$ -nál összehasonlítva gömbsüvegre és a gömbi négyszögre átlagolt értékeket $a = 10^{\circ}$ és 30°-nál 0,5 és 3% eltérést kaptunk, a gömbsüvegre átlagolt második momentum a kisebb ugyanolyan *a*-nál. Az eltérés kis *a* szögeknél elhanyagolható.

c) A kísérleti és elméleti eredmények összehasonlítása

Porminták. Az elméleti és kísérleti eredmények összehasonlítását a Van Vleck elmélet alapján számolható második momentummal kezdjük. A mért és (6,13) alapján számolt második momentumok közti különbséget mindkét mintára vonatkozóan a 6,2. táblázatban adtuk meg. A mért érték nagyobb a dipól-dipól kölcsönhatás alapján számolhatónál, és az anyagminta függvénye. A többletmomentum egy része a szennyezések környezetében fellépő, a kvadrupól kölcsönhatás (2.D) alapján értelmezhető, jelenleg kvalitatíve. A kvadrupól kölcsönhatás alapján azonban nem érthető a két izotóp spektrumában mutatkozó eltérés. Erre a kérdésre a 6. C) fejezetben térünk vissza.

A paraméterek közül még a h_1 szélességet számoltuk ki (2,36) alapján, a számolt értékek mindkét izotópra és mintára kisebbek, mint a mért értékek, az eltérés oka valószínűleg a (2,36) származtatásához felhasznált Gauss modell elégtelensége.

A-jelű fóliaminták

A mért második momentumok értékét az egykristályra és a texturákra számolt momentumokkal hasonlítjuk össze. A röntgendiffrakciós eredményekből kiindulva, $a < 10^{\circ}$ -os szórást tételezve fel, láthatjuk (6,4...6,6. ábrák), hogy sem az I, sem a

II típusú szórás nem változtatja meg számottevően (a mérési hibával összemérhetően) a második momentumok értékét. Tehát kis, esetünkben 6,5%-os szórási szöggel jellemezhető textura a momentum mérés szempontjából nagyon jó közelítéssel egykristálynak tekinthető.

Nagvobb szórási szög esetén a nem azonos orientáció hatása már megfigvelhető. Ha a sandwich típusú mintákban az egyes lemezek orientációja a pontatlan kivágás következtében nem teljesen azonos, a szórás az I. típusú modellel jellemezhető, és a hatás (6,19) összefüggéssel írható le. Valószínű ez a magyarázata, hogy a $\varkappa = 0^{\circ}$ -os és $\varkappa = 90^{\circ}$ -os mintákon mért paraméterek kis mértékben különböznek (5.2. és 5.3. táblázat) és annak, hogy a $\varkappa = 45^{\circ}$ -os mintán a mért második momentumok $\Theta = 90^{\circ}$ nál közelebb vannak az egykristályra számolt értékhez, mint $\Theta = 0^{\circ}$ -nál (lásd 6,5. ábra), az I. modell alapján éppen ilyen jellegű eltérések



6,4. ábra: ⁶³Cu izotóp MMR jelének második momentuma és a deriváltjel csúcstól csúcsig mért D_0 amplitudója a Θ szög függvényében A-jelű $\varkappa = 0^{\circ}$ -os mintán. A folyamatos $M_2^{\circ k}$ görbét (6,8) a szaggatott M_2^{text} görbét (6,19) összefüggés alapján számoltuk $a = 15^{\circ}$ esetén. A \Box jelek a mért második momentumok

várhatók. A kivágás pontossága a $\varkappa = 0^{\circ}$; 90° ; 45° sorrendben csökken. Természetesen igen gondosan kivágott lemezekkel ez a típusú szórás csökkenthető.

Az elméleti eredményeket a $\varkappa = 0^{\circ}$ -os mintán mért adatokkal hasonlítjuk össze (lásd 6,4, ábra, illetve a (6,29) formula alapján számolt momentumokat a 6,6, ábrán).

A 6,4. ábra alapján: a mért második momentumok nagyobbak a dipól-dipól kölcsönhatás alapján számolhatóknál, a többletmomentum a kísérleti hibahatáron belül izotróp. A mért és az egykristályra vonatkozó elméleti momentumok különbтомра к.

ségét a 6,2. táblázatban adtuk meg mindkét izotópra. A többletmomentum nagysága azonos az ugyanolyan alapanyagból készített A-jelű pormintákon meghatározottal, és hasonlóan a pormintákhoz a ⁶⁵Cu izotópra nagyobb.

A többi paraméterről:

A (2,36) összefüggés és az elméleti második momentumok alapján számolt h_{z}^{elm} értékek kisebbek mint a korrigált mért értékek, és az eltérés függ a Θ szögtől.



6,5. ábra; ⁶³Cu izotóp MMR jelének második momentuma és a derivált jel csúcstól csúcsig mért, D_0 amplitúdója a Θ szög függvényében az A-jelű $\varkappa = 45^{\circ}$ -os mintán. A folyamatos M_2^{ek} görbék (6,9) a szaggatott M_2^{text} görbét (6,19) összefüggés alapján számoltuk $a=15^{\circ}$ esetén. A \Box jelck a mért második momentumok

Ismét egykristályra számolva; az $\langle 100 \rangle$ irányban számolt érték 0,7, az $\langle 110 \rangle$ irányban pedig 1,2 Oe-del kisebb a mért értéknél. Az orientációtól való függésből az következik, hogy a jelalak is változik a forgatás szögével (amit k változásánál már említettünk).

Azonos integrális intenzitás esetén az Ao és közelítöleg D₀ is fordítva arányos a második momentum négyzetgyökével, az így számolható $A(\Theta)$ és $D_0(\Theta)$ függvénvek menete a mért értékekhez hasonló menetet mutat, és érthető a $\varkappa = 0^{\circ}$ és 90°-os mintákon a $\Theta = 0^{\circ}$ -nál és 90°nál mért amplitúdók különbsége, amit az I. modell alapján értelmezhetünk. Az amplitúdó különbség a mi esetünkben a valódi és a pontatlan kivágásból eredő szórások összegétől függ. Az eredmények $\varkappa = 0^{\circ}$ -os mintán ~15°-os I. típusú szórással magyarázhatók. (A többletmomentumra a 6. C) pontban visszatérünk.)

Itt egy rövid időre megszakítjuk az eredmények ér-

telmezését, ugyanis minden olyan információ a birtokunkban van, ami szükséges a következtetések levonásához.

A következtetések röviden:

1. Az A-jelű pormintákon mért mérésekből meghatároztuk a többletmomentum értékét;

2. az A-jelű fóliaminták nagyon jó közelítéssel egykristályként viselkednek.

a második momentum orientációfüggését a dipól-dipól kölcsönhatás jól írja le, azonban a pormintával azonos nagyságú többletmomentum lép fel itt is, értéke minden kristálytani irányban azonos;

3. a B-jelű pormintákon mért többletmomentum kisebb az A-jelű mintákon mértnél, tehát a többletmomentum feltehetően a szennyezésektől függ.

Felhasználhatnánk a B-jelű fóliákon kapott eredményeket 2. és 3. további alátámasztására, ehhez azonban pontosan ismernünk kellene a texturát, és (6,26) pontosabb megoldását kelle-

pontosabb megoldását kelléne előállítani. Ezek hiányában a B-jelű fóliák mérési eredményeinek értelmezése közelítő jellegű, és a levont következtetést nem tekintjük bizonyítottnak.

B-jelű fóliaminták

Szembetűnő az A- és B-jelű fóliákon mért eredmények különbsége. Az eltérést véleményünk szerint a texturák különbsége okozza. A B-jelű fóljákban vagy lénvegesen nagvobb a krisztallitok II. típusú szórása mint az A-típusú fóliákban. vagy a textura kevert textura. Az értelmezést "trialand-error" módszerrel végezzük. Először feltételezzük. hogy a textura $\{100\}$ $\langle 001 \rangle$ típusú és a krisztallitok II. típusú szórást mutatnak. A 6.6. ábrán tüntettük fel a mérési eredményeket, valamint a (6,8) és a (6,26) formulák alapján számolt második momentum értékeket a = 5: 10 és 30°-os szórásokra. $\sim 30^{\circ}$ -os szórást tételezve fel, a mért második momen-



6,6. ábra: ⁶³Cu izotóp MMR jelének második momentuma és a derivált jel csúcstól csúcsig mért, D_0 amplitúdója a Θ szög függvényében a B-jelű $\varkappa = 0^{\circ}$ -os mintán. A folyamatos $M_1^{\circ k}$ görbét (6,8) a szaggatott $M_1^{\circ xt}$ görbéket (6,28) összefüggés alapján számoltuk $a=5^{\circ}$, 10° és 30° esetén. A \square jelek a mért második momentumok

tumok szögfüggése ugyanaz mint a számolt görbéké és a többletmomentum értéke $0,3 \pm 0,2$ Oe² (a ⁶³Cu izotópra vonatkozik) jól egyezik a pormintán kapott értékkel. Ugyanezen modell alapján számolva, a ⁶⁵Cu izotóp spektrumában a $\Theta = 45^{\circ}$ -nál mért érték alapján meghatározott $0,5 \pm 0,2$ Oe² többletmomentum is azonos a B-jelű pormintákon kapottal.

Kevert texturákon a MMR-jel paramétereinek a számítását legegyszerűbben úgy végezhetjük el, hogy minden textura típust, ami a kevert texturában előfordul, megfelelő orientációjú egykristállyal helyettesítünk, és megadjuk a típus p_i előfor-

томра к.

dulási valószínűségét (természetesen $\sum_{i} p_i = 1$). Egykristály közelítésben a kevert textura második momentuma (6,6) és (6,7) alapján:

$$M_{2}^{ki} = A \{ B - \sum p_{i} [\sin^{4} \vartheta_{i} (\sin^{4} \varphi_{i} + \cos^{4} \varphi_{i}) + \cos^{4} \vartheta_{i}] \}.$$
(6.29)

Pontos számolásnál az egyes textura típusok I, ill. II. típusú szórását is figyelembe kell venni. (A megfelelő összefüggések (6,29) és (6,11) alapján könnyen felírhatók.)

Összesen három, két texturából álló kevert texturára végeztünk számítást egykristály közelítésben. Ezek a texturák a kockatextura mellett, második komponensként {110} $\langle 001 \rangle$; {110} $\langle \overline{112} \rangle$; {112} $\langle 111 \rangle$ texturát tartalmaztak. Mindhárom esetben, kb. 50% második összetevő esetén magyarázható a $\Theta = 0^{\circ}$ -on mért második momentum, azonban más szögeknél már eltérést kapunk attól a képtől, amít az eddigi (A-jelű fólia és por, B-jelű por) eredmények alapján kialakítottunk. Az eltérés az {110} $\langle 001 \rangle$ textura esetén a legnagyobb, és ezt a lehetőséget a $\varkappa = 90^{\circ}$ -os mintán kapott eredmények is kizárják. Ugyanis kevert texturára a $\varkappa = 0^{\circ}$ -os és $\varkappa = 90^{\circ}$ minták nem feltétlenül ekvivalensek. A kapott eredmények alapján valószínű, hogy a fóliák texturája kockatextura, $\sim 30^{\circ}$ -os II. típusú szórással.

A többi paraméter kiértékelése már nem ad újabb információt.

d) Irodalmi és saját mérési eredmények összehasonlítása

Kevés helyet szentelünk az eredmények összehasonlításának, részben mert az 5. fejezet táblázatai önmagukért beszélnek, részben pedig azért, mert eredményeinket nincs mivel összehasonlítani.

Az A- és B-jelű minták MMR jelének vonalszélességei jól egyeznek az irodalmi eredményekkel; figyelembe véve, hogy mérési eredményét senki sem korrigálta a véges modulációs amplitúdó miatt fellépő kiszélesedésre, teát az irodalmi h'_1 adatok az általunk mért h'_1 és a korrigált h_1 közé esnek (általában kisebb mod. amplitúdókat használtak, mint mi). Pormintákon a ⁶³Cu izotópra vonatkozó második momentumok szórása nagy (1,3 Oe²) az irodalomban, ami valószínűleg a szennyezéseknek tulajdonítható. Az A-jelű pormintákra vonatkozó méréseink *Gutowsky* [1,27] és *Sagalyn* [1,22] eredményeivel egyeznek meg. Ugyanakkor a ⁶⁵Cu izotóp MMR jelének második momentuma eltér a Gutowsky által meghatározott értéktől, más eredmény az irodalomban nincs. A B-jelű pormintákon mért második momentumok kisebbek az irodalomban találhatóknál, csak *Faulkner* [1,18] eredménye hasonló hozzá.

Az A-típusú fóliamintákon mért eredményeinket Sagalyn [1,22] vastag egykristályon kapott eredményeivel hasonlítjuk össze. Az eredmények egyeznek, de ez nem is csoda, mert az általuk megadott mérési hiba (második momentumban) több mint $\pm 10\%$.

A negyedik momentumra vonatkozó eredményt csak Pavlovszkaja [5,10] közöl: 152 Oe⁴, ez az érték sokkal nagyobb, mint az A-jelű fóliákban kapott maximális negyedik momentum ($\varkappa = 45^{\circ}$ -os minta, $\Theta = 60^{\circ}$): 117 ± 4 Oe⁴, valamint a B-jelű pormintán mért 90 ± 5 Oe² érték. A k alakfaktor szerinte 3,05, a mi eredményeink szerint (2,5...2,7)±0,1 között változik. Eredményei inkább a korrigálatlan eredményeinkhez hasonlítanak, bár szerinte, méréseinél korrekcióra nem volt szükség.

C) A többletmomentumról

A 6,2. táblában összefogłaltuk az A-jelű por- és fóliamintákon, valamint a B-jelű pormintákon kapott, a $\Delta M_2 = M_2^{kis} - M_2^{elm}$ (dip.-dip.) összefüggés alapján meghatározott többletmomentum értékét. A táblázat alapján: a többletmomentum függ a szennyezettségtől. Az A- és B-jelű mintákon mért többletmomentum különbség jóval nagyobb a mérési hibánál. Ezt az effektust a nem köbös környezetben levő atommagok okozzák; nagysága független a térerősségtől és a hőmérséklettől, a ⁶⁸Cu izotóp spektrumában valamivel több járulékot ad, mint a ⁶⁵Cu izotópéban (2. D) fejezet). Mérési eredményeink szerint a kvadrupól effektus lényeges változást a görbék farokrészén okoz.

A 2. E) fejezetben megemlékeztünk a rövid spin-rács relaxációs idő okozta kiszélesedésről. Felhasználva a Redfield [1,26] által meghatározott relaxációs idő értéket, $T_1 = (3 \pm 0.6)$ msec, valamint a (2,61) összefüggést, és a MMR jelek kísérleti leolvashatósági határát, Δ -ra a következő érték adódik:

$$\Delta = 0.12 \pm 0.03 \text{ Oe}^2$$

feltehetően mindkét izotópra azonos, bár T_1 relaxációs időmérést szobahőmérsékleten nem végeztek a ⁶⁵Cu izotópra vonatkozóan, de a Knight eltolódás azonosságából közelítőleg arra lehet következtetni. Bizonyosnak látszik, hogy ez az effektus nem okozhatja a mérési hiba nagyságrendjébe eső, de az összes mintán megfigyelt, a ⁶³Cu izotópéhoz viszonyított többletet a ⁶⁵Cu izotóp spektrumában. Nagyságára való tekintettel az effektust nyugodtan figyelmen kívül hagyhatjuk, Gutowsky egy pontatlan relaxációs idő mérés miatt tulajdonított neki nagyobb jelentőséget a ténylegesnél.

Szándékosan hagytuk a végére a magok között fellépő pszeudo-kicserélődési kölcsönhatás járulékának a kiszámítását. A réz MMR spektrumának vonalszélességében játszott szerepére Redfield hívta fel a figyelmet [1,26], és meg is becsülte a kicserélődési állandó értékét. Nézzük meg, milyen szerepet játszik a második momentumokban. *Bloembergen* és *Rowland* [2,7] eredményeit felhasználva; (2,59) és (2,60) alapján kapjuk a pszeudo-kicserélődési kölcsönhatás járulékát a második momentumhoz: a ⁶³Cu izotópéhoz;

$$\Delta M_2(63) = \frac{1}{3} \frac{\mathcal{I}^{65}(\mathcal{I}^{65}+1)}{(\gamma_m^{63}/2\pi)^2} 0,3091 \sum_{j'} \frac{A_{ij'}^2}{h^2}, \qquad (6,30)$$

és a 65Cu izotópéhoz;

$$\Delta M_2(65) = \frac{1}{3} \frac{\mathscr{I}^{63}(\mathscr{I}^{63}+1)}{(\gamma_m^{65}/2\pi)^2} 0,6909 \sum_{j'} \frac{A_{ij'}^2}{h^2}$$
(6,31)

ahol a j összegző index most már minden rácshelyen végigmegy; a szumma előtt szereplő számok a nemrezonáns izotóp előfordulási valószínűségével egyenlők. Behelyettesítve a giromágneses faktorok és a magspinek értékét, azt kapjuk, hogy $\Delta M_2(65)$ 1,95-ször nagyobb mint $\Delta M_2(63)$, tehát a pszeudo-kicserélődés közel kétszer akkora járulékot ad a ⁶⁵Cu izotóp MMR jelének második momentumához, mint a ⁶³Cu izotópéhoz, ami elsősorban az izotópok előfordulási valószínűségének különbségéből származik. Az A_{11} állandó értéke (6,30)-ban és (6,31)-ben ugyanaz.

TOMPA K.

Aur meghatározásával többféleképpen próbálkozhatunk:

1. A Knight eltolódásra vonatkozó (2,46) összefüggésben bevezetve a ξ és $|\psi_s(0)|^2$ mennyiségeket, az $\langle |u(0)|^2 \rangle_F$ elektronsűrűséget a szabad atom s-elektron sűrűségére, ill. (2,56) alapján a hiperfinom felhasadásra vezettük vissza. A Knight eltolódás és a χ_e^s kísérleti eredményeinek alapján [5,4], $\xi = 0,53$ adódik. A két izotóp hiperfinom felhasadásában mutatkozó ~7% különbséget [6,2] a továbbiakban elhanyagoljuk. Az eljárás főhibája az R_s állandóval kapcsolatban említett problémán kívül az, hogy nincs közvetlen χ_e^s mérési eredmény, ezért ezt a becslésünket a legpontatlanabbnak tekintjük.

A második momentumokhoz való járulékot minden esetben hat szomszédra számoltuk ki, a 2-6. szomszédok figyelembe vétele mintegy 20% többletet ad az első szomszédok járulékához. A pszeudo-kicserélődési állandó számolásánál az [5.8] és [6.3]-ban megadott és közismert, alábbi értékeket használtuk fel:

 $E_F = 1.1 \cdot 10^{-11} \text{ erg}; k_F = 1.36 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}; v_{al} \simeq v_{al'} = 0.190 \text{ cm}^{-1};$

 $\Omega = 1,1769 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$; valamint [3,5] alapján

$$m^* = m_e = 9,1083 \cdot 10^{-28} \, \mathrm{g}.$$

Az első szomszédok között a pszeudo-kicserélődési állandó ekkor:

$$\frac{A_{ij'}}{h} \cong 40 \text{ c/s},$$

és $\Delta M_2(65) = 0,014 \text{ Oe}^2$; $\Delta M_2(63) = 0,007 \text{ Oe}^2$. Ekkora járulék nem mutatható ki.

2. Redfield [1,26] a T_1 spin-rács relaxációs idő mért értékét használta fel az elektronsűrűség meghatározásához hasonlóan mint ahogy azt a Knight eltolódásnál tettük. (Az eljárás akkor jogos, ha a magspin-rács relaxációban csak az s-állapotú vezetési elektronok vesznek részt, és más relaxációs mechanizmus nincs. Ezt nem tekinthetjük bizonyítottnak, és általában bonyolultabb összefüggés áll fenn a spin-rács relaxációra, mint amit Redfield feltételezett.) Az így kapott értékek

$$\frac{A_{ij'}}{h} = 140 \text{ c/s}; \quad \Delta M_2(65) = 0,180e^2; \quad \Delta M_2(63) = 0,090e^2.$$

Megjegyezzük, hogy ugyanezen numerikus értékek adódnak, ha (2,58)-ba $\xi = 1$ értéket helyettesítünk (a többi érték azonos 1.-ben felírttal).

3. Redfield szerint a vonalszélességek nem magyarázhatók a 2.-ben említett 140 c/s-os értékkel; a magyarázathoz ennek a háromszorosa kell. Az első szomszédok között ható $\frac{A_{ij'}}{h} = 420$ c/s értékű pszeudo-kicserélődés esetén, a második momentumokhoz való járulék

$$\Delta M_{\circ}(65) = 1,6 \text{ Oe}^2$$
; $\Delta M_{\circ}(63) = 0,8 \text{ Oe}^2$.

A momentum mérések álapján ezt az értéket kizártnak kell tekintenünk, mert bár az egyes momentumok nagyságának meghatározásával eleve nem tudhatjuk, hogy a zajszintnél abbahagyott jel-leolvasás következtében mekkora hibát követünk el, a két többletmomentum különbsége jó közelítéssel mentes ettől a hibától. Az általunk meghatározott különbség 0,8 Oe²-nél sokkal kisebb (lásd 6,2. táblázat).

4. Kiszámoltuk a szisztematikusnak látszó, de a mérési hiba nagyságrendjébe eső többletmomentum különbség értelmezéséhez szükséges pszeudo-kicserélődési állandót. A 0,2 Oe² többletmomentum különbségből kapott érték az első szomszédokra

$$\frac{A_{ij'}}{h} \sim 200 \text{ c/s}.$$

Tekintettel arra, hogy az összes mérésünk szisztematikusan ugyanezt az értéket adta, az állandó becsült statisztikus hibája $\sim \pm 50$ c/s.

Méréseink alapján csak valószínűsíteni lehet a pszeudokicserélődési kölcsönhatásnak a második momentumhoz való hozzájárulását.

7. Következtetések

Eredményeinket összefoglalva, meg kell állapítanunk, hogy a kitüntetett orientációval rendelkező fóliák anyagmintaként való felhasználása az MMR spektroszkópiában beváltotta a hozzáfűzött reményeket. Az A-jelű, {100} (001) texturájú rézfóliák vizsgálata alapján új eredményeket kaptunk. Meghatároztuk a MMR jel második és negyedik momentumát mindkét rézizotópra különböző kristálytani irányokban. A MMR jel második momentumának szögfüggését a Van Vleck elmélet mindkét rézizotóp esetén jól írja le, a második momentumok abszolút értéke azonban nagyobb mint a csak dipól-dipól kölcsönhatás alapján számolható elméleti érték. A többletmomentum izotróp, és értéke ugyanaz mint az azonos tisztaságú pormintán mért érték. A többletmomentum nagysága függ az anyagminta szennyezettségétől, a tisztább Johnson-Matthey pormintákon lényegesen kisebb.

A többletmomentum a két rézizotóp esetén kismértékben különböző, az eltérés szisztematikusnak látszik, bár a mérési hiba nagyságrendjébe esik. Ebből a "valószínű" értékből meghatároztuk a pszeudo-kicserélődés (Ruderman—Kittel kölcsönhatás) állandójának felső határát, ami lényegesen kisebbnek adódott, mint a vonalszélesség értelmezéséhez — *Redfield* szerint — szükséges érték. A kicserélődési állandó pontos értékének meghatározásához pontosabb momentum mérésekre lenne szükség. Az állandót a két izotópra vonatkozó ΔM_2 (⁶³Cu) – ΔM_2 (⁶³Cu) többletmomentum különbség alapján kell kiszámolni, mert ez a különbség jó közelítéssel mentes a momentum módszer hibájától.

Az izotópok rezonancia jeleinek a — közvetlenül mért — Knight eltolódása a hibahatáron belül azonos értékű, és független a kristálytani iránytól, tehát a nem-s-állapotú vezetési elektronok nem járulnak hozzá a réz Knight eltolódásához.

A B-jelű fóliákon kapott eredmények alapján, a MMR módszer texturák vizsgálatára is alkalmazható. A texturák MMR spektrumainak számolására felírt összefüggések általánosításra alkalmasak.

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt Pál Lénárdnak, a KFKI első igazgatóhelyettesének és Nagy Elemér professzornak kell köszönetet mondanom a MMR módszer hazai szilárdtestfizikai alkalmazásának gondolatáért, a munkámban nyújtott erkölcsi támogatásért, és néhány diszkusszióért.

4 Fizikai Folyóirat XVI/1

TOMPA K.

Erőné Gécs Máriának az első útbaigazításokat köszönöm meg. Hargitai Csaba tudományos munkatársat elméleti problémák megvilágításáért, tanácsaiért és a kézirat átolvasásáért. Lőcs Gvula tudományos munkatársat a számológép programozásáért, Kelen Tiborné tudományos munkatársat a spektrálanalízisért, Balla János tudományos munkatársat és csoportját a gázáramlásos hőmérsékletszabályozó tervezéséért és kivitelezéséért. Antonighel Tibort a mérőfejek kivitelezéséért és a "sandwich"-minták preparálásáért illeti köszönet.

Az anvagmintákat a Szilárdtestfizikai Laboratórium Technológia Csoportja készítette. A gondos munkáért Konczos Géza tudományos munkatársnak és az egész. csoportnak köszönetet mondok.

Külön köszönöm a Magrezonancia Csoport tagjainak lelkiismeretes munkájukat, ami nélkül ezek az eredmények nem születhettek volna meg:

Tóth Ferenc tudományos munkatárs tervezte a spektrométer összes itthon készült elektronikus egységét, azok kivitelezését és bemérését, résztvett a mérésekben.

Bánki Péter technikus jelentős segítséget nyújtott a mérésekben és a numerikus kiértékelésben.

Pretz József és Kovács Károly technikusok építették a spektrométer elektronikus egységeit.

Grüner György V. évf. fiz. hallgató néhány numerikus számolást végzett el.

IRODALOM

1. fejezet

- [1,1] Bloch F., Hansen W. W., Packard M., Phys. Rev 69, 127, 1946.
- [1,2] Purcell E. M., Torrey H. C., Pound R. V., Phys. Rev. 69, 37, 1946.
- Abragam A., The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford Clarendon Press, 1961. [1.3]
- [1,4] Slichter C. P., Principles of Magnetic Resonance, Harper and Row. 1963.
- [1,5] Andrew E. R., Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge, 1955.
- Rowland T. J., Nuclear Magnetic Resonance in Metals, Progress in Materials Science 9, 1, [1,6] 1961.
- Pake G. E., Nuclear Magnetic Resonance, Solid State Physics 2, 1, 1956. [1,7]
- Cohen M. H., Reif F., Quadrupole Effects in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solids, [1,8] Solid State Physics 5, 321, 1957.
- Pople J. A., Schneider W. G., Bernstein H. J., High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, [1,9] McGrow-Hill, 1959.
- [1,10] Roberts J. D., Nuclear Magnetic Resonance, McGrow-Hill, 1959.
- [1,11] Jackman L. M., Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press. 1959.
- [1,12] NMR an EPR Spectroscopy (Cikkgyűjtemény) Pergamon Press 1960.
- [1,13] Novobútzky K., Neugebauer T., Elektrodinamika és optika. Tankönyvkiadó. 1952.
- [1,14] Bloembergen N., J. Appl. Phys., 23, 1383, 1952.
- [1,15] Chapman A. C., Rhodes P., Seymour E. F. W., Proc. Phys. Soc. B 70, 345, 1957.
- [1,16] Redfield A. G., Phys. Rev. 101, 67, 1956. Щеголев И. Ф., Ж. Э. III. Ф., 40, 1289, 1961; Jones E. P., Williams D. L., Phys. Lett., 1, 109, 1962.
- [1,17] Hatton J., Rollin B. V., Proc. Roy. Soc. Al 99, 222, 1949.
 [1,18] Faulkner E. A., Phys. Mag., 5, 843, 1962.
 [1,19] Shone H. E., Phys. Rev. Letters, 13, 12, 1963.

- [1,20] Shone H. E., Bull. Am. Phys. Soc., 8, 952, 1963.
- [1,21] Jones E. P., Williams D. L., Phys. Letters, 1, 109, 1962. [1,22] Sagalyn P. L., Hofmann J. A., Phys. Rev. 127, 68, 1962.
- [1,23] Faulkner E. A., Nature, 183, 1043, 1959.
- [1,24] Hohn J. F., Phys. Rev. 124, 1368, 1961.
 - Troup G., Phys. Letters, 2, 9, 1962.
RÉZ MAG MÁGNESES REZONANCIA SPEKTRUMÁNAK VIZSGÁLATA

- [1,25] Tompa K., Toth F., KFKI Közlemények 11, 215, 1963.
 Tompa K., Toth F., Phys. Stat. Solidi 3, 2051, 1963.
 Tompa K., Toth F., Phys. Stat. Solidi 7, 547, 1964. Tolnay L., Diplomamunka, KFKI, Szilárdtestfizikai Laboratórium, 1964. Imhof J., Diplomamunka, KFKI Szilárdtestfizikai Laboratórium. 1965. Tompa K., KFKI Közl., megjelenés alatt. Tompa K., Phys. Stat. Solidi, megjelenés alatt.
- [1,26] Redfield A., Phys. Rev. 98, 1787, 1955. [1,27] Gutowsky H. S., Mc Garvey B. R., J. Chem. Phys. 20, 1472, 1952.

2. fejezet

- Van Vleck J. H., Phys. Rev., 74, 1168, 1948. [2,1]
- [2.2]
- [2.3]
- *Läsche A.*, Kerninduktion *Fermi E.*, Z. Physik, 60, 320, 1930. *Rado G. T., Suhl H.*, Magnetism II/A. Academic Press, New York, 1965. [2,4]
- [2,5] Cohen M. H., Goodings D. A., Heine V., Proc. Phys. Soc., 73, 811, 1959.
- [2,6] Hahn E. L., Maxwell D. E., Phys. Rev. , 1070, 1952.
 Gutowsky H. S., Mc Call D. W., Slichter C. P., J. Chem. Phys., 21, 279, 1953. Ramsey N. F., Purcell E. M., Phys. Rev. 85, 143, 1952. Ramsey N. F., Phys. Rev., 91, 303, 1953.
- [2,7] Ruderman M. A., Kittel C., Phys. Rev. 96, 99, 1954. Bloembergen N., Rowland T. J., Phys. Rev., 97, 1679, 1955. Yosida K., Phys. Rev., 106, 893, 1957.
- [2.8] Cohen M. H., Reif F., Solid State Physics, 5, 321, 1957.
- Das T. P., Hahn E. L., Solid State Physics, 1. Supplement [2,9]
- [2,10] Bloembergen N., Nuclear Magnetic Relaxation, Martinus Nijhoff 1948.

3. feiezet

- Tompa K., Tóth F., Magy. Fiz. Folyóirat, 11, 177, 1963. [3.1]
- [3,2] Tompa K., Tóth F., KFKI Közl., 11, 215, 1963.
 [3,3] Balla J., Tompa K., Tóth F., Mérés és automatika, megjelenés alatt.

4. fejezet

- [4,1] Imhof J. Diplomamunka, KFKI Szilárdtestfizikai Laboratórium, 1965.
- Ming Kao Yan, J. of Metals, 1, 59, 1949. [4,2] Gruhl W., Gumper J., Metall 8, 830, 1954. Barrett C. S., Structure of Metals. Mc Graw Hill. 1953. Verő J., Általános Metallográfia, Akad. Kiadó, Budapest:
- [4,3] Szabó P., Magánközlemény.

5. fejezet

- [5.1] Smith G. W.; J. Appl. Phys., 35, 1217, 1964.
- [5,2] Andrew E. R., Phys. Rev., 91, 425, 1953.
- [5,3] Halbach K., Phys. Rev., 119, 1230, 1960. Knight W. D., Solid State Phys., 2, 93, 1956.
- [5,4]
- [5,5]
- Benedek G. B., Kushida T., J. Phys. Chem. Solids, 5, 241, 1948. Kobayashi S., Asayama K., Itoh J., J. Phys. Soc. Japan, 18, 735, 1963. [5,6]
- Owen J., Browne M., Knight W. D., Kittel C., Phys. Rev., 102, 1501, 1956., Chapman A. C., Seymour E. F. W., Proc. Phys. Soc., 2, 797, 1958. [5.7]
- [5,8]
- Павловская В. С., Старк Ю., Физ. Творд. Тела, 4, 285, 1962. [5,9]

6. fejezet

- [6,1] Budó Á., Mechanika, Tankönyvkiadó, Budapest 1951.
- [6,2] Landolt-Börnstein, 5. kötet 18. old., Springer-Verlag. 1952.
- [6,3] Behringer R. E., J. Phys. Chem. Solids 2, 209, 1957.

TRANZISZTOROS MŰVELETI ERŐSITŐK

Irta: Tóth Ferenc

Összefoglalás

A nagy pontosságu műveleti erősítők alapvonalát általában chopper stabilizálással biztosítják. Ez elkerülhető kis paraméterszórásu planár tranzisztorpárokból felépitett egyenfeszültségü erősítőknél megfelelő munkapont választásával. Az ilyen erősítők termikus driftje visszavezethető az első tranzisztorpár bázis-emitter nyitófeszültség-különbség hőmérsékletfüggésére, amely a kollektoráramok megfelelő aránya esetén elenyésző lesz. Ennek felhasználásával különböző erősítésű és sávszélességü műveleti erősítőket építettünk, amelyek termikus driftje nem haladja meg a 2/uV/°C értéket.

A műveleti erősítőket eredetileg az analóg számológépekhez kűlönböző matematikai feladatok elvégzésére fejlesztették ki. Működésük lényege, – amint az már jól ismert –, hogy a nagy erősítésű erősítők átvitelét az alkalmazott visszacsatoló hurok határozza meg, igy paszsziv elemek kombinációjával tetszésszerinti átviteli karakterisztika megyalósítható.

A műveleti erősítők kedvező tulajdonságaik miatt különböző automatikus mérő és szabályozó berendezésekben is széleskörü alkalmazásokra találtak, használatuk különösen azután vált rohamossá, hogy a kivánt pontosságu paraméterértékek tranzisztorokkal is teljesíthetők; a direktcsatolt tranzisztoros erősítők korlátozó tényezői: az alacsony bemenő impedancia, keskeny sávszélesség, nagyfoku hőmérsékletfüggés, jelentős drift kiküszöbölhetővé váltak. A planártechnológiával készitett tranzisztorpárok, tranzisztorhármasok, ill. teljes integrált körök termikus driftje viszonylag nagyon kicsi, 1 - 25/uV/°C nagyságrendű, emiatt általában a chopper stabilizálás is feleslegessé válik, sávszélességük több MHz, bemenő ellenállásuk térvezérlésű tranzisztorokkal minimálisan 10¹⁰ ohm.





Tranzisztoros differenciálerősitő és-helyettesitő kapcsolása

Tranzisztoros erősitők nullpontstabilitása

A műveleti erősítőnek gyakran nagyon lassan változó jeleket kell átvinnie, ezt legegyszerübben direktcsatolással lehet biztositani. Ilyen elrendezésnél a vezérlőjel nélküli kimenőjel, a nullvonal, függeni fog az egyes fokozatok beállitási feltételeitől, tápfeszültségektől, hőmérséklettől, az elemek időbeli stabilitásától. Tranzisztoros fokozatoknál a legnagyobb problémát a hőmérsékletfüggés jelenti, csökkentésére sok áramköri megoldást fejlesztettek ki.

A kimenő-szint külső tényezőktől való függése csökkentésének legegyszerübb módja a differenciálerősítő-kapcsolás /l. ábra/.

Helyettesitő kapcsolása alapján a bemenőjel nélküli terheletlen szimmetrikus erősitőre felirható [1] kimenő feszültségérték jó közelitéssel:

$$E_{c1} - E_{c2} \approx G_{D} (E_{2} - E_{1} - AV_{BE} + R_{S2}I_{CB02} - R_{S1}I_{CB01}) +$$

$$+ \frac{G_{D}}{2R_{EE}} \left(\frac{R_{S1}}{\beta 1} - \frac{R_{S2}}{\beta 2} - \Delta R_{EE}\right) \left[\frac{E_{1} + E_{2}}{2} - V_{BE} + \frac{R_{S1}I_{CBO1} + R_{S2}I_{CBO2}}{2} - E_{EE}\right] +$$

+ R_C (I_{CB02} - I_{CB01})

ahol G_D a terheletlen differenciáerősitő egyenáramon vett erősitését jelöli:

$$G_{D} = \frac{2R_{C}}{R_{E12} + \frac{R_{S1}}{\beta 1} + \frac{R_{S2}}{\beta 2}}$$

 $v_{\rm BE}$ a tranzisztorok bázis-emitter nyitó feszültségét, ${\rm R_{S1}=R_B+r_b}$ bázisköri eredő bemenő ellenállást jelöli, a többi betü jelentése az ábraíol leolvasható.

A fenti összefüggésből nyilvánvaló, hogy bemenőjel nélkül, azonos tranzisztor β , I_{CBO} és V_{BE} mellett a kimenő feszültség nulla, ha a megfelelő ellenállásértékek is azonosak. Ez természetesen nem teljesithető tetszésszerinti pontossággal, a paraméterek szórása, ill. azok eltérő hőmérsékletfüggése miatt. Ha a külső tényezők - tápfeszültség, ellenállások változásától eltekintünk, a tranzisztor-paraméterek szórásán kivül a hőmérsékletváltozás a következők miatt viszi el a kimenőszintet:

- 1. Az áramerősítési tényezők hőmérsékletfüggése;
- 2. Bázis-kollektor záróáram változása;

3. Bázis-emitter nyitúfeszültség hőmérsékletfüggése.

E tényezők hőfokfüggését részletesen vizsgálták [1, 2, 3, 4], az egyes effektusok csökkentésének lehetőségei a következők.

1/ Az áramerősítési tényezőket a munkaponti kollektoráram-értéknél össze kell válogatni, 10 - 20 % pontosságon belül. A hőfokfilggés növekvő kollektorárammal szintén nő, ezért lehetőség szerint kis munkaponti áramot kell használni.

A kollektoráram csökkentésének további előnye a tranzisztor önfütéséből adódó termikus driftcsökkenés; ugyancsak kisebb lesz a tranzisztor zaja is, bár ez utóbbi a tipustól kismértékben függően kb. 100/uA alatt ismét növekszik /2. ábra/. Kisértékü kollektoráram használatánál a



2. ábra

BAY 91 tranzisztor áramerősítési tényező, bemenő ellenállás és zajtényező változása a kollektoráram függvényében

bázisárem is csökken. és ezen keresztül az áramerősitési ténvező hőmérsékletfüggése által okozott drift [2] jelentősen mérséklődik. Hátrányos viszont az áramerősitési tényezőnek a kollektorárammal együtt történő változása, bár planár tipusoknál ez viszonylag mársékelt /2. ábra/: másrészt tulságosan nagy munkaellenállásokra van szükség. ami szélessávu tipusoknál korlátozó tényező. Emiatt a kollektoráram megválasztásánál kompromisszumos megoldást kell találni, az első fokozatban 5 -500 JuA közötti áramok használatosak.

2/ A bázis kollektor záróáram a hőmérséklettel exponenciálisan növekszik, és általában nagy szórást mutat, válogatással nem illeszthető könnyen. Szilicium planár tranzisztorok záróárama 25°C-nál legfeljebb l nA, és még 150°C-nál sem érik el az l/uA-t, ezért a legtöbb esetben, ha a bemenő ellenállások nem tulságosan nagyok, hatásuk figyelmen kivül hagyható.

3/ Hőmérsékletváltozásra a kimenőfeszültség legnagyobb eltolódását a bázis-emitter nyitó feszültség, ill. ezek különbsége okozza. Hőmérsékleti együtthatója 2,3 - 2,5 mV/°C, értékét befolyásolják a bázis és emitter körben lévő ohmos veszteségi ellenállások, a kollektoraram: a szórás azonban ikertranzisztoroknál viszonylag kicsi. O és +70°C között a bázis-emitter nyitófeszültség-különbségből adódó ekvivalens termikus drift 5 - 25/.'/°C. A kollektoráram egyenletéből meghatározható a kimenőfeszültségváltozás hőmérsékletfüggése. A sziliciumtranzisztor záróáramát elhanyagolva a kollektoráram:

$$I_{C} = AT^{r} e^{q} \frac{V_{F} - V_{BE}}{kT}$$

vagy

$$V_{BE} = \frac{kT}{q} [lnI_C - rlnTA] + E_F,$$

ahol A a félvezetőre jellemző konstans; r a bázis kisebbségi töltéshordozó diffuziós állandójától függő állandó: $1,5 \le r \le 3$; v_F a félvezető valencia és vezetési sáv energiakülönbsége, k a Boltzmann állandó; q az elektromos töltés és T az abszolut hőmérséklet.

A V_{BE} feszültség hőmérséklet szerinti differenciálhányadosát képezve:

$$\partial V_{BE} / \partial T = k/q [lnI_c - rlnAT] + E_E - rk/q$$

vagy a két tranzisztor nyitófeszültség-különbségének hőmérsékletfüggése:

 $\frac{\partial V_{\text{RE1},2}}{\partial T} = \frac{\partial V_{\text{BE1}}}{\partial T} - \frac{V_{\text{BE2}}}{\partial T} = \frac{k}{q} \left[\ln I_{\text{C1}} - \ln I_{\text{C2}} - r \left(\ln T_{1} - \ln T_{2} \right) \right]$

A két tranzisztor hőmérsékletét azonosnak tekintve /közös tokozás/

 $\frac{\partial V_{BE1,2}}{\partial T} = \frac{k}{q} \ln \frac{I_{C1}}{I_{C2}}.$

Az összefüggésből kitünik, hogy a tranzisztorok adott nyitófeszültség-különbségéből származó termikus drift kiküszöbölhető a kollektoráramok arányának megfelelő megválasztásával. Ilyen módon a gyakorlatban kb. 1 nagyságrenddel csökkenthető a teljes erősitőre vonatkozó drift, ha nincs lényeges eltérés az első tranzisztorok áramerősitési tényezői között. A BFY 91 és BFY 92 tipusu tranzisztoroknál a megadott 10 - 20/uV/°C érték helyett 1 - 2/uV/°C könnyen elérhető.

.Az erősitők kapcsolása

Különböző mérési és szabályozási célokra eltérő felépitésű és sávszélességű műveleti erősítőket készítettűnk azonos bemenő fokozattal //3, 4, 5. ábra/.

Az első tranzisztorpár bázisaramát beállitó ellenállások az ellenütemű kollektorokra csatlakoznak, ez részben javitja a közös módusu ve-



3. ábra Keskenysávu műveleti erősítő kapcsolási rajza R₁ = 1,8k Ω ; C₁ = 100nF; R₂ = 180 Ω ; C₂ = 3,3nF



4. ábra Nagyerősitésű szélessávu műveleti erősitő kapcsolási rajza $R_1 = 2,2k\Omega \ ; \ C_1 = 2,2nF \ ; \ R_2 = 1k\Omega \ ; \ C_2 = 100 pF$



5. ábra Egyszerüsitett szélessávu erősitő kapcsolási rajza $R_1 = 2k\Omega$; $C_1 = 3, 3nF_1$; $R_2 = 1k\Omega_1$; $C_2 = 47pF$

zárlőjel elnyomást, másrészt hatékonyan növeli a bemenő-impedanciát anélkül, hogy a pozitiv visszacsatolás instabilitást okozna [5]. Az erősítők frekvencia-karakterisztikái a 6. ábrán láthatók, a szaggatott vonallal kihuzott görbék a kompenzálás nélküli nyitott hurku átvitelt mutatják, a folytonos vonal a teljes negativ visszacsatolásnál is stabil átvitelt biztosító kompenzáló időállandók bekötésével mérhető karakterisztikákat tünteti fel. A főbb specifikációs adatokat az 1. táblázat tartalmazza, amelyet 5-5 példány mért eredményei alapján állitottunk össze. Az egyszerű felépítés és az utolsó két fokozatban germánium tranzisztorok használata ellenére a mért paraméterek változása 10°C és 60°C között elhanyagolható.













Műveleti erősitők frekvencia-karakterisztikái. Szaggatott vonal a kompenzálás nélküli; folytonos vonal a kompenzált erősitők átvitelét mutatja

Tipue		ME OL	ME 02	ME 03
Egyenfesz. erősités		150.000	500.000	120.000
Sávezélesség /kisjel egys. erősités/ Teljes telj. kimenet	MHz KHz	0,2 1	10 30	1 10
Bemeneti offset	mV	<u>+</u> 0,2	<u>+</u> 0,2	<u>+</u> 0,3
Bemeneti drift	/uv/00	<u>+</u> 2	<u>+</u> 2	<u>+</u> 2
Bemeneti offset tápfesz. függése	mV/V	30	30	50
Bemeneti zaj	/ ^{uV}	2	2	2
Bemeneti áram offset	/uA	0,2	0,2	0,2
Bemeneti áram drift	nA/°o	0,2	0,2	0,2
Bemeneti áram offset tápfesz. függése	; nA/V	10	10	20
Különbségi áramdrift	nA	20	20	
Bemenő ellenállás	Mohm	0,4	0,3	0,3
Közös módusu jel elnyomás	dB	100	80	50
Kimenő ellenállás	ohm	300	100	1000
Kimenő feszültség	V	<u>+</u> 10	<u>+</u> 10	+10
kimenő áram	mA	<u>+</u> 10	<u>+</u> 10	<u>+</u> 1
Tápfeszültség	V	<u>+</u> 15	<u>+</u> 15	<u>+</u> 15 •

1. táblázat

Az erősitők kimeneti nullvonalának stabilitására jellemző tipikus kimenőszint-eltolódások láthatók a 7. ábrán 10 x-es feszültségerősitésnél mérve, 10 kohm bemenő ellenállásnál a hőmérséklet függvényében. A drift értékét meghatározva, ez általában nem nagyobb $2 \mu V/^{\circ}C$ -nál. Aszimmetrikus áramerősitésű tranzisztornál 10 $\mu V/^{\circ}C$ értéket is kæptunk, de néhány erősitőnél 0,12 $\mu V/^{\circ}C$ és 0,5 $\mu V/^{\circ}C$ pontosságot is sikerült elérni.

Az erősítők tápfeszültsége <u>+</u>15V, relativ stabilitásuk 10^{-4} , a hullámosság nem haladja meg a $100/uV_{eff}$ értéket.



Hőmérsékletstabilitás

Az erősitők a termikus drift teljes kiküszöbölése miatt hőmérsékletstabilizált fémblokkra épithetők. A fütött blokk hőmérséklete 40° C, kiképzése olyan, hogy arra további hőmérséklet-stabilizálandó elem, pl. referenciakörök is ráhelyezhetők. A hőmérsékletváltozást hidba kapcsolt termisztor érzékeli, felerősitett jele fütőelemnek használt tranzisztor áramát változtatja /8. ábra/. Egyszerű termikus árnyékolással a test hőmérséklet-ingadozása a $\pm 0,05^{\circ}$ C értéket nem haladja meg hosszu időn keresztűl, igy a hőmérsékleti hatások teljes mértékben kiküszöbölhetők.





Köszönetnyilvánitás

Köszönettel tartozom Kovács Károly, Pretz József és Fónagy János technikusoknak, akik az erősitőket elkészitették és a beméréseket végezték.

Irodalom

[1]	Korn, G.A.: Electronic Analog and Hibrid Computers. McGraw-Hill Comp. /1964/
[2]	Hoffait, A.H., Thornton, R.D.: Froc. IEEE 52, 179 /1964/
[3]	Beneteau, P.I., Murari, E.: Electronic Eng. 39, 252 /1967/
[4]	Babbs, R.S.: Instr. Pract. 156, 1967 Febr.
[5]	Nambiar, K.T.: Electr. Design, 11, June 7 /1963/
	Érkezett, 1968, márc, 29.

KFKI Közl., 16.évf. 4.szám, 1968.

ALACSONY FORRÁSPONTU FOLYADÉKOKNÁL ALKALMAZOTT KONDENZÁCIÓS SZINTÉRZÉKELŐK ELMÉLETI VIZSGÁLATA

Irta: Balla János

Összefoglalás

Az alacsony forráspontu cseppfolyósitott gázok /CH4, O2, N2, Ne, H2 és He/szintmagasságának jelzése és szabályozása a tudományos kutatás és az ipari termelés területén napi feladatként jelentkezik. Az egyszerü felépitésü kondenzációs szintszabályozók alkalmazása a kutatásoknál gyakran előforduló speciális környezeti hatások /pl. igen alacsony hőmérsékletek, nagy mágneses tér jelenléte stb./ és a biztonságos működéssel szemben támasztott követelmények miatt különösen indokolt. Ismertetjük e szabályozók szintérzékelőinek elméleti vizsgálatára kidolgozott módszereinket. és a kapott eredményeket mért adatokkal hasonlitjuk össze.

Kondenzációs szintszabályozók szerkezete és müködése

A két legegyszerübb megoldást mutatjuk be: a segédenergia nélkül müködő kétállásu szabályozót /1. ábra/, és az ugyancsak kétállásu elektromos szintszabályozó jelátvivő tagját /2. ábra/. A segédenergia nélkül müködő egyszerü kétállásu szabályozó kivánt folyadékszintre /I/ beállitott érzékelőjét /1/ kapilláriscső /2/ közti össze a szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson lévő csőmembrános gázszeleppel. A kapilláriscső /2/ a burkolatban /4/ elhelyezett membrán rögzitett végéhez csatlákozik. A csőmembrán elmozduló végére a beavatkozó szervet képező gázszelep záróelemét forrasztjuk, a gáztömlő csatlakoztatására /II/ és a szállitóedényből elpárolgó gáz áteresztésére /III/ szolgáló szelepüléket /5/ belső csavarmenettel rögzitjük a burkolathoz /4/. A szabályozó belső zárt terét hideghegesztéssel való lezárás esetén a lágy réz kapilláriscsövön /3/, oldható lezárás esetén pedig egy tüszelepen /6/ keresztül töltjük meg munkaközeggázzal.

Az elektromos jelátvivő-tagnál az érzékelővel /1/ összekötött kapilláriscső /2/ kontaktmanométerhez /4/ csatlakozik, amely a beavatkozó szervként alkalmazott elektromágneses működésű folyadék- és gázszelepeket vezérli. A jelátvivő tag belső zárt terének megtöltését az előbbihez hasonlóan lehet elvégezni.





1 - szintérzékelő; 2 - kapilláriscső; 3 - töltőcső; 4 - burkolat; 5 - szelepülék; 6 - tüszelep.

 I - szabályozott folyadékszint;
 II - gáztömlő csatlakozás a szállitóedény párologtató csonkjától;
 III - a gáz kiáramlása a szabadba.



2. ábra A kondenzációs jelátvivő-tag szerkezete.

 1 - szintérzékelő; 2 - kapilláriscső; 3 - töltőcső; 4 - kontaktmanométer; 5 - tüszelep.
 I - szabályozott folyadékszint;
 II - elektromos csatlakozás a jeladóhoz vagy a beavatkozó szervhez.

A szintszabályczó szerkezeti felépitését, a munkaközeg-gáz anyagát és töltési nyomást a szabályozási feladat szerint kell megválasztani. Ezek a tényezők ugyanis a szabályozó müködését, a szabályozási eltérés nagyságát és a stabilitást alapvetően befolyásolják. A számitásba jövő közegpárok /szabályozott felszinü kriogén folyadék és a megfelelő munkaközeg-gáz/ fizikai állandóit és gőznyomásgörbéit [1] tartalmazza.

A belső zárt térrel összekötött szintérzékelőben a munkaközeggáz kondenzálódása vagy elpárolgása az érzékelő, valamint a kriogén folyadék, illetve a gőz közötti hőátadás különbsége miatt történik. Az érzékelőben kondenzált munkaközeg szintmagassága megközelitően a szabályozott folyadékszinttel azonos.

A folyadékszint csökkenésekor a meleg környezettel összekötbit kapilláriscsövön keresztül beáramló hő hatására az érzékelőben lévő folyadék párologni kezd, és a belső rendszer nyomása a magasabb hőmérséklethez tartozó telitési nyomásig nő meg. Állandó hőbevezetés mellett a teljes folyadékmennyiség rövid idő alatt elpárolog. A fázisváltozás következtében a belső tér nyomása ugrásszerülen megemelkedik, amely után a további felmelegedés mértékének megfelelő nyomásnövekedés lép fel.

A müszer v_{M} [cm³] belső zárt terét kitöltő munkaközeg-gáz tömegének tulnyomó része a szobahómérsékletű falakkal határolt szakaszt foglalja el. Ezért a kondenzálóc is előtt kicsiny a töltőgáz hőmérsékletcsökkenéséből adódó nyomásesés, a folyadók elpárolgása után pedig a keletkezett gáz a jó hőcsere miatt igen rövid időn belül környezeti hőmérsékletre melegszik. Megjegyezzük, hogy a munkaközeg-gáz nyomásváltozása következtében a belső tér v_{M} [cm³] térfogata a teljes állapotváltozás a latt az 1. ábra szerinti kétállásu szabályozónál kb. 20 ... 25 %-os változást szenved, mig a 2. ábra szerinti elektromos jelátvivőnél gyakorlatilag változatlan marad.

Az elmondottakra vonatkozó példát – atmoszférikus nyomáson párolgó folyékony nitrogén szintjének szabályozását $p'_2 = 3$ ata töltési nyomásu oxigén munkaközeggel működő műszerrel – a 3. ábra szemlélteti. A folyé-



3. ábra

Az oxigén és a nitrogén gőznyomásgörbéje.

kony nitrogén fizikai jellemzőit I-es, az oxigén munkaközegét pedig II-es indexxel jelőlve láthatjuk, hogy a belső 0; rendszer folyadékállapota a gőznyomásgörbének a kritikus pont és a hármaspont közötti szakaszára esik. A kondenzáció kezdeti hőmérséklete a p; töltési nyomás és a kondenzálódás előtti lehülésből adódó nyomáscsökkenés által megsza-. telitési nyomásbott PSIII hoz tartozó T_{SIII} egyensulyi hőmérséklet. A kondenzálódás befejezésekor a cseppfolyós 0, munkaközeg hőmérséklete a szabályozott felszinű folyékony nitrogén p_{el} = 1 ata

telitési nyomáshoz tartozó T_{SI} hőmérsékletével azonos: $T_{SII2} = T_{SI} =$ = 77,36 K⁰. A munkaközeg egyensulyi nyomása: $p_{SII2} = 0,2$ ata.

A rugóerő nélküli folyadékszint-szabályozók biztonságos működésének feltétele, hogy a töltőgázt tartalmazó belső rendszer nyomása megfelelő értékkel térjen el az atmoszférikus nyomástól. A negativ nyomáskülönbség $T_{SII2} = T_{SI}$ feltétel teljesülésével igen rövid idő alatt és igen biztonságosan előállitható. A pozitiv nyomáskülönbség előállitásához a szintérzékelő és az O_2 munkaközeg hőmérsékletét T_{SII2} értékről elfogadhatóan rövid idő alatt T_{SII3} értékig, tehát kb. 20 K^O-kal kell megnövelni. Ennek érdekében megfelelő hőbevitelt kell biztositanunk, amelyet a kapilláriscső hővezetési tényezője, hővezető keresztmetszete, hossza és a hőátadási tényezők alapvetően befolyásolnak.

A szintérzékelő hőtani vizsgálata

A szintérzékelő vizsgálatánál feltételezzük, hogy

- a. / a munkaközeg kondenzálódása a szabályozott felszinű kriogén folyadék telitési hőmérsékletéhez tartozó egyensulyi nyomáson fejeződik be;
- b./ a szabályozott felszinű folyadékban és a hőérzékelőben lévő kondenzátumban - a keveredés és az áramlás következtében a fürdő minden helyén állandó, a telitési nyomáshoz tartozó egyensulyi hőmérséklet uralkodik.
- Az érzékelők szerkezeti megoldása különböző lehet.
- A./ Legegyszerübb az a megoldás, amelynél a kapilláriscső /2/ zárt alsó szakasza képezi az érzékelőt.
- B./ Az érzékelő /1/ a kapilláriscső /2/ alsó végéhez forrasztott külön szerkezeti elem.

Megjegyezzük, hogy mindkét esetben - főleg atmoszférikusnál nagyobb nyomáson intenziven párolgó kriogén folyadékoknál - a munkaközeg fázisváltozásához /elpárolgásához/ szükséges hőbevezetés biztositására a kapilláriscső elektromos fütéséről kell gondoskodni.

A kapilláriscső és az intenziv párolgásu folyadékfürdő felett áramló hideg gőz között fellépő nagy hőátadást megfelelő módszerekkel minimumra csökkenthetjük. Ezt a lehetőséget azonban jelen tárgyalásainknál nem vesszük figyelembe, és az elméleti vizsgálatot a szintérzékelő legnehezebb üzemviszonvaira vonatkozóan végezzük el.

Az érzékelő termikus egyenleteinek levezetésével az alábbi kérdésekre kivánunk választ kapni:

- 1./ Folyadékba merülő érzékelőnél $L_{e} = 0,5 \dots$ 15 D merülési mélység mellett /ahol L_f[m] a merülési mélység, D[m] a hőérzékelő külső átmérője/ milyen körülmények között történik az érzékelő lehülése és a töltőgáz kondenzálódása.
- 2./ A folyadék felszine felett x = 0 ... 1.5 p távolságban elhelyezkedő érzékelő felmelegedésének mértéke és időtartama megfelelő lesz-e a szabályozó lengésmentes működése és a szabálvozási eltérés szempontjából.
- 3./ Végül törekvésünk az. hogy a levezetett összefüggések amellett, hogy a lejátszódó folyamatokat jól tükrözik, - viszonylag egyszerű, könnyen kezelhető méretezési képleteket eredményezzenek

A./ A hőérzékelőt a hővezető kapilláriscső alsó zárt része képezi. Nincs elektromos fütés, továbbá nem csökkentjük a kapilláriscső és 🖻 hideg környezet közötti hőcserét.

A kapilláriscső és az érzékelő elrendezését a 4. ábra szemlélteti.



4. ábra

Az egyszerű kapilláriscső elrendezési vázlata.

Az érzékelő és a hidegebb környezet közötti hőátadási tényező a cső folyadék feletti szakaszán;

az érzékelő és a hidegebb környezet közötti hőátadási tényező folyadékba merülő szakaszon:

L. [m], az érzékelő bemerülési mélysége;

L_a [m], a kapilláriscső hossza a folyadékfelszin feletti gáztérben;

- $T_m[K^O]$, a kapilláriscső felső meleg végének hőmérséklete $x = L_g$ helyen;
- $T_1[K^0]$, a kapillariscső hőmérséklete a folyadák felszinénél, x = 0helyen;
- T_o[K^O], a kapilláriscső végének hőmérséklete;
- T_s[K^O], a kriogén folyadék párolgási nyomásához tartozó egyensulyi /telitési/ hőmérséklet;
- λ [kcal/m h ^OK], a csőanyag adott hőmérséklethatárok közötti közepes hővezetési tényezője;
- D[m], a kapilláriscső külső átmérőja;
- $F[m^2]$, a kapilláriscső hővezető keresztmetszete.

Megjegyezzük, hogy az x helykoordinátát a folyadék feletti és alatti szakaszon egyaránt a hővezetés irányával ellentétesen vettük fel.

Hőmérsékleteloszlás

A bevezetőben feltett kérdéseinkre a választ a cső x helykoordinátája mentén fellépő hőmérsékletváltozás vizsgálatával keressük. Tudjuk, hogy a hőmérsékletváltozást a cső hosszirányában történő hővezetés és a környezettel való hőcsere befolyásolják.

A 4. ábra jobboldalán látható dx hosszuságu csőelemre – a radiális hőmérsékletcsökkenés elhanyagolásával – a hőegyensulyt az alábbi kifejezéssel kapjuk:

$$\lambda F dx \frac{d^2 T}{dx^2} - \alpha D\pi dx/T - T_k = 0 , \qquad /1/$$

ahol: T[K^O] a csőelem hőmérséklete;

- T_L[K^O], a hidegebb környezet hőmérséklete;
- α [kcal/m²h ^OK] a hidegebb külső közeg és a csőfal közötti hőátadási tényező;

λ[kcal/m h ^OK] a csöfal bővezetési tényezője;

D[m] és F[m²], már ismertek.

Az /1/ egyenletet à F cx -el osztva a következő egyszerübb alakot nyerjük:

$$\frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{\alpha D \pi}{\lambda F} / T - T_k / = 0 .$$
 /2/

A környezet hőmérsékletét állandónak feltételezve $/T_k = const/kifejez-zük a csőfal és a környezet közötti hőmérsékletkülönbséget:$

$$T - T_{\rm b} = \theta$$
, ebből

$$\frac{d\Theta}{dx} = \frac{dT}{dx}$$
 for $\frac{d^2\Theta}{dx^2} = \frac{d^2T}{dx^2}$

A /2/ egyenletből a második tag törtszorzóját is állandónak tekinthetjük és a -val jelőljük:

$$a = \frac{\alpha D \pi}{\lambda F} \left[m^{-2} \right]$$

Fentieket a /2/ összefüggésbe helyettesitve a hőmérsékletváltozás differenciálegyenletét

$$\frac{\mathrm{d}^2 \Theta}{\mathrm{d} x^2} - \mathbf{a} \ \Theta = \mathbf{O} \qquad /3/$$

alakban kapjuk.

A másodrendű homogén differenciálegyenlet megoldási függvénye: $\theta = Ae^{bx}$.

A megoldási függvény differenciálhányadosai:

 $\frac{d\theta}{dx} = bAe^{bx}$ és $\frac{d^2\theta}{dx^2} = b^2Ae^{bx}$, ezeket a /3/ egyenletbe helyettesitve a

 $b^2 A e^{bx} - a A e^{bx} = 0$ algebrai alakot nyerjük.

Meghatározzuk az ismeretlen b állandó értékét:

$$b^2 = a$$
 és $b = \pm \sqrt{a}$

A /3/ differenciálegyenlet általános megoldása

$$0 = A_0 e^{+x\sqrt{a}} + A_1 e^{-x\sqrt{a}}$$
, /4/

amelyben az A_o és A_l állandók értékét a peremföltétélekből lehet meghatározni.

<u>Az első peremföltétel a cső folyadékba merülő végére vonatkozik</u>: x = 0 helyen a cső alsó végének hőmérséklete T tehát

$$x = 0$$
, $T = T_0$, $\Theta = T_0 - T_g$.

A fenti értékeket a /4/ egyenletbe helyettesitve

$$\Theta = T_{O} - T_{S} = A_{O} + A_{1} \quad .$$

A második peremföltétel az elsőből következik: x = 0 helyen a hőmérsékletgradiens megfelel a hőérzékelő hengeres oldalfelületén a folyadék felé fellépő hőleadásnak. Itt elhanyagoljuk azt a hőmennyiséget, amely a $0 = T_0 - T_5$ hőmérsékletkülönbség mellett az érzékelő véglapjáról abszorbeálódik a folyadékba. A második peremföltétel szerint

$$\begin{split} \lambda F \left/ \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} &= \alpha F \left| T_{0} - T_{g} \right|, \\ & \left| \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} &= \frac{\alpha}{\lambda} \left| T_{0} - T_{g} \right|. \end{split}$$
 illetve λF -el osztva

Fentiekből A_o és A_l állandók értékét kiszámitva, behelyettesitve, és az egyszerüsitéseket elvégezve /az exponenciális függvények helyett hiperbolikus függvényeket vezetünk be/ <u>az érzékelő folyadékba merülő ré-</u> gzére vonatkozó hőmérsékleteloszlás egyenlete:

$$T - T_s = /T_o - T_s / /chx \sqrt{a_f} + \frac{\alpha_f}{\lambda \sqrt{a_f}} shx \sqrt{a_f} / [^o K] /5/$$

Az érzékelő folyadék feletti szakaszának hőmérsékleteloszlását vizsgálva a hőátadást és a gőz-tér méréssel megállapitott függőleges hőmérsékletprofiljait /lásd az 5. ábrát és az I. táblázatot/ kell figyelembe vennünk [2] :



- a. A cső és a hidegebb környezet közötti hőátadást α_g hőátadási tényezővel jellemezzük, amelynek értékét az x = 0 .. X = = L_g szakaszon állandónak vesszük.
- b./ A T_k környezeti hőmérséklet a folyadék párolgási sebességétől függő x = L' magasgágig azonos a folyadék hőmérsékletével:



$$T_k = T_s$$

I. táblázat

A hốm.profil jele	Párolgási sebesség / cm folyadék/h/	L'g /mm/	^т т /к ^о /
A	60	4,0	255
В	70	7,5	251
C	100	17,5	247
D	150	34	241

A függőleges hőmérsékletprofilok /5. ábra/ fontosabb számszerü értékei.

c./ X>L' értékeknél $T_k \neq T_s$, a T_k környezeti hőmérséklet T_s -től T_m -ig közel lineárisan növekszik. Lineáris növekedést feltételez-ve tetszőleges X pontban vett sikban a környezet hőmérséklete

 $T_k = T_s + T$, és fentáll az alábbi arányosság:

$$\frac{T_m - T_s}{L_g} = \frac{T}{X} \qquad \text{ebből} \quad T = \frac{X}{L_g} / T_m - T_s /$$

Helyettesitve a T -re kapott összefüggést

$$T_k = T_s + \frac{X}{L_g} / T_m - T_s / ,$$
 /6/

kifejezéshez jutunk.

Az érzékelő és a környezet közötti hőmérsékletkülönbség

 $\theta = T - T_{L}$; behelyettesitve a /6/ egyenletet a

 $\theta = T - T_k = T - \left[T_s + \frac{X}{L_g} / T_m - T_g / \right]$ összefüggést kapjuk, amelyet

szerint deriválunk:

$$\frac{d\Theta}{dx} = \frac{dT}{dx} - \frac{T_m - T_s}{L_q} / 6a/ \qquad \text{és} \qquad \frac{d^2\Theta}{dx^2} = \frac{d^2T}{dx^2} . / 6b/$$

A fenti eredmény azt jelenti, hogy a /3/ egyenlet az érzékelő folyadék feletti szakaszára x > L'_{α} értékeknél is változatlanul érvényes:

$$\frac{d^2 \theta}{dx^2} - a_g \theta = 0 , \qquad /7/$$

ahol

$$a_{g} = \frac{\alpha_{g} D \pi}{\lambda F} [m^{-2}] .$$

A /7/ differenciálegyenlet általános megoldása:

$$0 = A_0 e^{+x\sqrt{a}g} + A_1 e^{-x\sqrt{a}g} \qquad /8/$$

A peremföltételek a következők:

x = 0 helyen $T = T_1$, $\Theta = T_1 - T_s$; x = L_g helyen $T = T_m$, $\Theta = 0$.

Az A_o és A_l állandóknak a peremföltételekből meghatározott értékeit behelyettesitve <u>az érzékelő folyadék feletti szakaszára vonatkozó hőmérsékleteloszlásra</u> az alábbi egyenletet kapjuk:

$$T - T_s = \frac{X}{L_g} / T_m - T_s / + / T_1 - T_s / \frac{sh/L_g - x/\sqrt{a_g}}{sh L_g \sqrt{a_g}} [^{\circ}K] .$$
 /9/

A /9/ algebrai egyenletben immeretlen T_1 , a két szakasz találkozási helyén kialakuló falhőmérséklet. T1 értékét az egész kapilláriscsőre felirt hőegyensulyból lehet meghatározni:

$$\hat{Q}_{g} = \hat{Q}_{g} + \hat{Q}_{f} \left[\frac{kcal}{h}\right], \qquad /10/$$

ahol:

- $Q_{\tilde{B}}\left[\frac{kcal}{h}\right]$, a kapilláriscső felső meleg végén $T_{\tilde{M}}$ hőmérsékleten belépő hőáram;
- $o_g\left[\frac{kcal}{h}\right]$, a kapilláriscső /érzékelő/ folyadék feletti szakaszán a hidegebb környezetnek leadott hőáram;
- $Q_f\left[\frac{kcal}{h}\right]$, az érzékelőből a folyadékba távozó hőáram.

A hőátvitelt leiró egyenletek:

a./ $\dot{Q}_{\sigma} = \lambda F \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=L_{\sigma}}$, amelyből /6a/ és /9/ helyettesitésével

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{T}}{\mathrm{d}\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{T}_{\mathrm{m}} - \mathbf{T}_{\mathrm{s}}}{\mathbf{L}_{\mathrm{g}}} + \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\theta}}{\mathrm{d}\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{T}_{\mathrm{m}} - \mathbf{T}_{\mathrm{s}}}{\mathbf{L}_{\mathrm{g}}} - \sqrt{\mathbf{a}}_{\mathrm{g}} / \mathbf{T}_{\mathrm{l}} - \mathbf{T}_{\mathrm{s}} / \frac{\mathrm{ch}/\mathrm{L}_{\mathrm{g}} - \mathbf{x}/\sqrt{\mathbf{a}}_{\mathrm{g}}}{\mathrm{sh}} \frac{\mathrm{ch}}{\mathrm{L}_{\mathrm{g}}/\overline{\mathbf{a}}_{\mathrm{g}}} .$$

Ezt helyettesitve

$$\hat{Q}_{\breve{O}} = \lambda F \left| \frac{T_{m} - T_{s}}{L_{g}} - \sqrt{a_{g}} \frac{T_{1} - T_{s}}{sh L_{g} \sqrt{a_{g}}} \right| \left[\frac{kcal}{h} \right] .$$
 /11/

b./

$$Q_{g} = \alpha_{g} D \int_{x=0}^{x=L_{g}} /T - T_{k} / dx = \alpha_{g} D \pi \frac{T_{1} - T_{s}}{sh L_{g} \sqrt{a}_{g}} \int_{x=0}^{x=L_{g}} sh / L_{g} - x / \sqrt{a}_{g} dx ,$$

$$\dot{Q}_{g} = \lambda F \sqrt{a}_{g} / T_{1} - T_{g} / \frac{ch L_{g} \sqrt{a}_{g}}{sh L_{g} \sqrt{a}_{g}} \left[\frac{kcal}{h} \right] .$$
 (12/

c./
$$\dot{Q}_{f} = \alpha_{f} D \pi \int_{x=0}^{x=L_{f}} /T - T_{s} / dx + \alpha_{f} F /T_{o} - T_{s} / ,$$

tehát a folyadékba távozó hőáram a hőérzékelő palástfelülete és a folyadék, illetve a körgyürü alaku homlokfelület /nagysága: F $[m^2]$ / és a folyadék közötti hőatadás összegeként adódik. A homlokfelület valódi nagysága: F_o > F . Az elhanyagolás a matematikai leirást egyszerűsiti anélkül, hogy a folyamat tényleges lefolyásának képét zavarná.

Az integrál megoldásához helyettesitjük /T - T_s/ -re kapott /5/ kifejezést:

$$\int_{x=0}^{x=L_{f}} /T - T_{s} / dx = /T_{o} - T_{s} / \int_{x=0}^{x=L_{f}} /ch \times \sqrt{a}_{f} + \frac{\alpha_{f}}{\lambda \sqrt{a}_{f}} sh \times \sqrt{a}_{f} / dx$$

Az integrálást elvégezve.

$$\hat{Q}_{f} = \alpha_{f} / T_{o} - T_{s} / \left\{ \frac{D\pi}{\sqrt{\alpha_{f}}} \left[sh L_{f} \sqrt{a}_{f} + \frac{\alpha_{f}}{\lambda \sqrt{a}_{f}} / ch L_{f} \sqrt{a}_{f} - 1 / \right] + F \right\} \left[\frac{kcal}{h} \right]$$

$$/13/$$

algebrai egyenlethez jutunk.

A /11/, /12/ és /13/ egyenletet behelyettesítjük a /10/ egyenletbe, és kifejezzük a hőérzékelő folyadékba merülő végén fellépő hőmérsékletkülönbséget:

$$\Theta_{\mathbf{x}=\mathbf{0}} = \mathbf{T}_{\mathbf{0}} - \mathbf{T}_{\mathbf{s}} =$$

 $= \frac{T_{m} - T_{g}}{L_{g} \left[chL_{f} \sqrt{a_{f}} \left(\frac{\alpha_{f}}{\lambda} + \sqrt{a_{g}} cthL_{g} \sqrt{a_{g}} \right) + shL_{f} \sqrt{a_{f}} \left(\frac{\alpha_{f}}{\lambda} \sqrt{\frac{\alpha_{g}}{\alpha_{f}}} cthL_{g} \sqrt{a_{g}} + \sqrt{a_{f}} \right) \right]} \left[{}^{O}K \right]$ /14/

Az /5/, /9/ és /14/ egyenletek segítségével meghatározhatjuk a hőérzékelő /kapilláriscső/ különböző uzakaszain fellépő hőmérsékletkülönbségeket és a cső hőmérsékletét.

Az érzékelő időállandójának és a munkaközeg fázisváltozásait kisérő hőjelenségek vizsgálatának módszereit B./-nél ismertetjük.

> B./ <u>A kisebb átmérőjü hővezető kapilláriscső alsó végére nagyobb</u> átmérőjü szintérzékelő van felforrasztva.

Nincs elektromos fültés, továbbá nem csökkentjük a kapilláriscső és a hidegebb környezet közötti hőcserét.

Az elrendezést a 6. ábrán mutatjuk be. A jelőlések a 4. ábra, jelőléseivel azonosak, az érzékelő jellemző méreteit pedig az alábbiak szerint jelőljük:

L [m], az érzékelő hosszusága;

D₁ [m], az érzékelő külső átmérője;

 ${\rm T}_{\rm e}[{\rm K}^{\rm O}]$, az érzékelő és a kapilláriscső találkozási pontjának hőmérséklete.



6. ábra

A külön érzékelőt tartalmazó kapilláriscső elrendezési vázlata.

Hőmérsékleteloszlás

Az érzékelő és a kapilláriscső különböző szakaszainak hőmérsékleteloszlását az A./-nál levezetett /5/, /9/ és /14/ egyenletekkel kapjuk. Mivel az érzékelőnél az axiális hőmérsékleteloszlást alapvetően a kapilláriscsövön keresztül bevezetett hőáram nagysága határozza meg, az érzékelőre vonatkozó összefüggésekben szereplő "a" állandó kiszámolásánál is D[m] és F [m²] értékeket lehet helyettesitenünk.

 $T_{e} [K^{O}]$ értékét az X = L_e helykoordinátára vonatkozó $\theta_{x=L_{e}} [K^{O}]$ hőmérsékletkülönbségből számolhatjuk, amelyet vagy az /5/ vagy a /9/ egyenlettel kapunk:

ha a találkozási hely a szabályozott felszinU folyadékba merül a

$$\partial_{\mathbf{x}=\mathbf{L}} = \mathbf{T}_{\mathbf{e}} - \mathbf{T}_{\mathbf{s}} [\mathbf{K}^{\mathbf{O}}]$$
 (5)

egyenletet, ha pedig a találkozási hely a folyadék feletti gőztérben van a

$$\Theta_{x=L} = T_e - T_s \left[K^O\right]$$
 /9/

egyenletet kell alkalmaznunk.

A szintérzékelőnek külön szerkezeti elemként való beépitése akkor indokolt, ha az A./-szerinti elrendezéssel összehasonlitva nő a szabályozás pontossága, és csökken a reagálási idő. Ennek eldöntésére megvizsgáljuk az érzékelő és a hidegebb környezet közötti hőátadási folyamatot, és meghatározzuk az érzékelő időállandóját.

A szintérzékelő lehülése, az időállandó meghatározása

a./ <u>Az időállandó közelitő értékének meghatározásánál</u> többek között elhanyagoljuk a kondenzációs hő és a kapillariscsövön keresztül a találkozási helynél bevezetett hő elvonását, az érzékelő anyagának hővezetési ellenállását pedig nulla értékünek feltételezzük.

A melegebb szintérzékelő és a hidegebb környezet közötti hőátadás időbeli lefolyását az

$$F_{e} \alpha_{f} \Theta dt = -G_{e} c d\theta \qquad (15)$$

egyenlet irja le, amelyben:

F.[m²] az érzékelő külső hőátadó felülete;

- $\alpha_{\rm f}~[\rm kcal/m^2~h~K^0]$, az érzékelő és a szabályozott felszinű folyadék közötti hőátadási tényező;
- 0 [K^O], az érzékelő és a környezet közötti hőmérsékletkülönbség;

t [s], az idő;

G_e[kg], az érzékelő tömege;

c [kcal/kg K^O], az érzékelő anyagának közepes fajhője 0 [K^O] hőmérséklettartományban.

Abban az esetben, amikor az érzékelő csak részben merül a folyadékba, a /15/ egyenletben az L' merülési hossznak megfelelő F' hőátadó felülettel kell számolnunk. A hővezetési ellenállás nulla értéke miatt viezont a teljes érzékelő lehütését kell figyelembe vennünk.

A változókat szétválasztva a /15/ egyenlet mindkét oldalát integráljuk

$$\int_{\Theta_{O}}^{\Theta} \frac{d\Theta}{\Theta} = -\frac{F_{e} \alpha_{f}}{G_{e} c} \int_{O}^{t} dt ,$$

$$\ln\Theta - \ln\Theta_{O} = \ln\frac{\Theta}{\Theta_{O}} = -\frac{F_{e} \alpha_{f}}{G_{e} c} t \qquad \text{amelyst}$$

$$\frac{\Theta}{\Theta_{O}} = e \qquad -\frac{F_{e} \alpha_{f}}{G_{e} c} t \qquad \text{alakura hozunk.} \qquad /16/$$

Az exponenciális függvényt a 7. ábra szerinti exponenciális görbe ábrázolja, amelyen grafikus szerkesztéssel meghatároztuk az időállandót.

Bevezetjük az időállandóra a

$$\mathbf{r} = -\frac{\mathbf{G}_{\mathbf{e}} \mathbf{c}}{\mathbf{F}_{\mathbf{e}} \alpha_{\mathbf{f}}} [\mathbf{s}] \qquad (17)$$

jelőlést, és kifejezzük a t időpillanatban fentálló 0 hőmérsékletkülönbséget:

$$0 = \Theta_{o} e^{-\frac{t}{T}} [K^{o}]$$
 /18/



Az érzékelő időállandója tehát azt az időt jelenti, amely alatt az érzékelő és a környezet közötti hőmérsékletkülönbéség a 0₀ kezdeti hőmérsékletkülönbség kb. 37%-ára csökkent.

b./ <u>Az időállandó pontosabb értékének meghatározásánál</u> a munkaközeg kondenzációs hőjének elvonását is figyelembe vesszük.

A munkaközeg kondenzációja abban az esetben jön létre, amikor az érzékelő hőmérséklete alacsonyabb a telitett gőz hőmérsékleténél. A szintérzékelő hengeres belső felületén a munkaközeg vékony hártya alakban kondenzálódik, és lefolyik az érzékelő alsó részébe. A belső felület nedvesítése a kondenzáció sebességétől függ: kisebb kondenzációs sebességnél jó, nagyobbnál pedig rosszabb a nedvesítés.

A függőleges csőfelületen nem nagy sebességgel laminárisan lefolyó kondenzátum és a csőfal közötti α_c kondenzációs hőátadási tén nyezőt a Nusselt által javasolt összefüggésekkel lehet kiszémolni [3].

Az érzékelő hőmérlege:

$$Q_{f} - Q_{o} - Q_{o} = 0$$
 /19/

ahol: Q_f /kcal/ , az érzékelő külső felületén a szabályozott felszinü folyadéknak átadott hČ; Q_e /kcal/, az érzékelőből elvont hő; Q_c /kcal/, a munkaközeg elvont kondenzációs hője.

A /19/ kifejezésben nem vettük figyelembe a munkaközegnek a telitési hőmérsékletig való lehütéséhez, a lehütés hőmérséklettartományában változó értékü folyadék és gőzhányadnak a kondenzáció véghőmérsékletéig történő lehütéséhez, valamint az érzékelő felső végén T_C hőmérsékleten a kapilláriscsőből bevezetett hő elszállitásához szükséges hőelvonást. Az elhanyagolások a fizikai folyamat leirásának helyességét nem befolyásolják: az oxigén munkaközeg 70 ... 105 K^O hőmérséklet közötti közepes párolgáshője $\bar{r} = 51$ kcal/kg, mig a kondenzált oxigén fajhője C_p = 0,4 kcal/kg K^O, az oxigén telitett gőzének fajhője pedig C_p = 2,18.10⁻⁴ kcal/kg ^OK ugyanabban a hőmérséklettartományban. A T_e hőmérsékleten bevezetett hő értéke már közepes párolgási veszteségeknél is igen kicsiny, ugyanis a folyadékfelszin felett L' távolgén belül a környezet hőmérséklete azonos a szabályozott felszinü folyadék hőmérsékletével: T_k = T_c. Fentiek figyelembevételével a szintérzékelő lehülésének és a munkaközeg kondenzációjának menetét az

$$F_{e} \alpha_{f} \Theta dt = - (G_{e}c + G_{c}'\bar{r}) d\Theta$$

egyenlet irja le, amelyben

G'_C [kg/K^O] , az egységnyi hőmérsékletcsökkenés hatására kondenzált munkaközeg mennyisége;

r [kcal/kg], a munkaközeg közepes párolgáshője a folyamat hőmérséklettartományban

képezik az uj jelőléseket. A /20/ összefüggés ugyan nem ad felvilágositást a kondenzációs hő szabályozott felszinű folyadékba való átvitelének hőtani jellegzetességeire vonatkozóan, de segitségével az időállandó pontosabb értékének meghatározására van lehetőségünk.

A /20/ egyenlet átrendezésével kifejezzük a lehülés sebességét

$$-\frac{1}{\Theta}\frac{d\Theta}{dt} = \frac{F_{e}\alpha_{f}}{G_{c}c + G_{c}'\bar{r}}$$
/21

1201

. A /21/ összefüggés jól szemlélteti az egyes tényezőknek a hütési sebességre gyakorolt hatását.

Az időállandó pontosabb értékének meghatározásához a /20/ egyenlet változóinak szétválasztása és az integrálás elvégzése után a

$$\frac{\Theta}{\Theta_{o}} = e^{-\frac{F_{e} \alpha_{f}}{G_{e} \sigma + G_{c}'F}t}$$
 (22)

kifejezést kapjuk, amelyből az időállandó

$$T = \frac{G_{e}c + G'_{c}\bar{r}}{F_{e}\alpha_{f}} [s] /23/$$

Látható, hogy az időállandó /23/ szerinti pontosabb értéke nagyobb a /17/ összefüggéssel nyerhető közelitő értéknél.

A t időpillanatban fentálló hőmérsékletkülönbséget a /18/ egyenlettel határozzuk meg, amelybe az időállandó /23/-al kiszámolt értékét helyettesitjük.

A kondenzációs hő elvonása

a./ A kondenzációs hő elvonásának hőtani jellegzetességeit vizsgálva a

$$\Omega_{c} = F_{e} k \theta [kcal/h]$$
 /24/

összefüggést irjuk fel, amelyben

 Ω_{c} [kcal/h] , a kondenzációs hőt elszállitó hőáram; k[kcal/m²hK^O], a hőátbocsájtási tényező.

A kondenzációs hőáramot a

$$\Omega_c = \frac{\Omega_c}{t} \left[\text{kcal/h} \right]$$
(25)

egyenlettel határozzuk meg, t[h] a hőelvonás időtartama. A kondenzációs hőre a /20/ kifejezésben a

 $Q_c = G'_c \bar{r} d\theta [kcal]$ összefüggést adtuk, amelyből

G_C [kg/K^O] fizikai tartalmát, jelentését és meghatározásának lehetőségeit kell közelebbről megismernünk.

A $v_{\rm M}$ [cm³] belső müszertérfogatot kitöltő munkaközeg nyomását kondenzáció /párolgás/ közben az érzékelő hőmérséklete szabja meg. A folyadékkal érintkező gőz telitett állapotban van, a folyadék-gőz rendszer telitési nyomása tehát a telitési hőmérséklet függvénye: $p_{\rm g} = f/T_{\rm g}/.$

A telitési hőmérséklethez tartozó telitési nyomást ismertve az adott T_s hőmérsékleten jelenlévő gőz- és folyadékfázis térfogatát könynyen meghatározhatjuk. A gőzfázis térfogata:

$$\mathbf{r''} = \mathbf{p'_{SII2}} \mathbf{v}_{M} \frac{\mathbf{p}_{B}}{\mathbf{p}_{O}} \frac{\mathbf{T}_{O}}{\mathbf{T}_{2}} [\text{Ncm}^{3}]$$

491

ahol:

A folyadékfázist alkotó munkaközeg térfogata

$$V' = V - V'' [Ncm^3]$$
, /27/

ahol V[Ncm³] a betöltött munkaközeg összes térfogata. A T_s hőmérsékleten jelenlévő kondenzátum térfogata

$$V_f = \varepsilon V' [mm^3]$$
, /28/

A /28/ összefüggésben

 $\epsilon = 1,252 [mm^3/Ncm^3],azl.Ncm^3 gázból keletkező folyadék térfogata mm-ben.$

Megjegyezzük, hogy a kisérleti vizsgálat folyamán csak p sil2 értékét tudjuk mérni. A munkaközeg kondenzálódásakor ugyanis a gázállapotban maradt munkaközeg hőmérséklete gyakorlatilag változatlan marad, elpárolgáskor pedig már a párolgás időtartama alatt beáll a hőegyensuly a T. [K^O] hőmérsékletű környezettel.

A munkaközeg folyadék-gőz fázisarányának meghatározásánál fontos a T_g telitési hőmérséklet értékének ismerete. A szintérzékelő folyadékbamerülő és folyadék feletti részeinek hőmérséklete ugyanis az /5/ és /9/ egyenletekkel jellemzett mértékben növekszik az x helykoordináta mentén, és ismernünk kell a falhőmérsékletnek azt az értékét, amely azonos a kondenzált munkaközeg telitési hőmérsékletével: $T_x = T_g$. Azt a falhőmérséklet értéket, amelyre fentáll a $T_x = T_g$ egyenlőség, a következőkben vonatkozási hőmérsékletnek nevezzük, és

 $T_{y} [K^{O}]$ -al jelőljük. Tehát: $T_{x} = T_{s} = T_{y}$.

A kondenzátum sulyát a $\theta_{ct} = T_{sIII} - T_{sII2} [K^{O}]$ működési hőmérsékletek között vett közepes folyadékfajsuly / $\overline{\gamma}$ kg/dm³/figyelembevételével határozzuk meg:

$$G_{c} = V_{f+} \overline{\gamma} [kg] /29/$$

és ebből

$$G'_{c} = \frac{G_{c}}{\theta_{ct}} [kg/K^{o}]$$
 /30/

összefüggéssel nyerjük az 1 K⁰ hőmérsékletcsökkenéssel elérhető fajlagos kondenzátum mennyiséget.

A /30/ egyenlet a hőmérsékletváltozás és a kondenzálódottⁱ munkaközeg mennyisége között lineáris kapcsolatot feltételez. Fázisváltozásnál ez a feltétel nem teljesül, azonban a /30/ formulát interpolációs képletként használhatjuk. Az interpolációs összefüggéssel számolt jellemzők, mint azt a későbbiekben látjuk majd - a mért értékekkel a mérési hibán belül jó egyezést mutatnak[#].

A /24/ egyenletben szereplő k hőátbocsájtási tényezőre a

 $k = \frac{1}{\frac{1}{\frac{1}{\alpha_{c}} \frac{F_{e}}{F_{c}} + \frac{1}{\alpha_{f}} \frac{F_{e}}{F_{f}} + \frac{\delta}{\lambda}} \left[\frac{kcal}{m^{2}} h K^{o} \right]$

összefüggés vonatkozik, amelyben az alábbi jelőlések még ismeretlenek:

 $F_{c}[m^{2}]$ az érzékelő belső hőátadó felülete, amelyen létrejön és lefolyik a filmszerű kondenzátum;

 $F_f = F_e[m^2]$ a külső, szabályozott felszinű folyadékba merülő hőátadó felület;

δ [m] a hőérzékelő falvastagsága;

 λ [kcal/m h K^O] a hőérzékelő anyagának közepes hővezetési tényezője.

Az interpolációs képlettel meghatározott G' [kg/K°] fajlagos kondenzátum suly ugyanis az érzékelő adott $\Theta_{ct}[K°]$ működési hőmérséklet-tartományában kondenzálódott teljes munkaközeg sulyt adja meg a $G_c = G'_c \Theta_{ct}[kg]$ összefüggés alapján. Az időállandó meghatározásánál pedig az adott $\Theta_{ct}[K°]$ tartományban elvont $Q_c = G_c r [kcal]$ összes kondenzációs hő mérvadó.

b./ <u>A kondenzációs hő elvonásának folyamatát szabályozástechnikai szempont-</u> ból T időállandóval jellemezhetjük, amelyet az

$$F_{o} k \theta dt = G'_{o} \bar{r} d\theta$$
 /33/

összefüggésből az ismert módon lehet meghatározni:

$$r = \frac{G'_{C} \bar{r}}{F_{C} k} [s] \qquad (34)$$

<u>A $p_s = f /T_s / v_s = f /T_s / es G = f /v_s / összefüggések számolása a gőz</u>$ nyomásgörbe differenciálegyenletéből.</u>

A munkaközeg folyadék-gőz fázisarányának a megismert indirekt uton történő meghatározásánál alkalmazott eljárás alapját a $p_{g'} = f /T_{g} /$ függvénykapcsolat képezi, amelyet a gőznyomásgörbe ábrázol. Kisebb hőmérsékletváltozásnál a szokásos koordináta-léptékben ábrázolt diagramon a leolvasási pontosság nem felel meg a gyakorlati követelményeknek. A telitési nyomás pontosabb értékének ismerete ugyanis nemcsak a fázisarányok kiszámolásához, hanem a jelátvivő tagot, illetve a beavatkozó szervet működtető erő meghatározásához is szükséges. Ezért ismertetjük a telitési nyomás számitásának egyik egyszerű lehetőségét.

Ezenkivül analitikus összefüggést adunk a folyadék mennyiségének közvetlen módon való meghatározására a $v_g = f /T_g / függvénykapcsolat fel$ használásával.

A szintérzékelőben lejátszódó fázisváltozásoknál az alábbiakat kell figyelembe vennünk:

- a./ A fázisváltozások szük hőmérsékletközben folynak le, amelyen belül a párolgáshőt állandónak feltételezzük: r = konstans.
- b./ A folyadék fajtérfogata /v'/ elhanyagolható a telitett gőz fajtérfogata /v''/ mellett: v'' >> v'.
- c./ A munkaközeg kicsiny nyomása miatt a telitett gőzt ideális gázként kezelhetjük:

$$v'' = \frac{RT}{p} = v;$$

$$p = \frac{RT}{v}, \quad \text{és}$$

$$dp = -dv \frac{RT}{2};$$

R [kpm/kg K^O] a munkaközeg gázállandója.

A gőznyomásgörbe differenciálegyenlete a Clausius-Clapeyron egyenlete

$$r \frac{dT}{T} = A /v'' - v' / dp$$
 /35/

amelyben: r[kcal/kg] a párolgáshő,

v''
$$[m^3/kg]$$
 a gőz fajtérfogata,
v' $[m^3/kg]$ a folyadék fajtérfogata,
A = $\frac{1}{427}$ [kcal/mkg] a mechanikai hőegyenérték,
T $[K^O]$ a telitési hőmérséklet.

A /35/ egyenletet a telitési nyomás hőmérsékletfüggésének meghatározása érdekében helyettesitéssel

$$r = \frac{ART^2}{p} \frac{dp}{dT} =$$
állandó

alakura hozzuk, amelyből

$$d \ln p = \frac{r dT}{ART^2}$$

Bevezetjük a

 $b = \frac{r}{AR}$ jelőlést és elvégezzük az integrálást: ln p = - $\frac{b}{T}$ + C₁ /36/

ahol C_1 integrálási állandó, értékét T és p egy méréssel kapott értékpárjának helyettesitésével lehet megállapitani. Ha $\Theta_{ct} > 5 \ K^{O}$, C_1 integrálási állandó mellett b értékét is célszerű mért adatok felhasználásával kiszámolni. Az egyik értékpár ebben az esetben a normál forráspontban mért telitési nyomás és hőmérséklet lehet, amelyek helyettesitésével az integrálási állandóra

$$C_1 = \ln p_s + \frac{b}{T_s}$$

összefüggést kapjuk. A másik értékpárt például a maximális merülési mélységnél mért telitési gőznyomás és a hozzátartozó telitési hőmérséklet alkothatják.

Az adott telitési hőmérsékletnél keletkezett folyadék mennyiségét

$$G_{c} = G_{m} - \frac{v_{M}}{v} [kg]$$
 /37/

egyenlettel közvetlenül meghatározhatjuk. Az összefüggésben

G _c [kg]	a kondenzált munkaközeg tömege,
G _m [kg]	az összes nunkaközeg tömege,
v _M [m ³]	a müszer munkaközeggel kitöltött térfogata,
v = v''	[m ³ /kg] a telitett gőz fajtérfogata.

A telitett gőz fajtérfogatának kiszámolására a /35/ egyenletet megfelelő helyettesitésekkel

$$r = -ART^2 \frac{d \ln v}{dT} = konstans$$

alakban irjuk fel, amelyből integrálás és b = $\frac{r}{AR}$ jelőlés bevezetése után

$$\ln v = \frac{b}{T} + C_2 \qquad /38/$$

összefüggést nyerjük. A b és A állandók meghatározása a már megismert módon történik az azonos hőmérsékletre vonatkozó telitési nyomás /36/ szerinti értékének felhasználásával. A $p_s = f /T_s /$ és a $v_s = f /T_s /$ függvénykapcsolatot leiró további egyenletek [4, 5, 6] -ban találhatók.

A szintérzékelő felmelegedése

Az érzékelő felmelegedésénél a hőmérsékletnövekedés sebessége kicsiny és közepes párolgási-veszteségü folyadékfürdők esetében igen kicsiny értékü. A szabályozó nyugalmi állapotában a párolgási sebességtől függően változik az érzékelő folyadékbamerülő hossza, s ezzel együtt a folyadék alatti és feletti részek hőmérsékleteloszlása /lásd a 8., 9. és 10. ábrákat/. A munkaközeg állapotát a $T_v = T_s$ hőmérséklet szabja meg. A folyadékutántöltésnek $T_s = T_{sII3}$ esetén, de legkésőbb a $T_s = T_{sII1}$ allapot elérésénél meg kell kezdődni. E követelménynek megfelelő szabályozó részben folyadékba merülő szintérzékelőjében a működési periódus kezdetén a munkaközeg egy része még folyadékfázisban van. Az utántöltéssel kezdődő – az előbbi fejezetben megiemert – lehülési folyamat sebessége igen nagy lesz.








A kapilláriscső folyadékbamerőlő részének hőmérsékleteloszlása /1.2. és 1.3/.



10. ábra



Fenti okok mintt a felmelegedés menetének vizsgálatát arra az esetre vonatkozóan célszerű elvégezni, amikor a munkaközeg nagyobb részét még kondenzált fézisban tartalmazó érzékelő hőátadó felületének tulnyomó része rövid idő alatt a szabályozott felszinű folyadék feletti gőztérbe kerül / X = 0 ... 5 mm /. Ez a gyors folyadékszint-csökkenés jellemzi pl. a nagyobb pérolgási sebességü hidegfizikai vagy vegyipari-hidegtechnológiai berendezésekben működő szintszabályozókat.

A gőztérben elhelyezkedő, érzékelő hőmérlege /L = 0 esetre/

$$Q_v - Q_c - Q_e - Q_q = 0$$
, /39/

ahol:

- Q_v [kcal], a kapilláriscsőből T_e hőmérsékleten vezetéssel átadott hő;
- Q_c [kcal], a kondenzált munkaközeg részleges /v. teljes/ elpárologtatásának hőszükséglete;
- Q. [kcal], az érzékelő felmelegitéséhez szükséges hőmennyiség;
- Ω_g [kcal] az érzékelő F_e $[m^2]$ felületén a hidegebb környezetnek átadott hőmennyiség.

Az érzékelő felmelegedésének differenciálegyenlete /L_f = 0 esetre/

$$/\dot{Q}_{v} - \dot{Q}_{g}/dt = /G_{e}c + G_{c}'\bar{r}/d\theta$$
, /40/

amelyből a felmelegedés sebessége:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\dot{Q}_v - \dot{Q}_g}{G_e c + G'_c \tilde{r}} \qquad (41)$$

A /41/ egyenlet nevezőjében lévő kifejezések már ismerték, a számlálóban lévő hőáramokat pedig az alábbi analitikus összefüggésekkel számolhatjuk;

/6a/-ból

a

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{T}}{\mathrm{d}\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{T}_{\mathbf{m}} - \mathbf{T}_{\mathbf{s}}}{\mathbf{L}_{\alpha}} + \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\Theta}}{\mathrm{d}\mathbf{x}} ,$$

amelybe behelyettesitjük

-nek /9/-ből kifejezett értékét:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T_m - T_s}{L_g} - \sqrt{a_g} / T_1 - T_s / \frac{ch / L_g - x / \sqrt{a_g}}{sh L_g \sqrt{a_g}}$$

Tehát:

$$\hat{Q}_{v_{x=L_{e}}} = \lambda F \left[\frac{T_{m} - T_{s}}{L_{g}} - \sqrt{a_{g}} / T_{1} - T_{s} / \frac{ch / L_{g} - L_{e} / \sqrt{a_{g}}}{sh L_{g} \sqrt{a_{g}}} \right] \left[\frac{kcal}{h} \right] . /42/$$
b.,
$$\hat{Q}_{g} = \alpha_{g} D_{1} \pi \int_{v_{g}}^{v_{g}=L_{e}} / T - T_{k} / dx [kcal/h] .$$

/6/-ból és /9/-ből kifejezzük /T - T_k/ értékét:

$$T - T_k = T_l - T_s \frac{sh /L_g - x / \sqrt{a_g}}{sh L_g \sqrt{a_g}}$$
, majd helyettesitve

$$\hat{\Omega}_{g} = \alpha_{g} D_{1}\pi \frac{T_{1} - T_{s}}{sh L_{g} \sqrt{a_{g}}} \int_{x=0}^{x=L_{e}} sh / L_{g} - x / \sqrt{a_{g}} dx$$

Az integrálást elvégezve

$$\hat{Q}_{g} = \alpha_{g} D_{1} \pi / T_{1} - T_{s}' / \frac{ch / L_{g} - L_{e} / \sqrt{a_{g}}}{sh L_{g} \sqrt{a_{g}}} \cdot \left[\frac{kcal}{h}\right]$$
 (43)

A /41/ egyenlet jól szemlélteti a különböző tényezőknek az érzékelő felmelege si sebességére gyakorolt hatását. Gyors hőmérsékletemelkedés érdekében a jó hővezető anyagokból készitett kapilláriscső hővezető keresztmetszetét megfelelő nagyságura kell megválasztani, és gondoskodni kell az érzékelő optimális méreteiről. A munkaközeg befolyását az alábbiakban részletesebben megtárgyaljuk.

A szintérzékelő felmelegedését jellemző időállandót a bemutatott módszer szerint lehet meghatározni.

Az átalakulási hő befolyása

Mint azt az előbbiekben láttuk, a szintérzékelő lehülési és felmelegedési sebességét a latenshő mennyisége jelentős mértékben befolyásolta. A latenshő mennyisége a szabályozóba töltött munkaközeg párolgáshőjétől, térfogatától és a keletkezett folyadékhányadtól függ:

$$Q_{c} = x v_{M} p r 10^{-6} [kcal] , /44/$$

ahol: x, a kondenzáció végét jelentő T_{SII2} hőmérsékleten fellépő folyadékhányad;

v. [cm³], a szabályozó munkaközeggel kitöltött belső térfogata;

p [ata] a munkaközeg töltési nyomása.

r [cal/Ndm³] a munkaközeg párolgáshője.

A munkaközeg-gáz $v = v_M p$ térfogatát Ncm³ egységre kell átszámolnunk.

Tekintettel arra, hogy a szabályozó reagálási idejét alapvetően az érzékelő időállandója szabja meg, az érzékelő gyors hőmérsékletváltozása érdekében a szabályozó v_M térfogatát és a töltési nyomást a lehetséges legkisebb értéküre tervezzük. A munkaközeg megválasztása szempontjából a párolgáshő és az adott telitési hőmérsékleten keletkező folyadékhányad nagysága mérvadó.

A mért és számolt eredmények összehasonlitása, értékelés

A szintérzékelő hőtani viselkedését leiró összefüggések levezetésénél tett feltételezéseink helyességének ellenőrzése, a levezetett egyenletek peremfeltételeiként szereplő különböző hőmérsékletek tényleges értékének megíllapitása, és az egyenletek segitségével kiszámolt hőmérsékletértékek mért értékekkel való összehasonlitása céljából elvégeztük az 1. és 2. ábrán bemutatott müszerek kisérleti vizsgálatát. A mérőberendezés felépitését és a mérés leirását [2] tartalmazza.

A mérési eredményeket az alábbiak szerint csoportositjuk:

1./ <u>A mérőberendezésre vonatkozóan</u> különböző párolgási veszteségeknél meghatároztuk a folyékony nitrogén feletti gőztér függőleges és vizszintes hőmérsékleteloszlását. A függőlegeb hőmérsékletprofilok jellemzőit az 5. ábrán és az 1. táblázatban mutattuk be. A vizszintes hőmérsékletprofil minden x távolságban majdnem teljesen egyenletes. A teljes hőmérsékletkülönbség mért értéke egy-egy keresztmetszetben 0,05 ... 1,5 K⁰. A vizszintes hőmérsékletprofilok azt bizonyitják, hogy az adott párolgási sebességeknél a vizszintes anyagáramok az emelkedő gőzoszlop minden keresztmetszetében egyensulyi állapotokat hoznak létre.

- 2./ <u>A 2. ábrán látható A-szerinti érzékelővel rendelkező jelátvivő</u> tagra vonatkozóan "B" jelü hőmérsékletprofilnál és különböző merülési mélységnél mértük
 - a./ a kapilláriscső folyadék feletti szakaszán fellépő hőmérsékleteloszlást /10. ábra/.
 - b./ a munkaközeg-gáz p'_{SII2} [ata] abszolut nyomását /2. táblázat/,
 c./ a reagálási időt a szintérzékelő lehülésénél és felmelegedésénél /3. táblázat/.

<u>A reagálási idő mérésénél</u> a kapilláriscső alsó végét a folyékony nitrogén felszine felett x=1 mm távolságban tartottuk, és a felület nedvesítése nélkül megvártuk a hőegyensuly beállását. Utána az érzékelőt hirtelen az előirt mélységig a folyadékba meritettük, és mértük a p'_{sII2} nyomás elérésének időtartamát. Tapasztalataink szerint a reagálási idő nagyobb részét az érzékelő és a munkaközeg előhütése tette ki. A kondenzálódás minden merülési mélységnél néhány másodperc alatt történt meg.

3./ Az l. ábrán bemutatott - B-szerinti érzékelővel rendelkező - szabályozóra vonatkozóan "B" jelü hőmérsékletprofilnál különböző merülési mélységeknél mértük a reagálási időket /4. táblázat/.

A szabályozó jellemzői:

d = 3xl mm, a réz kapilláriscső mérete; $G_e = 2,67 \text{ g}, L_e = 4,5.10^{-3} \text{ m}, F_e = 6,35.10^{-4} \text{ m}^2, F_c = 5,65.10^{-4} \text{ m}^2,$ $\delta = 2,5.10^{-4} \text{ m}, \lambda = 400 \text{ kcal/mh K}^{\circ}$ az érzékelő adatai ; $L_{\sigma} = 0,25 \text{ m}.$

Mérésnél az érzékelőt a folyadékszint feletti x=5 mm magasságból nagy sebeséggel adott L_f értékig a folyékony nitrogénbe meritettük, és megmértük a membráncsővel működtetett tüszelep nyitásáig eltelt időt. Utána a szintérzékelőt ismét x=5 mm magasságig emeltük, közben mértük a tüszelep zárásáig eltelt időt. L_f = 15mm-nél a szabályozó már nem működik, mert a munkaközeg abszolut nyomása azonos vagy nagyobb az atmoszférikus nyomásnál. Ez a tapasztalat egyébként a 2. táblázat 1.3 rovatában található mérési eredményeknek is megfelel.

<u>A 2. ábra szerinti - A-tipusu érzékelővel rendelkező - átvivő</u> tagra vonatkozóan elvégezzük a működési jellemzők számolását.

2. táblázat

A szabályozó müködési jellemzői

				Munkaközeg térfogat				Foly	adék	
. Jel	Merülési mélység L _f /m/	Abszolut nyomás pill2/ata/	gózfázis /26/ V"/Ncm ³ /	kond.gáz /27/ V ³ /Ncm ³ /	folyadék /28/ V _f /mm ³ /	folyadék /37//38/ V _f /mm ³ /	folyadék $\Delta \nabla =$ $= \nabla f 5 \nabla f 6$ /mm ³ /	hányad x	oszlop- magasság h/mm/	Megjegyzés
1	l.	2.	3.	4.	5.	6,	7.	8.	9.	10.
1.1	4,5.10-2	0,473	5,34	32,46	40,70	40,80	-0,10	0,86	13	Tv=83,5 K ⁰ , Iv= 41 mm
1.2.	3.10-2	0,579	6,53	-31,27	39,2	39,35	-0,15	0,827	12,5	Tv=85,5 K ⁰ , Xv= 28 mm
1.3	1,5.10-2	1,00	11,30	26,50	33,20	31,40	+1,80	0,702	10,6	$Tv=90,19 K^{0}, Tv = 23 mm$
1.4	4,5.10-3	1,30	14,70	23,10	28,95	30,50	+1,55	0,612	9,7	$Tv=92,5 K^{\circ}, Xv = 3,4 mm$
1.5	0	1,55	17,50	20,30	25,45	27,80	-2,35	0,537	8,8	X = Lg = O. A hullámzó folyadék a kapilláriscső végét kb. 1,5 mm hosszan nedvesitatte. Tv = 94 K°.
1.6	0	3,20	36,1	/1,7/	/2,13/		-	/0,045/	/0,68/	$X = L_g = 1.10^{-3}$ m. Nincs nedvesités. A fázisválto- zás határa. Tv = 102 K°.

3. táblázat

A jelátvivő-tag /2. ábra, A-szerinti érzékelő/ időállandója és reagálási ideje

707									
	Merülséi	időál	landók:	t [s]	reagálási idők: t[s]				23agálási 115 márt
281	mélység	számolt				számolt			érteke felmelege-
	L _f [m]	/17/	/23/	/34/	/17/-ből	/23/-ból	,31/-051	.nert	déanél t [8]
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9
1.1	4,5.10-2	0,783	1,57	11,47	2,55	5,12	37,3	39,2	60
1.2	3.10 ⁻²	1,175	2,365	16,8	3,16	6,57	46,7 ·	49	52
1.3	1,5.10 ⁻²	2,37	4,63	31,9	4,16	8,12	56	58	41
1.4	4,5.10 ⁻³	7,83	20,20	17	4,57	11,8	10	27	32

4. táblázat

A szintszabályozó /l. ábra, B-szerinti érzékelő/ reagálási ideje

Merülési mélység L _f [mm]	Reagálási idő lehiléskor t [s]	Reagálási idő felmelegedéskor t [s]
45	3	12
22,5	4	10
15		· ·

Hőmérsékleteloszlás

Adatok: $L_{g} = 0.35 \text{ m}, D = 3.10^{-3} \text{ m}, L_{f} = 1.5 \dots 15 D = 4.5 \dots 45.10^{-3} \text{ m}, F = 3.93.10^{-6} \text{ m}^{2};$

$$\begin{split} \mathbf{T}_{m} &= 251 \ \text{K}^{\text{O}} \ / \text{l.a 8. ábra B jelü görbéjét/, } \mathbf{T}_{g} &= 77,36 \ \text{K}^{\text{O}}, \\ \mathbf{T}_{m} - \mathbf{T}_{g} &= 173,64 \ \text{K}^{\text{O}} \ \text{;} \\ \alpha_{f} &= 1000 \ \text{kcal/m}^{2} \text{h}^{0} \text{K}, \ \alpha_{g} &= 10 \ \text{kcal/m}^{2} \text{h}^{0} \text{K} \ \text{,} \\ \lambda &= 400 \ \text{kcal/m} \ \text{K}^{\text{O}} \ \text{;} \end{split}$$

$$a_{f} = \frac{\alpha_{f} D\pi}{\lambda F} = 5,92.10^{3} [m^{-2}]$$
, $a_{g} = \frac{\alpha_{g} D\pi}{\lambda F} = 59,2 [m^{-2}]$;

$$\sqrt{a_f} = 76,9 [m^{-1}], \sqrt{a_g} = 7,69 [m^{-1}];$$

$$\frac{\alpha_{f}}{\lambda} = 2,5 , \quad \sqrt{\frac{\alpha_{g}}{\alpha_{f}}} = 0,1$$

1./ Elsőként a /14/ egyenlettel L_f különböző értékeinél kiszámoljuk a folyadékbamerülő csőszakasz alsó végén fellépő $\Theta_{x=0}$ [K^O] hőmérsék-letkülönbséget és a cső T₀ [K^O] hőmérsékletét.

1.1.,
$$\underline{L}_{f} = 15 ... D = 4,5 ... 10^{-2} \text{ m}$$
:
ch $L_{f} \sqrt{a}_{f} = 15,943$, sh $L_{f} \sqrt{a}_{f} = 15,911$, cth $L_{g} \sqrt{a}_{g} = 1$
 $0_{x=0} = T_{0} - T_{s} = 0,35 \text{ K}^{0}$, $T_{0} = T_{s} + 0_{x=0} = 77,71 \text{ K}^{0}$.

1.2., $L_f = 10 D = 3 \cdot 10^{-2} m$:

ch $L_f \sqrt{a_f} = 5,089$, sh $L_f \sqrt{a_f} = 4,989$, cth $L_g \sqrt{a_g} = 1$ $\theta_{x=0} = 1,137 \text{ K}^0$, $T_o = 78,497 \text{ K}^0$.

1.3., $\underline{L}_{f} = 5 D = 1, 5 . 10^{-2} m$: ch $L_{f} \sqrt{a}_{f} = 1,744$, sh $L_{f} \sqrt{a}_{f} = 1,429$, cth $L_{g} \sqrt{a}_{g} = 1$ $\theta_{x=0} = 3,87 \text{ K}^{0}$, $T_{0} = 81,23 \text{ K}^{0}$.

1.4.,
$$\underline{L}_{f} = 1,5 \text{ D} = 4,5 \cdot 10 \text{ m}$$

ch $L_{f} \sqrt{a}_{f} = 1,06379$, sh $L_{f} \sqrt{a}_{f} = 0,35295$, cth $L_{g} \sqrt{a}_{g} = 1$
 $\theta_{x=0} = 13,05 \text{ K}^{0}$, $\underline{T}_{o} = 90,41 \text{ K}^{0}$.

2./ A kapilláriscső folyadékbamerülő végén fellépő hőmérsékletkülönbség ismeretében az /5/ egyenlettel kiszámoljuk a folyadékbamerülő szakasz hőmérsékleteloszlását. A függvénygrafikonokat a 8. és 9. ábrán mutatjuk be. Megjegyezzük, hogy a 8. ábra 1.4 jelü görbéjénél a vizszintes tengelyen 10-es és a függőleges tengelyen 0,5-ös, a 9. ábra 1.3 görbéjénél pedig az x-tengelyen 2-es skálaszorzót alkalmaztunk. A hőmérsékleteloszlási görbéket normál állapotban párolgó folyékony nitrogén esetére számoltuk: $P_{\rm ST} = P_{\rm O} = 760$ tor, $T_{\rm ST} = 77,36$ K^O.

A számolt eredmények és a méréssel nyert adatok összehasonlitását az alábbi módszerrel végezzük el:

- a./ Állandó folyadékszint mellett /L_g=konstans/ ismert L_f merülési mélységnél megmérjük a munkaközeg p_{SII2} abszolut nyomását, amely a T_{SII2} telitési hőmérséklethez tartozó telitett gőz p_{SII2} nyomásából /lásd a 3. ábrát/ a melegebb környezettel való hőegyensuly beállása után alakult ki.
- b./ A /26/, /27/ és /28/ összefüggésekkel p'sII2 mért értékét helyettesitve meghatározzuk a munkaközeg különböző halmazállapotu részeinek térfogatát, az x folyadékhányadot és a h [mm] folyadékoszlop-magasságot.

- c./ p'_{SII2} és a hőmérsékleteloszlási görbék ismeretében a /37/ és /38/ egyenletekkel kiszámoljuk a kondenzált munkaközeg mennyiségét és térfogatát.
- d./ Meghatározzuk a b./ és c./ szerint számolt kondenzátum térfogatok közötti különbséget: ΔV_{φ} [mm³].

Az a./ ... d./ szerinti adatokat a 2. táblázatban foglaltuk össze. A betöltött oxigén munkaközeg-gáz térfogata $v_{\rm M} = 12,75$ cm³ müszertérfogat és p = p₂' = 3,35 ata töltési nyomás mellett V = 37,8 Ncm³, tömege 53,9.10⁻⁶ kg.

Hogy kicsiny merülési mélységnél is alkalmunk legyen a munkaközeg $T_s = T_v$ hőmérsékleti értékeinek megkeresésére, a /9/ egyenlettel 1.3 és 1.4 esetekre meghatároztuk a kapilláriscső folyadék feletti szakaszának hőmérsékleteloszlását. A függvénygrafikonokat a 10. ábra szemlélteti. A /9/ egyenletben szereplő $T_1 - T_s$ [K^O] értékeket a 8. és 9. ábra megfelelő görbéiből nyertük a folyadék felszinét jelőlő helykoordinátáknál. A 10. ábrán a folyadék feletti szakasz adott helykoordinátáinál a kapilláriscső hőmérsékletének mért értékeit is feltüntettük.

A 10. ábrából kitünik, hogy a /9/ egyenlet levezetésénél felvett peremfeltételek alapján az x=0 és x=L helykoordinátáknál fentálló hőmérsékletkülönbségek ismeretében a kapilláriscső folyadék feletti részének lineáris hőmérsékleteloszlását grafikus uton igen egyszerüen meghatározhatjuk.

Mint már emlitettük, a fázisváltozások és az állandó térfogat melletti p-T állapotváltozások gyors lefolyása és időbeli egybeesése miatt nincs lehetőség a telitési nyomás és a telitési hőmérséklet tényleges értékeinek pontos meghatározására. A számolást az a 'örülmény is neheziti, hogy a v_M térfogat környezeti hőmérséklete a határoló felületek mentén különböző. A müszer térfogatának mintegy 90 %-át kitevő felső részeknél $T_2=T_k$, a mindenkori szobahőmérséklet. L szakaszon a kapilláriscső környezeti hőmérsékletét a gőztér – párolgási sebességétől függő – vertikális hőmérsékletprofiljal határozzák meg. Az érzékelő környezeti hőmérsékletét a már ismert hatások jelentős mértékben befolyásolják. Ezért P'_{SII2} mért értéke alapján vett T_v vonatkozási hőmérséklet a tényleges egyensulyi hőmérséklettől eltérő, fiktiv értéket reprezentál: $T_v \neq T_{SII2}$. A vonatkozási hőmérséklet különböző értékeit és a hozzátartozó x_v helykoordinátákat 2. táblázat 10. rovatában találjuk. A vonatkozási hőmérsékletek x_v helykoordinátáit az 1.1 ... 1.4 hőmérsékleteloszlási görbéken megkeresve azt tapasztaljuk, hogy a fiktiv egyensulyi hőmérsékletek az 1.4 eset kivételével a kondenzált munkaközeg felszine feletti csőszakasz hőmérsékletét jelőliki $x_v > h$. Az 1.3 profilnál a vonatkozási hőmérsékletet a szabályozott folyadék felszine feletti csőszakaszon $x = L_g = 8$ mm helykoordinátánál találjuk. A 2. táblázat 6. rovatában lévő folyadéktérfogatok számolásánál a /38/ egyenletbe a fiktiv egyensulyi hőmérséklet értékeit helyettesitettük. Az integrálási állandót az oxigén normál forráspontjánál érvényes fajtérfogat és hőmérséklet értékeivel határoztuk meg a

$$C_2 = \ln v - \frac{b}{T}$$

összefüggés segitségével.

Az eddig elmondottakból és a hőmérsékleteloszlási görbékből következik, hogy a jelenségek tényleges lefolyása L_f és L_g adott tartományában eltér a 3. ábrán vázolt menettől. A cseppfolyós oxigén munkaközeg hőmérséklete a hőegyensuly beállása után nagyobb a szabályozott felszinű folyékony nitrogén hőmérsékleténél: $T_{err} > T_{er}$.

A szabályozó reagálási ideje

Az érzékelő lehülési periódusában a szabályozó reagálási idején azt a t [s] időtartamot értjük, amely slatt a 2. táblázat 2-es rovatában lévő abszolut nyomások kialakulásához szükséges hőmérsékletcsökkenés létrejön.

A reagálási idők és az időállandók számolásakor a mérésnél beállitott helyzeteknél jellemző adatokat vettük figyelembe. A reagálási időt a /16/ egyenletből fejeztük ki:

 $t = /\ln \theta_0 - \ln \theta / T [s]$

A reagálási időt kifejező fenti összefüggésben a Θ_{o} kezdeti hőmérsékletkülönbség értékét méréssel állapítottuk meg: $\Theta_{o} = 26 \text{ k}^{\circ}$. A kezdeti hőmérsékletkülönbségnek megfelelő érzékelő-hőmérséklet jelentette a hőegyensuly beállását, és a mérések inditásának lehetőségét. A hőegyensuly beállásakor a munkaközeg abszolut nyomása 3,2 ata volt. A lehülés és a kondenzálódás befejezését képező Θ hőmérsékletkülönbség értékét a 8. és 9. ábra megfelelő függvénygrafikonjából nyertük a vonatkozó h [mm] folyadékoszlop magasság felét jelőlő helykoordinátánál. A különböző formulákkal merhatározott időállandókat a 3. táblázat 2, 3 és 4 rovata tartalmazza. G értékét a /30/ összefüggéssel számoltuk, amelybe a 2. táblázat 6-os rovatából vett folyadéktérfogatból meghatározott G_c folyadékmennyiséget helyettesítettük. Az időállandó /34/ képletében szereplő k hőátbocsájtási tényezőt a /32/ egyenlettel számoltuk, amelyben a felületarányok változását is figyelembe vettük. A különböző időállandókkal nyert reagálási 1dők értékeit a 3. táblázat 5, 6 és 7 rovatában találjuk. Számolásnál az Ø 3x0,5 mm keresztmetszetű kapilláriscső alsó L_e =45 mm hosszu szakaszát tekintettük hőérzékelőnek. A táblázat 7. rovata a mért reagálási időket tartalmazza.

<u>A reagálási idők számolt és mért értékeinek összehasonlitásából</u> <u>kitünik, hogy az időállandó tényleges nagyságát a /34/ egyenlettel számolt</u> <u>érték közeliti meg legjobban</u>. Az 1.4 esetben mutatkozó tetemes eltérés a cseppfolyós nitrogén közeli szintjén lejátszódó jelénségeknek tulajdonit-' ható, amelyek az érzékelő és a környezet közötti hőátvitelt nagymértékben befolyásolják.

A számolásnál felhasznált adatok:

 $G_{e} = 1,68 \text{ g}; \quad c = 0,055 \text{ cal/gr}; \quad F_{e} = 4,24.10^{-4} \text{ m}^{2} \text{ /teljes/};$ $F_{c} = 2,82.10^{-4} \text{ m}^{2} \text{ /teljes/}; \quad \delta = 5.10^{-4} \text{ m};$ $\alpha_{f} = 1000 \text{ kcal/m}^{2}\text{h } \text{K}^{\circ} = 2,78.10^{-1} \text{ kcal/m}^{2}\text{s } \text{K}^{\circ};$ $\alpha_{c} = 1500 \text{ kcal/m}^{2}\text{h } \text{K}^{\circ}; \quad \lambda = 400 \text{ kcal/mh } \text{K}^{\circ};$

 $\Theta_{\rm o} = 26 \ {\rm K}^{\rm o}$; $\bar{\rm r} = 51 \ {\rm cal/g}$.

A 3. táblázat 9-es rovatában az érzékelő felmelegedésénél mért reagálási időket találjuk. Mérésénél az érzékelőt az adott L_f merülési mélységből hirtelen a folyadék felszine fölé emeltük ugy, hogy a kapilláriscső alsó vége minden esetben x=5 mm távolságban volt a cseppfolyós nitrogén felületétől. A reagálási időn azt az időt értjük, amely alatt a munkaközeg nyomása a vonatkozó p'_{SII2} [ata] értékről 3,2 ata értékre változott.

Fentiek alapján megállapithatjuk, hogy a szabályozó reagálási idejét alapvetően a munkaközeg fázisváltozásainál fellépő átalakulási hő nagysága és a hőátvitel körülményei szabják meg.

Összefoglalás

A müködési jellemzők számolt és mért értékeinek összehasonlitása

meggyőzően bizonyitja az elméleti vizsgálat helyességét. Az ismertetett eredményekből kiindulva kriogén folyadékok szintjének automatikus azabályozására alkalmas müszercsaládot dolgoztunk ki. A müszercsalád megfelelő tagjának kiválasztásával a gyakorlatban előforduló feladatok nagy része /szakaszos vagy folyamatos szabályozással/ megoldható. A müszerek között elektromágneses folyadékszelep [7] vezérlésére alkalmas egyszerű elektromos szintjelző /jelátvivő/ is szerepel.

Köszönetnyilvánitás

Solt Györgynek a matematikai leirások konzultálásáért, Pintér Attilának a mérőberendezés összeállításában nyujtott segitségért mondok köszönetet.

Irodalom

- Kurven- und Zahlantafeln für die Tieftemperaturtechnik. Linde AG, München, 1955.
- [2] Balla J.: Mérés és Automatika, 1969. 10. /megjelenés alatt/
- [3] В.Г. Фастовский, Ю.В. Петровский, А.Е Повинский: Криогенная Техника, Москва, 1967 г.
- [4] Plank, R.: Handbuch der Kältetechnik, 2. Band. Berlin /Göttingen/ Heidelberg, 1953.
- [5] М.П. Малков, Ю.Б. Данилов, А.Г. Зелдович, А.Б. Фрадков: Справочник по Физико-Техническим Основам Глубокого Охлаждения, Москва, 1963 г.
- [6] Horváth M.: A vegyipari hidegtechnológia alapjai, Budapest, 1963.
- [7] Az MTA Központi Fizikai Kutató Intézetében kidolgozott hidegfizikai berendezések c. katalógus, Budapest, 1969.

Érkezett: 1969. jul. 22. KFKI Közl. 17.évf. 5. szám, 1969.

Alacsony forráspontú folyadékoknál alkalmazott kondenzációs folyadékszint-szabályozók vizsgálata

I. Rész

BALLAJÁNOS KFKI, Szilárdtestfizikai Laboratórium

DK.: 532:536.423:532.2-50

Az alacsony forráspontú cseppfolyósított gázokat növekvő mennyiségekben alkalmazzák a tudományos kutatás és az ipari termelés területén. Így a kriogén folyadékok szintmagasságának jelzése és szabályozása – egymástól eltérő körülmények között – napi feladatként jelentkezik. A körülmények különbözőségét a folyadékok fizikai és kémiai tulajdonságaiban, a párolgás sebszeségében, a beépítés módjában és jellemző méreteiben, továbbá a speciális környezeti ha tásokban (pl. sugárzásos hóátvitel egy hidegebb fal felé, mágnesos tér jelenléte stb.) fe nálló eltérések határozzák meg. Az egyszerű felépítésű, megfelelően méretezet kond enzációs folyadékszint-szabályozókkal a szabályozási feladatok zömét megoldhatjuk. I smertetjük e szabályozók elméleti és kisértei vizsgálatára kidolgozott módszereinket, azok eredményét és néhány gyakorlati alkalmazását.

A kondenzációs szintszabályozók szerkezetét az I. ábrán mutatjuk be. A kriogén folyadék kívánt szintjére (F) beállított érzékelőt (1) kapilláriscső (2) köti össze a szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson levő szabályozóval (3). A szabályozó (3) beavatkozó szervét a jelátvitel szerint kell megválasztani. Mechanikus jelátvitelnél (I. megoldás) a kapilláriscső (2) a szabályozóban (3) elhelyezett csőmembrán rögzített végéhez csatlakozó szervet képező gázszelep záróelemét forrasztjuk, a gáztömlő csatlakoztatására alkalmas szelepüléket pedig csavarmenettel rögzítjük a szabá-



1. ábra. Kondenzációs szintszabályozók szerkezete

lyozó (3) külső burkolatához. Kontaktmanométerhez (5) csatlakozó kapilláriscső (2) esetében elektromos jélátvitelt (11. megoldás) valósítunk meg, és ehhez beavatkozó szervként elektromágneses működésű folyadék- és gázszelepeket alkalmazunk. A szabályozó belső terébe a szobahőmérsékletű szakaszon levő tűszelepen (4) vagy egy mechanikusan lezárható csőcsonkon (6) keresztül töltjük be a munkaközeget. A szabályozó konkrét felépítését, a munkaközeg (töltőgáz) anyagát és a töltési nyomást a mindenkori szabályozási feladat szerint kell megválasztani. Ezek a tényezők a szabályozó működését, a szabályozási eltérés nagyságát és a stabilitást alapyetően befolvásolják.

Vizsgálatainknál figyelembe vett any agok (gázok), — mint CH_4 , O_2 , N_2 , N_e , H_2 és He — legfontosabb fizikai jellemzőit, továbbá a normál állapottól eltérő folyadékállapotok egyensúlyi nyomásés hőmérsékletértékeit jelölő gőznyomásgörbéket [1] tartalmazza.

A szabályozóval (3) összekötött érzékelőben (1) a töltőgáz az érzékelő, valamint a kriogén folyadék, illetve a gőz közötti hőátadás különbsége alapján kondenzálódik vagy párolog el. Az érzékelőben kondenzált munkaközeg szintmagassága, megközelítően azonos a szabályozott folyadékszinttel.

A folyadékszint csökkenésekor a meleg környőzettel összekötött jó hővezető kapilláriscsövön (2) keresztül létrejött hőbevitel következtében az érzékelőben levő folyadék párologni kezd, és a belse rendszer nyomása a magasabb hőmérséklethez tartozó telítési nyomásig nő meg. Folyamatos hőbevezetés mellett a teljes folyadékmennyiség gyorsan elpárolog. A fázisváltozás alatt a belső tér nyomása ugrásszerűen megemelkedik, mely után a további felmelegedés mértékének megfelelő nyomásnövekedés következik.

A szintszabályozó v_M állandó térfogatú belső terét kitöltő gáz tömegének túlnyomó része a szobahőmérsékletű falakkal határolt szakaszt foglalja el. Ezért/a kondenzálódás előtt kicsiny a töltőgáz hőmérsékletcsökkenéséből adódó nyomásesés. A folyadók elpárolgása után a szobahőmérsékletű környezet és a töltőgáz közötti jó hőcsere következtében a gáz igen rövid idő alatt felveszi azt a Q_k hőmennyiséget, amely T_1 kezdeti hőmér-

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XVII. évfolyam, 1969. 10. szám

510



2. ábra. A munkaközeg p-T állapotváltozása

sékletét a környezeti hőmérséklettel azonos $T_2 = -T_k$ véghőmérsékletre emeli (2. ábra).

A v_M állandó térfogat mellett lejátszódó állapotváltozást az általánosan ismert termodinamikai egyenletek írják le.

Megjegyezzük, hogy a műszer belső terének v_M térfogata csak kontaktmanométerrel működő szabályozóknál tekinthető állandónak. A mechanikus jelátvitelre szolgáló csőmembrános műszereknél a töltőgázt magába foglaló belső tér térfogata a töltőgáz nyomásváltozásának mértékében a kondenzáció és a 2-es állapot között mintegy 20...25%-os növekedést mutat. A p'_2 töltési nyomás értékét — mint már említettük — a szabályozási feladatnak megfelelően kell megválazztani, $p'_2 > p_2$.

A kondenzációs szintszabályozók működési elvének vázlatos áttekintése után közelebbről megvizsgáljuk a színtérzékelőnél lejátszódó termikus folyamatokat.

A SZINTÉRZÉKELŐ HŐTANI VIZSGÁLATA

A szintérzékelő hőtani vizsgálatánál az alábbiakat feltételezzük:

 a) A munkaközeg kondenzálódása a szabályozott felszínű kriogén folyadék telítési hőmérsékletéhez tartozó egyensúlyi nyomáson fejeződik be.

b) A szabályozott felszínű folyadékban és a hőérzékelőben levő kondenzátumban — a keveredés és az áramlás következtében — a fürdő minden helyén állandó, a telítési nyomáshoz tartozó egyensúlvi hőmérséklet uralkodik.

À hőtani vizsgálat a munkaközeg kondenzálódásának (elpárolgásának) hőszükségletére és időbeli lefolyására terjed ki. A matematikui analízisben a fizikai állapot felvázolása után az egyenletek levezetésétől eltekintünk, csak a számolásra (méretezésre) alkalmas vég-képleteket ismertetjük. A részletes matematikai vizsgálat (2)-ben található.

A viszonyok legegyszerűbb áttekintésére a gőznyomásgörbék alkalmasak. Példaként az atmoszférikus nyomáson párolgó folyékony nitrogén szintjének szabályozását vesszük fel, amelynél $p_2'=2$ att töltési nyomású oxigén munkaközeggel működő szintszabályozót alkalmazunk.

A szabályozott felszínű kriogén folyadék fizikai állandóit 1-es, az O₂ munkaközeg fizikai állandóit pedig 11-es index-szel jelölve a 3. *ábra* alapján láthatjuk, hogy esetünkben (és minden kondenzációs elven működő szintszabályozónál) a belső rendszer folyadékállapota a gőznyomásgörbének a kritikus pont és a hármaspont közötti szakaszára esik. A kondenzáció kezdeti hőmérséklete a p_2 töltési nyomás és a kondenzálódás előtti lehűlésből adódó nyomáscsökkenés által megszabott p_{s1II} telítési nyomáshoz tartozó T_{s1I1} egyensúlyi hőmérséklet A kondenzálódás befejezésekor a cseppfolyós O₂ munkaközeg hőmérséklete a szabályozott felszínű folyékony nitrogén p_{s1} = 1 ata telítési nyomáshoz tartozó T_{s1I2} = T_{s1} == =77,36 °K. A munkaközeg egyensúlyi nyomása: p_{s1I2} =0,2 ata.

A rugóerő nélküli folyadékszint-szabályozók biztonságos működésének feltétele, hogy a töltő-



3. ábra. Az oxigén és a nitrogén gőznyomásgörbéje

gázt tartalmaző belső rendszer nyomása megfelelő értékkel térjen el az atmoszférikus nyomástól. A negatív nyomáskülönbség $T_{s\Pi2}=T_{s\Pi}$ feltétel teljesülésével igen rövid idő alatt és igen biztonságosan előállítható. A pozitív nyomáskülönbség előállításához a szintérzékelő és az O₂ munkaközeg hőmérsékletét $T_{s\Pi2}$ értékről elfogadhatóan rövid idő alatt $T_{s\Pi3}$ értékig, tehát kb. 20 °K-kal kell megnövelni. Ennek érdekében megfelelő hőbevitelt kell biztosítanunk, amelyet a kapilláriscső hővezetés i tény zője, hővezető keresztmetszete, hossza és a hőátariasi tényezők alapvetően befolyásolnak.

A szintérzékelő termikus egyenletei

Az érzékelők szerkezeti megoldása különböző lehet. Legegyszerűbb az a megoldás, amelynél a hővezető kapilláriscső zárt alsó szakasza képezi az érzékelőt.

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XVII. évfolyam, 1969. 10. szám

A szükséges hőbevezetés biztosítása érdekében — főleg atmoszférikusnál nagyobb nyomáson párolgó szabályozott felszínű kriogén folyadékoknál — a kapilláriscső és az intenzíven párolgó fürdőt elhagyó hideg gőz közötti nagy hőátadás kompenzálására a kapilláriscső elektromos fűtéséről kell gondoskodni.

A hőátadást már igen egyszerű megoldásokkal is minimumra csökkenthetjük. Ebben az esetben az érzékelő külön szerkezeti elem, amelynél természetesen a jó hőátadás biztosítása a legfontosabb követelmény.

Az érzékelőkre vonatkozó összefüggéseinkkel az alábbi kérdésekre kívánunk választ kapni:

1. Folyadékba merülő érzékelőnél $L_f = 0,5 \dots 15D$ merülési mélység mellett (ahol L_f a merülési mélység, D a hőérzékelő külső átmérője) milyen körülmények között történik az érzékelő lehűlése és a töltőgáz kondenzálódása.

2. A folyadék felszíne felett x=0...1,5 D távolságban elhelyezkedő érzékelő felmelegedésének mértéke és időtartama megfelelő lesz-e a szabályozó lengésmentes működése és a szabályozási eltérés szempontjából.

A) A hőérzékelőt a hővezető kapilláriscső alsó zárt része képezi. Nincs elektromos fűtés, továbbá nem csökkentjilk a kapilláriscső és a hideg környezet közötti hőcserét.

A kapilláriscső és az érzékelő elrendezését a 4. ábra szemlélteti.

Jelölések: α_g , az érzékelő és a hidegebb környezet közötti hőátadási tényező a cső folyadók feletti szakaszán; α_f , az érzékelő és a hidegebb környezet közötti hóátadási tényező folyadékba merülő szakaszán; L_f , az érzékelő bemerülési mélysége; L_g , a kapilláriscső hossza a folyadék felszin feletti gáztérben; T_m , a kapilláriscső felső meleg végének hőmérséklete $X = L_g$ helyen; T_i , a kapilláriscsó hőmórséklete a folyadék felszinéné, X = 0 helyen;



4. ábra. Az egyszerű kapilláriscső elrendezési vázlata

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XVII. évfolyam, 1969. 10. szám 512

 $T_{\rm ep}$ a kapilláriscső végének hőmérséklete; $T_{\rm s}$, a kriogén folyadék párolgási nyomásához tartozó egyensúlyi (to-lítési) hőmérséklet; A, a csőanyag adott hőmérséklethatárok közötti közepes hővezetési tényezője; D, a kapilláriscső külső átmérője; F, a kapilláriscső hővezető keresztmetszete.

Megjegyezzük, hogy az X helykoordinátát a folyadék feletti és alatti szakaszon egyaránt a hővezetés irányával ellentétesen vettük fel.

Hőmérsékleteloszlás

A bevezetőben feltett kérdéseinkre a választ a cső X helykoordinátája mentén fellépő hőmérsékletváltozás vizsgálatával keressük. Tudjuk, hogy a hőmérsékletváltozást a cső hosszirányában történő hővezetés és a környezettel való hőcsere befolvásolják.

A 4. ábra jobb oldalán látható dx hosszúságú csőelemre — a radiális hőmérsékletcsökkenés elhanyagolásával — a hőegyensúlyt az alábbi kifejezéssel kapjuk:

$$\lambda F \, dx \frac{d^2 T}{dx^2} - \alpha D \pi \, dx (T - T_k) = 0, \qquad (1)$$

ahol T a csőelem hőmérséklete;

 T_k a hidegebb környezet hőmérséklete;

 α a hidegebb külső közeg és a csőfal közötti hőátadási tényező;

λ a csőfal hővezetési tényezője;

D és F már ismertek.

A hőmérsékletváltozás differenciálegyenlete

$$\frac{d^2\Theta}{dx^2} - a\Theta = 0 \tag{2}$$

amelyben

$$a = \frac{\alpha D \pi}{\lambda F} (m^{-2}), \quad \Theta = T - T_k$$

Az érzékelő folyadékba merülő részére vonatkozó hőmérsékleteloszlás egyenlete

$$T - T_s = (T_0 - T_s) \left(\operatorname{ch} x \sqrt[4]{a_f} + \frac{\alpha_f}{\lambda \sqrt[4]{a_f}} \operatorname{sh} x \sqrt[4]{a_f} \right) \quad (3)$$

Az érzékelő folyadék feletti szakaszának hőmérsékleteloszlását vizsgálva az alábbiakat kell figyelembe vennünk.

a) A cső és a hidegebb környezet közötti hőátadást α_g hőátadási tényezővel jellemezzük, amelynek értékét az $x=0\ldots x=L_g$ szakaszon állandónak vesszük.

b) A T_k környezeti hőmérséklet a folyadék párolgási sebességétől függő $X = L_{\theta}'$ magasságig azonos a folyadék hőmérsékletével: $T_k = T_s$.

c) $X > L'_g$ értékeknél $T_k = T_e$, a T_k környezeti hőmérséklet T_e -től T_m -ig közel lineárisan növekszik.

Lineáris növekedést feltételezve az érzékelő folyadék feletti szakaszára vonatkozó hőmérsékleteloszlásra az alábbi egyenletet kapjuk:

Az érzékelő folyadékba merülő végén fellépő hőmérsékletkülönbség:

$$-T_{s} = \frac{T_{m} - T_{s}}{L_{g} \left[\operatorname{ch} L_{f} \sqrt{a_{f}} \left(\frac{\alpha_{f}}{\lambda} + \sqrt{a_{g}} \operatorname{cth} L_{g} \sqrt{a_{g}} \right) + \operatorname{sh} L_{f} \sqrt{a_{f}} \left(\frac{\alpha_{f}}{\lambda} \sqrt{\frac{\alpha_{g}}{\alpha_{f}}} \operatorname{cth} L_{g} \sqrt{a_{g}} + \sqrt{a_{f}} \right) \right]}$$
(5)



5. ábra. A külön érzékelőt tartalmazó kapilláriscső elrendezési vázlata

A (3), (4) és (5) egyenletek segítségével meghatározhatjuk az érzékelő (kapilláriscső) különböző szakaszain fellépő hőmérsékletkülönbségeket és a cső hőmérsékletét.

Az érzékelő időállandójának és a munkaközeg fázisváltozásait kísérő hőjelenségek vizsgálatának módszereit B.-nél ismertetjük.

B) A kisebb átmérőjű hövezető kapilláriscső alsó végére nagyobb átmérőjű szintérzékelő van felforrasztva. Nincs elektromos fűtés, továbbá nem csökkentjük a kapilláriscső és a hidegebb környezet közötti hőcserét.

Az elrendezést az 5. ábrán mutatjuk be. A jelölések a 4. ábra jelöléseivel azonosak, az érzékelő jellemző méreteit pedig az alábbiak szerint jelöljük: L_e , az érzékelő hosszúsága; D_1 , az érzékelő külső átmérője; T_e , az érzékelő és a kapilláriscső találkozási pontjának hőmérséklete.

Hőmérsékleteloszlás

Az érzékelő és a kapilláriscső különböző szakaszainak hőmérsékleteloszlását az A)-nál levezetett (3), (4) és (5) egyenletekkel kapjuk. Mivel az érzékelőnél az axiális hőmérsékleteloszlást alapvetően a kapilláriscsövön keresztül bevezetett hőáram nagysága határozza meg, az érzékelőre vonatkozó összefüggésekben szereplő "a" állandó kiszámolásánál is D és F órtékeket lehet helyettesítenünk.

A szintérzékelőnek külön szerkezeti elemként való beépítése akkor indokolt, ha az A)-szerinti elrendezéssel összehasonlítva nő a szabályozás pontossága, és csökken a reagálási idő. Ennek eldöntésére megvizsgáljuk az érzékelő és a hidegebb környezet közötti hőátadási folyamatot, és meghatározzuk az érzékelő időállandóját.

A szintérzékelő lehűlése, az időállandó meghatározása

a) Az időállandó közelítő értékének meghatározásánál többek között elhanyagoljuk a kondenzációs hő és a kapilláriscsövön keresztül a találkozási helynél bevezetett hő elvonását, az érzékelő anyagának hővezetési ellenállását pedig nulla értékűnek feltételezzük.

Az időállandó közelítő értékét a

egyenlet írja le.

$$T = \frac{G_{ec}}{F_{e\alpha_{f}}}(s) \tag{6}$$

a tidőpillanatban fennálló hőmérsékletkülönbséget pedig a

$$\Theta = \Theta_0 e^{-\frac{t}{T}} \tag{7}$$

Itt F_{e_i} az érzékelő külső hőátadó felülete; a_{f_i} az érzékelő és a szabályozott felszínű folyadók közötti hőátadási tényező; θ_i az érzékelő és a környezet közötti hőmérsékletkülönbség t időpillanatban; θ_i az érzékelő és a környezet közötti hőmérsékletkülönbség t=0 időpillanatban; t az idő; G_e az érzékelő tömege; c, az érzékelő anyagának közepes fajhője Θ hőmérsékletkutonányban.

Abban az esetben, amikor az érzékelő csak részben merül a folyadékba, a (6) egyenletben az L'_e merülési hossznak megfelelő F'_e hőátadó felülettel kell számolnunk. A hővezetési ellenállás nulla értéke miatt az érzékelő teljes G_e tömegének lehűtését kell figyelembe vennünk.

A (7) exponenciális függvényt a 6. *ábra* ábrázolja, amelyen grafikus szerkesztéssel meghatároztuk az időállandót.

$$t = T$$
 időpontban: $\Theta = \Theta_0 e^{-1} = 0,3679 \Theta_0$.

Az érzékelő közelítő időállandója tehát azt az időt jelenti, amely alatt az érzékelő és a környezet közötti hőmérsékletkülönbség a Θ_0 kezdeti hőmérsékletkülönbség kb. 37%-ára csökkent.

b) Az időállandó pontosabb értékének meghatározásánál a munkaközeg kondenzációs hőjének elvonását is figyelembe vesszük.

A függőleges csőfelületen nem nagy sebességgel

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA, XVII. évfolyam, 1969. 10. szám

HÖMERSEKLETKÜLÖNBSEG, 0 [K]



6. ábra. Az érzékelő átmeneti függvény-grafikonja

laminárisan lefolyó kondenzátum és a csőfal közötti a. kondenzációs hőátadási tényezőt a Nusselt által javasolt összefüggésekkel lehet kiszámolni (3).

Az időállandó pontosabb értéke

$$T = \frac{G_e c + G'_e \tilde{r}}{F_e \alpha_t} \tag{8}$$

nagyobb a (6) összefüggéssel nyerhető közelítő ér-téknél. A (8) egyenletben G'_{e} , az egységnyi hőmérséklet-csökkenés hatására kondenzált munkaközeg mennyisége; \vec{r} , a munkaközeg közepes párolgáshője a folyamat hőmérséklettartományában.

c) A kondenzációs hő elvonásának folvamatát

$$T = \frac{G'_{e}\bar{r}}{F_{e}k} \tag{9}$$

időállandóval jellemezhetjük, amelyben a még ismeretlen k hőátbocsátási tényezőre a

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_c F_c} + \frac{1}{\alpha_t F_c} + \frac{\delta}{\lambda_t}}$$
(10)

összefüggés vonatkozik.

514

A (10) egyenlet jelölései: F_e , az érzékelő belső hőát-adó felülete, amelyen létrejön és lefolyik a filmszerű kondenzátum: $F_I = F_e$ a külső, szabályozott felszínű folyadétkoa merülő hóátadó felület; ő a hőérzékelő falvastagsága; λ a hőérzékelő anyagának közepes hővezetési tényezője.

A következőkben G, meghatározásának lehetőségeit ismertetjük. Adott T. telítési hőmérsékleten a gőzfázis térfogata:

$$V'' = p'_{sII_2} v_M \frac{p_B}{p_0} \frac{T_0}{T_2} [N \text{ cm}^3]$$
(11)

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XVII. évfolyam, 1969. 10. szám

ahol: p_{s112} a telítési nyomás értéke a környezettel való hőegyensúly beállása után (lásd a 2. ábrát); v_M, a műhoogychishly ocaliasa utan (lásd a 2. ábrát); v_M , a műszer munkaközeggel töltött térfogata; p_B a barométerállás, $p_0 = 760$ torr; T_2 a környezet hőmérséklete; $T_0 = 273, 15$ °K.

A folyadékfázist alkotó munkaközeg térfogata

$$V' = V - V''$$
 (12)

ahol V a betöltött munkaközeg összes térfogata. A kondenzátum térfogata

$$V_{f} = \varepsilon V' \tag{13}$$

A (13) összefüggésben $\varepsilon = 1,252$, az 1 Nem³ gázból keletkező folyadék térfogata mm³-ben. Megjegyezzük, hogy a kísérleti vizsgálat folyamán

csak p's112 értékét tudjuk mérni.

caat parta citolisku tudiuk merini. A munkaközeg folyadék-gőz fázisarányának megha-tározásánál fontos a T_s telítési hőmérséklet értékén k ismerete. Azt a falhőmérséklet értéket, amelyre fent-all a $T_x = T_s$ egyenlőség, a következőkben vonatkozási hőmérsékletnek nevezzük, és T_{g} -al jelöljük. Tehát: $T_x = T_s = T_v.$ Adott $\Theta_{ct} = T_{sT11} - T_{sT12}$ teljes kondenzációs hőköz-

ben keletkező kondenzátum mennyisége $G_c = V_R \bar{\gamma}$

$$G_c = \frac{G_c}{\Theta_{ct}}$$
(15)

összefüggéssel nyerjük az 1 °K hőmérsékletcsökkenéssel elérhető fajlagos kondenzátum mennyiséget

A (14) összefüggésben $\overline{\gamma}$ a közepes folyadékfajsúly a Θ_{et} működési hőmérséklettartományban.

A (15) egyenlet a hőmérsékletváltozás és a konden-A (10) egyentet a honorseviet vatoza es a karkar zálódott munkaközeg mennyisége között lineáris kap-csolatot feltételez. Fázisváltozásnál ez a feltétel nem teljesül, azonban a (15) formulát interpolációs képletként teljesul, azonom a (19) tormuna merponacus keptekent használhatjuk. Az interpolációs összefüggéssel számolt jellemzők — mint azt a későbbiekben látjuk majd — a mért értékekkel a mérési hibán belül jó egyezést mutatnak.

Az adott telítési hőmérsékletnél keletkezett folyadék mennyiségét

$$G_c = G_m - \frac{v_M}{v} \tag{16}$$

egyenlettel közvetlenül is meghatározhatjuk. Az összefüggésben: Ge a kondenzált munkaközeg, Gm az összes huggssoh. Cá konstant hunakozeg, om az össze munkaközeg mennyisége; v M a műszer munkaközegel kitöltött térfogata; v = v'' a telített gőz fajtérfogata. A telített gőz fajtérfogatát

$$\ln v = \frac{b}{T} + C_2 \tag{17}$$

összefüggés adja. Az egyenletben $T=T_s$ a telítési hő-mérséklet, b és C_s állandók. (A 17) egyenlet levezetése és az állandók értékeinek meghatározása [2]-ben, a $v_s=f(T_s)$ és a $p_s=f(T_s)$ függvénykapcsolatot leíró to-vábbi összefüggések pedig (4, 5, 6)-ban találhatók.

A szintérzékelő felmelegedése

Az érzékelő felmelegedésénél a hőmérsékletnöveke-dés sebessége kicsiny és közepes párolgási-veszteségű fo-lyadéktfürdők esetében igen kicsiny értékű. A munka-közeg állapotát a $T_v = T_s$ hőmérséklet szabja meg. A fo-lyadékutántöltésnek $T_s = T_{s11}$ esetén, de legkésőbb a $T_s = T_{s111}$ állapot elérésénél meg kell kezdődni. A felmelegedés menetének vizsgálatát arra az esetre vonatkozéan célszerő elvégeni amikor a munkatörse

A lemelegedes mencienek vizsgalatat arra az eserre vonatkozóan célszerű elvégezni, amikor a munkaközeg nagyobb részét még kondenzált fázisban tartalmazó ér-zékelő hőátadó felületének túlnyomó része rövid idő alatt a szabályozott felszínű folyadék feletti gőztérbe kerül (X = 0...5 mm).

A gőztérben elhelyezkedő érzékelő hőmérlege ($L_f = 0$ esetre)

$$Q_{v} - Q_{c} - Q_{c} - Q_{g} = 0 \tag{18}$$

ahol: Qv, a kapilláriscsőből Te hőmérsékleten vezetéssel átadott hő; Qe, a kondenzált munkaközeg részleges

(v. teljes) elpárologtatásának hőszükséglete; Q_{σ} , az érzékelő felmelegítéséhez szükséges hőmennyiség; Q_{σ} , az érzékelő F_{σ} felületén a hidegebb környezetnek átadott hőmennyiség.

Az érzékelő felmelegedésének differenciálegyenlete $(L_{t} = 0$ esetre).

$$(\dot{Q}_v - \dot{Q}_g) dt = (G_e c + G'_e \hat{r}) d\Theta$$
(19)

amelyből a felmelegedés sebessége :

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{\dot{Q}_v - Q_g}{G_c c + G'_c \tilde{r}}$$
(20)

A (20) egyenlet nevezőjében levő kifejezések már ismertek, a számlálóban levő hőáramokat pedig analitikus összefüggésekkel számolhatjuk [2]. A (20) egyenlet jól szemlélteti a különböző tényezők-

A (20) egyenlet jól szemlélteti a különböző tényezőknek az érzőkelő felmelegedési sebességére gyakorolt hatását. Gyors hőmérsékletemelkedés érdekében a jó hővezető anyagokból készített kapilláriscső hővezető keresztmetszetét megfelelő nagyságúra kell megválasztani, és gondoskodni kell az érzőkelő optimális méreteiről. A munkaközeg befolyását az alábbiakban részletesebben megtárgyaljuk.

A szintérzékelő felmelegedését jellemző időállandót bemutatott módszer szerint lehet meghatározni.

Az átalakulási hő befolyása

Mint azt az előbbiekben láttuk, a szintérzékelő lehűlési és felmelegedési sebességét a latenshő mennyisége jelentős mértékben befolyásolta. A latenshő mennyisége a szabályozóba töltött munkaközeg párolgáshőjétől, térfogatától és a keletkezett folyadékhányadtól függ:

$$Q_c = xv_M pr \ 10^{-6}$$
 (21)

ahol: x, a kondenzáció végét jelentő T_{sII2} hőmérsékleten fellépő folyadékhányad; v_M, a szabályozó munkaközeg gel kitöltött belső térfogata; p a munkaközeg töltési nyomása; r a munkaközeg párolgáshője. Tekintettel arra, hogy a szabályozó reagálási idejét alapvetően az érzékelő időállandója szabja meg, az érzékelő gyors hőmérsékletváltozása érdekében a szabá-

Tekintéttel arra, hogy a szabályozó reagálási idejét alapvetően az érzékelő időállandója szabja meg, az érzékelő gyors hőmérsékletváltozása érdekcében a szabályozó var térfogatát és a töltési nyomást a lehetséges legkisebb értékűre tervezzük. A munkaközeg megyálasztása szempontjából a párolgáshő és az adott telítési hőmérsékleten keletkező folyadékhányad nagysága mérvadó.

Beérkezett: 1969. június 5.

Балла Й.: Исследование конденсационных регуляторов уровня жидкостей, применяемых для жидкостей низкой температурой кипения.

Все чаще применяются в промышленности и в научных исследованиях газы в жидком состоянии низкой температурой кипения. Таким образом сигнализация и регулирование уровня таких жидкостей — при различных условиях — стали ежедневной задачой. Различные условия получаются за счет физических и химических свойств жидкостей, скорости испарения, способа построения и габаритов и специальных внешних воздействий (передача тепла излучением, магнитное поле и т. д.).

Регулятор имеет простое построение, и дест возможность на решение большенства задач регулирования.

Изложим методы теоретического и практического исследований, разработанных для этих регуляторов, результаты и некоторые практические применения.

Balla, J.: Die Untersuchung der Kondensations-Niveauregler, die bei Flüssigkeiten von niedrigem Siedepunkt verwendet werden.

Verflüssigte Gase von niedrigem Siedepunkt werden in verschiedenen Gebieten d.r wissenschaftlichen Forschung und der industriellen Produktion in wachsenden Mengen verwendet. So erscheint die Anzeige und die Regelung der Niveauhöhe von kryogenen Füssigkeiten – unter verschiedenen Bedingungen – als eine alltägliche Aufgabe. Die Unterschiede der Bedingungen werden durch die physischen und chemischen Eigenschaften der Flüssikeiten, durch die Verdampfungsgeschwindigkeit, durch die Art des Einbaus und der kennzeichnenden Abmessungen, ferner durch die speziellen Umgebungseinflüsse (z. B. Wärmeübertragung durch Strahlung auf eine kältere Wand, die Anwesenheit eines magnetischen Feldes, usw.) verursacht. Mit Hilfe der richtig beinessenen Kondensations-Niveauregler von einfachen Aufbau können die meisten Regelungsaufgaben gelöst werden. Die zur theoretischen und experimentellen Untersuchung der Regler ausgearbeiteten Methoden, die Ergebnisse und einige praktischen An-

Balla, J.: The Examination of Condensation Type Level Control Equipments Employed for Low Boiling Point Liquids.

Liquefied gases of low boiling point are employed in increasing quantities in the field of scientific research and industrial production. Thus the indication and the control of the level of cryogen liquids is a daily task, under different conditions. The difference in circumstances is determined by the physical and chemical characteristics of the liquids, by evaporation velocity, by the method of connection and the characteristic dimensions, further by special environmental effects (e. g. heat transfer by radiation towards a colder wall; the existence of magnetic fields, etc.). The majority of control tasks can be solved by the simple design, suitably dimensioned condensation type level control equipments. The methods elaborated for the theoretical and experimental examination of the controllers, their results, and some practical applications are described.

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XVII. évfolyam, 1969. 10. szám

Az alacsony forráspontú folyadékoknál alkalmazott kondenzációs folyadékszint-szabályozók vizsgálata

II. rész

BALLAJÁNOS KFKI, Szilárdtestfizikai Laboratórium

D.: 532:536.423:532.2-50

A szintérzékelő (kapilláriscső) hőtani viselkedését leíró egyenletekkel számolt hőmérsékletértékek mért értékekkel való összehasonlítása céljából elvégeztük az 1. ábrán bemutatott I. és II. kivitelű szabályozók kísérleti vizsgálatát. A mérőberendezés vázlatos felépítése a 7. ábrán látható.

A 108 mm belső átmórőjű üveg Dewar-edényt (1) hungarocel fedéllel (2) hőszigetehlük. Az edény középpontjában függőlegesen elmozdítható a manovákuummérővel (3) összekötött Ø 3×0,5 mm méretű réz kapilláriscső (4). A kapilláriscsőre forrasztott 5 db kicsiny átmórójű Cu-Konstantán termopár (Tr...Tp) kivezetésére Ø 5×0,2 mm méretű rozsdamentes acélcső (5) szolgál, amelyet 2 db textilbakelit kengyellel (6) a kapilláriscsőhöz erősítettüink. A folyékony nitrogén (Nzg) párolgási sebességét a fürdőbe helyezett fűtőellenállás teljesítményének (Q_R) szabályozásával változtattuk. A kiáranló gáz (N26) mennyiségét (V m³/h) gázórával (7) mértük, és gondoskodtunk a hőszigetelő lap (2) átvezetéseinek tömítéséről. A folyákók feletti vízszintes és függőleges hőmérsékletprofilokat a derékszögben meghajlított vőkony rozsdamentes acélcső (8) végére helyezett Cu-konstantán termopárral (Tyr) határoztuk neg. Mindegyik termopárnál ellenőriztük, hogy a jelzett hőmérséklet valóban a mérési pont hőmérsékletee. A termopárok réz huzalja A-pontból közvetlenül, a konstantán huzal pedig az olvadó jégben kiképzett referencia pontból az előbbivel azonos réz huzallal csatlakozott az F 116/2 típusú fényelemes galvanométerhez. A referencia pontokban kiképzett termopárokat elektromosan elszigeteltűk egymástó.

A manovákuummérőn olvastuk le a munkaközeg nyomását (p_k) . Egy stopperóra felhasználásával mértük a munkaközeg állapotváltozásainak időtartamát (t). Az elpárolgott folyadék mennyiségének megállapításához a kiáramló gáz normáltórfogatának ismerete szükséges. Ezért mértük az atmoszférikus nyomást (p_B) , a gáz túlnyomását (p_l) és hőmérsékletét (T).

Függőleges és vízszintes hőmérsékleti profilok.

A mérést különböző párolgási sebességeknél végeztük el. A folyadék felszíne és a hőszigetelő fedél (2) közötti távolságot állandó értéken tartottuk: $L_g=350$ mm. A függőleges hőmérsékleti profilra vonatkozó adatokat a 8. ábra tartalmazza. Az ábra alapján az alábbiakat lehet megállapítani:

1. A gőztér hőmérséklete a folyadék felszíne felett a párolgási sebességtől függő távolságon ($x = L'_a$) belül azonos a folyadék hőmérsékletével. Nagyobb párolgási sebességnél nagyobb az azonos hőmérsékletű gőzréteg vastagsága. Fentiekből következik, hogy a kapilláriscsövön lefelé haladó kondukciós hőáram zömét egy adott párolgási sebesség felett a hideg gőz abszorbeálja. Ez a körülmény a megismert egyszerű kondenzációs szintérzékelőket működésképtelenné teheti.

2. A hőszigetelő fedél alsó síkján mért hőmérséklet (T_m) a párolgási sebesség növelésével csökken, de a Dewar-edény alapveszteségénél (A jelű profil) is kisebb 0 °C-nál.

3. A hőmérsékletprofilok nem lineárisak, az eltérés növekszik a párolgási sebesség fokozásával.

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XVII. évfolyam, 1969. 11. szám 516

A 8. ábra fontosabb számszerű értékeit az 1. táblázatban foglaljuk össze.

A vízszintes hőmérsékleti profilokat a folyadék felszínétől különböző X távolságokban, a körkeresztmetszet azonos pontjaiban mért hőmérsékletek alapján határoztuk meg. Mérésnél a T_{VI} termopárt előbb a kívánt x magasságig emeltük, majd megvártuk a hőegyensúly beállását. Utána a tartócsövet (8) a gőzoszlop közepétől a fal felé, majd ismét visszaforgattuk. A fix pontokban azonos időközökben végeztük a leolvasásokat, és kiszámítottuk a két mérés átlagát.



7. ábra. A mérőberendezés vázlata

1 — üveg Dewar-edény; 2 — hőszigelelő fedől; 3 — manovákuummérő, 3 100 mm, 1,5%; 4 — kapilláriseső; 5 — a termopárok rozadamentes acél kivezető esőve; 6 — textilbakelit merevitő; 7 — gázóra; 8 — rozsadamentes acél tartósaő a hómérsékletprofil mérésére

A— a réz huzal csatlakozása a galvanométerhez; B— a konstantán huzal elvezetése a 0 °C hőmérsékletű referencia ponthoz; H— a fűtőfeszültség csatlakozáse; Ngg— fölyékony nitrogén; Ngg— nitrogén gáz; $T_I\ldots T_I p$ -réz-konstantán termopárok



8. ábra. Függőleges hőmérsékletprofilok a folyadék feletti gőztérben

Tapasztalataink szerint a vízszintes hőmérsékletprofil minden x távolságban majdnem teljesen egyenletes. A teljes hőmérsékletkülönbség egy-egy keresztmetszetben 0,05...1,5 °K között változott. 80 °K és 130 °K függőleges hőmérsékletek között pl. a teljes különbség 0,5 °K érték alatt marad. A hőszigetelő lap alsó felületénél mértük a legnagyobb eltérést, 1,5 °K-ot. A vízszintes hőmérsékleti profilok azt bizonyítják, hogy a vizsgált párolgási sebességeknél a vízszintes konvekciós áramok az emelkedő gőzoszlop minden keresztmetszetében egyensúlyi állapotokat hoznak létre.

A hõm. profil jele	Párolgási sebesség (cm ³ folyadék/h)	L _g (mm)	<i>Т</i> _т (°К)
A	60	4,0 '	255
В	70	7,5	251
С	100	17,5	247
D	150	34	241

1. táblázat A függőleges hőmérsékletprofilok fontosabb jellemzői

Megjegyezzük, hogy a függőleges és vízszintes hőmérsékleti profilok vizsgálatánál a tudományos kutatás területén előforduló geometriai méreteket és párolgási sebességeket vettük figyelembe. Az ipari berendezésekben vagy a nagy folýadéktárolókban szokásos méreteknél és párolgási sebességeknél a bemutatott módszert változtatás nélkül lehet alkalmazni.

A hőmérsékleteloszlásra továbbá a szabályozók működését jellemző nyomás és időértékekre vonatkozó mérési eredményeinket — a számolással kapott értékekkel összehasonlítva — a következő fejezet tartalmazza.

Az 1. ábra II-es kiviteli alakjának modellezését A. szerinti kapilláriscsővel a 7. ábrán mutattuk be. Ismertetjük a bemutatott megoldásra és a kriosztáttechnikában közepesnek tekinthető 70 cm³/h párolgási veszteségre vonatkozó számítási és mérési eredményeinket.

a) Hőmérsékleteloszlás

Adatok: $L_{g}=0.35 \text{ m}, D=3\cdot10^{-3} \text{ m}, L_{f}=1,5...$... $15D=4,5...45\cdot10^{-3} \text{ m}, F=3,93\cdot10^{-6} \text{ m}^{2};$ $T_{m}=251$ °K (I. a. 8. ábra *B* jelű görbéjét), $T_{s}=77,36$ °K, $T_{m}-T_{s}=173,64$ °K; $\alpha_{f}=1000 \text{ kcal/m}^{2}$ °K, $\alpha_{g}=10 \text{ kcal/m}^{3}$ °K, $\lambda=400 \text{ kcal/m}^{6}$ °K,

$$a_{f} = \frac{\alpha_{f} D \pi}{\lambda F} = 5,92 \cdot 10^{3} [\text{m}^{-2}],$$

$$a_{g} = \frac{\alpha_{g} D \pi}{\lambda F} = 59,2 [\text{m}^{-2}];$$

$$\sqrt{a_{f}} = 76,9 [\text{m}^{-1}], \quad \sqrt{\alpha_{g}} = 7,69 [\text{m}^{-1}];$$

$$\frac{\alpha_{f}}{\lambda} = 2,5 \sqrt{\frac{\alpha_{g}}{\alpha_{f}}} = 0,1.$$

1. Elsőként az (5) egyenlettel L_f különböző értékeinél kiszámoljuk a folyadékbamerülő csőszakasz alsó végén fellépő $\Theta_{x=0}$ [°K] hőmérsékletkülönbséget és a cső T_0 [°K] hőmérsékletét.

1.1. $L_f = 15D = 4.5 \cdot 10^{-2} \text{ m}: \Theta_{x=0} = 0.35 \text{ °K}, T_0 =$ =77,71 °K. 1.2. $L_f = 10D = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}: \Theta_{x=0} = 1.137 \text{ °K}, T_n =$

1.2. $L_f = 10D = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$: $\Theta_{x=0} = 1,137$ °K, $T_0 = -78,497$ °K.

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XVII. évfolyam, 1969. 11. szám



 ábra. A kapilláriscső folyadékbamerülő részének hőmérsékleteloszlása (1.1 és 1.4)



 ábra. A kapilláriscső folyadékbamerülő részének hőmérsékleteloszlása (1.2 és 1.3)



2. A kapilláriscső folyadékbamerülő végén fellépő hőmérsékletkülönbség ismeretében a (3) egyenlettel kiszámoljuk a folyadékbamerülő szakasz hőmérsékleteloszlását. A függvénygrafikonokat a 9. és 10. ábrán mutatjuk be. Megjegyezzük, hogy a 9. ábra 1.4 jelű görbéjénél a vízszintes tengelyen 10-es és a függőleges tengelyen 0,5-ös, a 10. ábra 1.3 görbéjénél pedig az x-tengelyen 2-es skálaszorzót alkalmaztunk. A hőmérsékleteloszlási görbéjénél a vároly folyékony nitrogén esetére számoltuk: $p_{sI} = p_0 = 760$ tor, $T_{sI} = = 77,36$ °K.

A számolt eredmények és a méréssel nyert adatok összehasonlítását a 2. *táblázat* könnyíti meg.

A betöltött oxigén munkaközeg-gáz tórfogata $v_M = 12,75$ cm³ műszertérfogat és $p = p'_2 = 3,35$ ata töltési nyomás mellett V = 37,8 Ncm³, tömege 53,9 · 10⁻⁶ kg. Töltés előtt a műszer belső terét 1 · 10⁻⁵ tor nyomásig vákuumoztuk, majd oxigénnel többször átöblítettük. A munkaközeg minősége: hegesztési célokra előállított technikai tisztaságú oxigén.

Hogy kicsiny merülési mélységnél is alkalmunk legyen a munkaközeg $T_s{=}T_v$ hőmérsékleti értékeinek megkeresésére, a (4) egyenlettel 1.3 és 1.4 esetekre meghatároztuk a kapilláriscső folyadék feletti szakaszának hőmérsékleteloszlását. A függvéngrafikonokat a 11. ábra szemlélteti. A (4) egyenletben szereplő $T_1{-}{-}T_s$ [°K] értékeket a 9. és 10. ábra megfelelő görbéiből nyertük a folyadék felszínét jelöllő helykoordinátáknál. A 11. ábrán a folyadék feletti szakasz adott helykoordinátáinál a kapilláriscső hőmérsékletének mért értékeit is feltüntettük.

A 11. ábrából kitűnik, hogy a (4) egyenlet levezetésénél felvett peremfeltételek alapján az x=0 és



 ábra. A kapilláriscső folyadék feletti szakaszának hőmérsékleteloszlása (1.3 és 1.4)

		12.63		Munk	aközeg téi	fogat		Foly	adék		
Jel	Merülési mélység L_f (m)	arülési élység (m) b <i>s</i> 112 b <i>s</i> 112	gózfázis (11) V'' (Nem ³)	kond. gáz (12) V'' $(N \text{cm}^3)$	folyadék $(13) V_f$ (mm^3)	folyadék $(16), (17)$ $V_f (mm^3)$	folyadék $V_{f} = V_{f_{5}}$ $V_{f_{6}}(mm^{3})$	hányad x	oszlop- magas- ság h (mm)	Megjegyzés	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	
1.1	4,5 • 10- 2	0,473	5,34	32,46	40,70	40,80	0,10	0,86	13	Tv = 83,5 K°, Xv = = 41 mm	
1.2	3 · 10- 2	0,579	6,53	31,27	39,2	39,35	0,15	0,827	12,5	Tv = 85,5 K°, Xv = = 28 mm	
1.3	1,5 · 10- 2	1,00	11,30	26,50	33,20	31,40	+ 1,80	0,702	10,6	Tv = 90,19 K°, Xv = = 23 mm	
1.4	4,5 · 10- 3	1,30	14,70	23,10	28,95	30,50	+ 1,55	0,612	9,7	$ \begin{array}{c} \mathrm{Tv} = 92,5 \ \mathrm{K}^{\circ}, \ \mathrm{Xv} = \\ = 3,4 \ \mathrm{mm} \end{array} $	
1.5	. 0	1,55	17,50	20,30	25,45	27,80	2,35	0,537	8,8	$ \begin{array}{l} X = L_q = 0. \ A \ hull amzó \\ folyadék a \ kapillá-riscső végét kb. 1,5 \\ mm \ hosszan \ nedve-sítette. \ Tv = 94 \ ^{\circ}K \end{array} $	
1.6	0	3,20	36,1	(1,7)	(2,13)			(0,045)	(0,68)	$\begin{array}{l} X=L_g=1,10^{-3}m.\\ Nincs nedvesítés.\\ A fázisváltozás határa. Tv=102K^{\circ} \end{array}$	
1		1.000	1111111	1.000		1.1.1.1.1					

A szabályozó működési jellemzői

 $x = L_g$ helykoordinátáknál fennálló hőmérsékletkülönbségek ismeretében a kapilláriscső folyadék feletti részének lineáris hőmérsékleteloszlását grafikus úton igen egyszerűen meghatározhatjuk.

Mint már említettük, a fázisváltozások és az állandó térfogat melletti p-T állapotváltozások gyors lefolyása és időbeli egybeesése miatt nincs lehetőség a telítési nyomás és a telítési hőmérséklet tényleges értékeinek pontos meghatározására. A számolást az a körülmény is nehezíti, hogy a $v_{\scriptscriptstyle M}$ térfogat környezeti hőmérséklete a határoló felületek mentén különböző. A műszer térfogatának mintegy 90%-át kitevő felső részeknél $T_2\!=\!T_k,$ a mindenkori szobahőmérséklet. La szakaszon a kapilláriscső környezeti hőmérsékletét a gőztér — párolgási sebességtől függő --- vertikális hőmérsékletprofilja határozzák meg. Az érzékelő környezeti hőmérsékletét a már ismert hatások jelentős mértékben befolyásolják. Ezért p'_{sII2} a mért értéke alapján vet
t $T_{\rm v}$ vonatkozási hőmérséklet a tényleges egyensúlyi hőmérséklettől eltérő, fiktív értéket reprezentál: $T_{v} = T_{sII2}$.

A vonatkozási hőmérséklet különböző értékeit és a hozzátartozó x_p helykoordinátákat a 2. táblázat 10. rovatában találjuk. A vonatkozási hőmérsékletek z helykoordinátái az 1.1. . 1.4 hőmérsékletek zz helykoordinátái az 1.1. . 1.4 hőmérsékletek zz bélykom megkeresve azt tapasztaljuk, hogy a fiktiv egyentűlyi hőmérsékletek az 1.4 eset kivételével a kondenzált munkaközeg felszíne feletti csőszakasz hőmérsékletét i jelőlik: $x_p > A$. Az 1.3 profilnál a vonatkozási hőmérsékletek za tasbályozott folyadék felszíne feletti csőszakasz némérsékletét a szabályozott folyadék felszíne feletti csőszakasz neg a ma helykoordinátánál találjuk. A 2. táblázat 6. rovatában levő folyadéktérfogatok számolásánal a (17) jegyenletbe a fiktív egyensűlyi hőmérséklet értékeitvel határoztuk meg a (17) összefüggéssel.

Az eddig elmondottakból és a hőmérsékleteloszlási görbékből következik, hogy a jelenségek tényleges lefolyása L_f és L_g adott tartományában eltér a 3. ábrán vázolt menettől. A cseppfolyós oxigén munkaközeg hőmérséklete a hőegyensúly beállása után nagyobb a szabályozott felszínű folvékony nitrogén hőmérsékleténél: $T_{sIIE} > T_{sI}$.

b) Nyomásértékek

A 2. táblázat 2. rovatában levő abszolút nyomásokat a merülési mélységgel összevetve megállapítható, hogy a biztonságos működéshez szükséges nyomáskülönbségek az 1. ábra I-es kiviteli alakja szerinti egyszerű szabályozónál csak 1.2 és 1.6 között alakulnak ki. Az egyszerű szintérzékelők használatával tehát a szabályozott jellemző értékének elméleti ingadozása 31 mm. A tényleges ingadozás az elméletinél nagyobb értékű. A kontaktométer megfelelő beállításával és megfelelő beavatkozó szerv (pl. elektromágneses működtetésű folyadékszelep) alkalmazásával (1. ábra II-es kiviteli alak) a szabályozás 1.4 és 1.6, illetve 1.5 és 1.6 között is elvégezhető. Ebben az esetben a szabályozási rés elméleti értéke 5.5, illetve 1 mm.

c) A szabályozó reagálási ideje

Az érzékelő lehűlési periódusában a szabályozó reagálási idején azt at[s] időtartamot értjük, amely alatt a 2. táblázat 2-es rovatában levő abszolút nyomások kialakulásához szükséges hőmérséklet-csökkenés létrejön. Méréseinknél a kapilláriscső alsó végét a folyékony nitrogén felszíne felett x=1 milliméter távolságban tartottuk, és a felület ned-

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XVII. évfolyam, 1969. 11. szám

		A szintérzékelő lehűlésénél							
Jel	Merülési mélység	időá	llandók : 7	' (s)	r	idő mért			
	L_{f} (m)	számolt			számolt				gedésnél
		(6)	(8)	(9)	(6)	(8)	(9)		t(s)
	1	2	3	_ 4	5	6	7	8	9
1.1	4,5 · 10- 2	0,783	1,57	11,47	2,55	5,12	37,3	39,2	60
1.2	3 • 10 - 2	1,175	2,365	16,8	3,16	6,57	46,7	49	52
1.3	1,5 · 10 ⁻²	2,37	4,63	31,9	4,16	8,12	56	58	41
1.4	4,5 • 10 - 3	7,83	20,20	17	4,57	11,8	10	27	32

Időállandó és reagálási idő

vesítése nélkül megvártuk a hőegyensúly beállását. Utána az érzékelőt hirtelen az előírt mélységig a folyadékba merítettük, és mértük a $p_{s/12}^{s}$ nyomás elérésének időtartamát. Tapasztalataink szerint a reagálási idő nagyobb részét az érzékelő és a munkaközeg előhűtése tette ki. A kondenzálódás minden merülési mélységnél néhány másodperc alatt megtörtént.

A reagálási idők és az időállandók számolásakor a mérésnél beállított helyzeteknél jellemző adatokat vettük figyelembe. A reagalasi időt a (7) egyenletből fejezsuk ngyelembe. A reaguns hot a († egyenecoo rejector sel sel állapítottuk meg: $\Theta_0 = 26$ °K. A kezdeti hőmérséklet-különbségnek megfelelő érzékelő-hőmérséklet jelentette a hőegyensúly beállását, és a mérések indításáának lehea hogyensíny bednásal, és a meresek murtasának tené-tőségét. A hőegyensúly bedlikskor a munkaközeg abszolút nyomása 3,2 ata volt. A lehőlés és a kondenzálódás befeje-zósét képező Θ hőmérsékletkülönbség értékét a 9. és 10. Zeset kelező előnöresseketkülönöség érteket a 3. és tö ábra megfelelő függvénygrafikonjából nyertük a vonat-kozó h [mm] folyadékoszlop magasság felét jelölő hely-koordinátánál. A különböző formulákkal meghatározott időállandókat a 3. táblázat 2, 3 és 4 rovata tartalmazza. G_{c}^{\prime} értékét a (15) összefüggéssel számoltuk, amelybe a 2. táblázat 6-os rovatából vett folyadék-térfogatból meghatározott G_{c} folyadékmennyiséget he-lyettesítettük. Az időállandó (9) képletében szereplők lyettesitettuk. Az idoaliando (J) kepieteben szerepiok hőátbocsátási tényezőt a (JO) egyenlettel szimoltuk, amelyben a felületarányok változását is figyelembe vettük. A különböző idóállandókkal nyert rengálási idők értékeit a 3. táblázat 5. 6 és 7 rovatában találjuk. Számolásnál az \oslash 3×0,5 mm keresztmetszetű kapilláris eső alsó $L_c = 45$ mm hosszú szakaszát tekintettük hő érzékelőnek. A táblázat 7. rovata a mért reagálási időket tartalmazza

A reagálási idők számolt és mért értékeinek össze-hasonlításúból kitűnik, hogy az időállandó tényleges nagyságát a (9) egyenlettel számolt érték közelíti meg legjobban, Az 1.4 esetben mutatkozó tetemes eltérés a cseppfolyós nitrogén közeli szintjén lejátszódó jelencsepptolyos nitrogen közeli szintjen lejatszodó jelen-ségeknek tulajdonítható, amelyek az érzékelő és a kör-nyezet közötti hőátvitelt nagymértékben befolyásolják. A számolásnil felhasznált adatok: $G_{e}=1,68$ g c=0,055 cal/gr; $F_{e}=4,24^{-4}$ m² (teljes); $F_{e}=2,82 \cdot 10^{-4}$ m² (teljes); $\delta=5,00 \cdot 10^{-4}$ m; $\alpha_{f}=1000$ kcal/m³h, K° = 2,78 \cdot 10^{-4} kcal/m³s K°; $\alpha_{e}=1500$ kcal/m³h K°; $\lambda=400$ kcal/mh K°; $\theta_{e}=26$ K°; $\bar{r}=51$ cal/g. A 3. táblázat 9-es rovatában az érzékelő felmelegedés sénét métr reagólási jdőket taklink. Mérésénél az érzé-

sénél mért reagálási időket találjuk. Mérésénél az érzésenet mer tegalasi nöklet takajuka heriota a folya-dék felszíne főlé emeltűk úgy, hogy a kapilláriscső alsó vége minden esetben x=5 mm távolságban volt a cseppfolyós nitrogén felületétől. A reagálási időn azt az időt értjük, amely alatt a munkaközeg nyomása a vonatkozó $p_{s/I/2}$ [ata] értékről 3,2 ata értékre változott.

Fentiek alapján megállapíthatjuk, hogy a szabályozó reagálási idejét alapvetően a munkaközeg fúzisválto-zásainál fellépő átalakulási hő nagysága és a hőátvitel körülményei szabják meg.

Az érzékelő felmelegedését jellemző időállandók értékeinek számolását nem végeztük el. A hőmérleg (18) és a felmelegedési sebesség (20) egyenletével kapcsolatban azonban az alábbi megjegyzéseket tesszük:

3. tablazat

1. A felmelegedés sebességét \dot{Q}_{v} és \dot{Q}_{g} hőáramok, az érzékelő tömege és az egységnyi hőmérsékletváltozáskor elpárolgó fajlagos kondenzátum-mennyiség alapvetően befolvásolják.

2. Q_p nagysága szempontjából adott geometriai méretek mellett az ag hőátadási tényező értéke mérvadó. A folvékony nitrogén bizonyos párolgási sebességénél α_q és T_k adott értékei mellett ugyanis a Q, hőáram a szabályozó működtetéséhez már nem elegendő.

3. Nagyobb párolgási sebességeknél Qa hőáram is nagyobb, ez tovább csökkenti a felmelegedés sebességét.

4. A gyors felmelegedés érdekében G_e és G_e értékeit a hőátadás és a működtetési nyomás biztosításához szükséges szinten kell tartani.

A továbbiakban közöljük az 1. ábra I-es kiviteli alakja B. szerinti hőérzékelővel készített modelljének vizsgálatánál nyert néhány mérési eredményünket.

A szabályozó jellemzői: d=3×1 mm, a réz kapilláriscső mérete: $G_e=2,67$ g, $L_e=4,5\cdot10^{-3}$ m, $F_e=6,35\cdot10^{-4}$ m², $F_e=5,65\cdot10^{-4}$ m², $\delta=2,5\cdot10^{-4}$ méter, λ =400 kcal/mh K° az érzékelő adatai; $L_g=0,25$ m, párolgási sebesség a 8. ábra "B" hőmérsékletprofilja szerint a beépítés fontosabb jellemzői.

Mérésnél az érzékelőt a folyadékszint feletti x=5 mm magasságból nagy sebességgel adott L_f értékig a folyékony nitrogében merítettük, és megmértük a membráncsővel működtetett tűszelep nyitásáig eltelt időt. Utána a szintérzékelőt ismét x=5 mm magasságig emeltük, közben mértük a tűszelep zárásáig eltelt időt.

Eredményeinket az alábbiakban állítottuk össze:

Merülési mélység L _f (mm)	Reagálási idő lehű- léskor t (s)	Reagálási idő felmele- gedéskor t (s)
45	3	12
22,5	3	10
15		00

 $L_f = 15$ mm-nél a szabályozó már nem működik, mert a munkaközeg abszolút nyomása azonos vagy

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XVII. évfolyam, 1969. 11. szám 520



12. ábra. Folyékony nitrogén automatikus szintszabályozása a héliumkriosztátban 1 – héliumkriosztátt 2 – csepfolyós nitrogén szálltó edény, V = 25 l; 3 – hungarocel szigetelésű fém töltöcső; 4 – paragunitónló; 5 – szedeteregis nélkül működő egyszerű kétállásu szabályosó

70-12

nagyobb az atmoszférikus nyomásnál. Ez a tapasztalat egyébként a 2. táblázat 1.3 rovatában található mérési eredménynek is megfelel.

ALKALMAZÁSI PÉLDÁK

A 12. ábrán a B szerinti hőérzékelővel készített egyszerű modellt mutatjuk be, amely az (1) héliumkriosztát folyékony nitrogén tartályának kívánt töltési állapotát biztosítja. A (2) folyékony nitrogén szállítóedényt (3) hőszigetelt fém csővel összekötöttük a kriosztát nitrogén tartályával. A szállítócdény párologtató csonkja (4) gumitömlővel csatlakozik az (5) szabályozóhoz. A cseppfolyós nitrogén szintjének csökkenése következtében a szabályozóban levő munkaközeg részleges vagy teljes elpárolgásakor zár a tűszelep, és ezzel megszűnik a szállítóedényben keletkező nitrogén gáz kiáramlása. A szállítóedényben uralkodó nyomás a hőszigetelő vákuum jóságától, a folyadék mennyiségétől stb. függő idő alatt (5...15 perc) eléri azt az értéket (kb. 0,15 att), amely a folyadék átnyomásához szükséges. Amikor az érzékelő merülési mélysége nagyobb, mint 15 mm, a munkaközeg p211s (ata) nyomása ellenében az atmoszférikus nyomás nyitja a szelepet. A szelepen keresztül a szállítóedény túlnyomása kiegyenlítődik, majd megszűnik a cseppfolyós nitrogén utántöltése. Ugyanezt az elrendezést alkalmazzuk a folyékony hélium tárolóedények nitrogén tartályának automatikus szinttartására.

A közölt elméleti és mérési eredményekből kiindulva a kriogén folyadékok (cseppfolyós levegő,

O2, N2, H2, Ne, He) szintjének automatikus szabályozására alkalmas műszercsaládot dolgoztunk ki. A műszercsalád megfelelő tagjának kiválasztásával a gyakorlatban előforduló feladatok nagy része (szakaszos vagy folyamatos szabályozással) megoldható. A műszerek között elektromágneses folyadékszelep (7) vezérlésére alkalmas elektromos szintjelző (jelátvivő) is szerepel.

TRODALOM

- Kurven- und Zahlentafeln für die Tieftempera-turtechnik. Linde AG, München, 1955.
 Balla J.: KFKI Közlemények, Vol. 17. No. 5. és 6.

- Batla J.: KFKI Közlemények, Vol. 17. No. 5. és 6. 1969 (Megielenés alatt).
 V. G. Fasztovszkij, J. V. Petrovszkij, A. E. Povinsz-kij: Kriogennaja Tyehnika, Moszkva, 1967.
 R. Plank: Handbuch der Kältetechnik, 2. Band. Berlin (Göttingen) Heidelberg, 1953.
 M. P. Malkov, J. B. Danilov, A. G. Zeldovics, A. B. Fradkov: Szpravocsnyik po Fiziko-Tyehnicsesz-kim Asznovam Glubokovo Ohlazsdényija, Moszkva, 1962. 1963.
- [6] Horváth M.: A vegyipari hidegtechnológia alapjai, Budapest, 1963.
 [7] Az MTA Központi Fizikai Kutató Intézetében ki-dolgozott hidegfizikai berendezések c. katalógus. Budapest, 1969.
- Балла И.: Исследование конденсационных регуляторов уровня для жидкостей с низкой температурой кипения 11.
- Balla, J.: Die Untersuchung der Kondensations-Niveauregler, die bei Flüssigkeiten von niedrigem Siedepunkt verwendet werden. II.
- Balla, J.: The Examination of Condensation Type Level Control Equipments Employed for Low Boiling Point Liquids. II.

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XVII. évfolyam, 1969. 11. szám

Réteg- és MOS tranzisztorok sugárkárosodása

DEMES. — PELLIONISZ P. — SZLÁVIK F. (Központi Fizikai Kutató Intézet)

DH.:621.382.3:539.1.04

Különböző, intenzív sugárforrások közvetlen közelében elhelyezésre kerülő elektronikus egységeknél használt tranzisztorok sugárkárosodását vizsgáltuk meg. Lefrjuk a sugárkárosodás mechanizmusát, kimutatjuk, hogy atomreaktorok esetén döntő hatása a gyorsneutron sugárzásnak van. A KFKI VVRSz-típusú atomreaktorában kísérletileg vizsgáltuk meg a sugárkárosodás mértékét áz OC 44 K típusú tranzisztor és egy kísérleti típusú MOS FET tranzisztor esetében. Mindkét típusnál a besugárzás hatása legszembetűnőbben a kollektoráram csökkenésében nyilvánult meg, az első típusnál már 10¹³ neutron/cm²-es, míg az utóbbinál csak egy-két nagyságrendídel nagyobb dózisnál. A kísérleti eredmények támpontot adnak arra, hogy a sugárzásra érzőkeny elektronikus elemek elhelyezését és a szükséges sugárvédő falat célszerűon választhassuk ki.

1. Bevezetés

Különböző radioaktív sugárforrások közvetlen közelében gyakran szükség van elektronikus egységek elhelyezésére. Jellegzetes eset a reaktorvezérlés céljára alkalmazott áramüzemű, vagy impulzusüzemű erősítők bemenőfokozat isugárforráshoz közeli elhelyezése számos előnnyel járhat, viszont felveti az erősítőelemek sugárérzékenységének kérdését. A reaktor vezérlésénél alkalmazott egységek sugárérzékenysége nemcsak méréstechnikai, hanem reaktorbiztonsági szempontból is figyelmet érdemel.

Mindenfajta radioaktív sugárzás a besugárzott anyagban kétféle hatással járhat. Az első hatás jellegzetessége, hogy a radioaktív sugárzás csak a sugárzás időtartamára okoz zavart a rendszer működésében. A második hatás a sugárzás által kiváltott maradandó változásokkal jellemezhető, és lényegében az egységet ért sugárzás intenzitásának időbeli integráljával (dózisával) hozható összefüggésbe.

E hatások közül jelen munkánkban a másodikkal foglalkozunk, megvizsgálva és összehasonlítva két tipikus és modern félvezető erősítőelem sugárzás hatására elszenvedett maradandó változásait. A különböző elektronikus egységek sugárterhelhetőségét, ugyanis döntően a félvezetők szabják meg; a többi alkatrészek: vezetők, ellenállások, kondenzátorok stb. sugárkárosodása ezeknél lényegesen csekélyebb [1].

2. A sugárkárosodás mechanizmusa

A tranzisztorok anyaga germánium, vagy szilícium. E két anyag mindegyike lényegében azonos módon károsulhat sugárzás hatására.

Elvileg meg kell különböztetnünk a félvezető belsejében létrejövő ún. térfogati károsodásokat és a felületi átalakulásokat [2]. A besugárzás hatására bekövetkező felületi átalakulások elsősorban a visszáram-jellegű jellemzőket rontják [3], [4]. Ezen átalakulások elméleti alapokon kvantitative nehezen követhetők, ill. jósolhatók; az integrál-dózis függvényében az effektusok nonlineárisan alakulnak ki, és egy telítési értékhez konvergálnak. Mindezen okok miatt sugárkárosodásról szólva a továbbiakban kizárólag a térfogati károsodásokra szorítkoznak megfontolásaink.

A sugárkárosodás általában két különböző mechanizmussal jöhet létre. Az egyik a kristályrács

522

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XVII. évfolyam, 1969. 3. szám

strukturális változásának következménye, a másodiknál a kristályrácsban magreakció hatására idegen fajtájú atomok keletkeznek. A két hatás — bár eredete eltérő — azonos változást hoz létre a félvezető sávszerkezetében. Mind a rácshibák, mind az idegen atomok a kristályrácsban új energianívók keletkezéséhez vezetnek. Az új energianívók megváltoztatják a félvezető anyag elektrofizikai tulajdonságait. A rácsdeformáció hatására létrejövő új nívók mélyen helyezkednek el, aktivációs energiájuk nagy, így az ionizált nívók megváltoztatják a töltéshordozó-koncentrációt, és a töltéshordozók élettartalmát is számottevően befolyásolják: mint rekombinációs centrumok csökkentik a töltéshordozók élettartamát.

A rácshibák létrejöttében két rácshiba fajtát kell megemlíteni. Az egyik rácshiba típus a félvezető anyag atomjainak az eredeti kristályrácshoz képesti hiányát, a másik többletét jelenti. A két rácshiba egyszerre, párban lép fel: a meglökött, pl. szilícium mag eredeti helyén üres rácspont (vakancia), új helyén pedig atomtöbblet (intersticiális atom) keletkezik (1. ábra). Ezt a rácshiba-párt Frenkel-féle rácshibának nevezzük. Az üres rácspont esetében a stabil elektronkötésekhez képest elektronhiány mutatkozik, ez általában akceptor tulajdonságokhoz vezet, míg a többletatom donor tulajdonságokat mutat. Kísérleti vizsgálatok szerint a tiszta szilíciumban a többletatom - atomhiány két nívó megjelenésével jár. Mindkét nívó a donorsávban jelenik meg, az egyik 0,1 a másik 0,38 eV-tal a vezetési sáv alatt. Feltételezés szerint a kisebb energiájú donornívó az atomtöbbletnek, a nagyobb energiájú (mélyebben



fekvő) pedig az atomhiánynak felel meg. Az utóbbi nívó erőteljesen befolyásolja a töltéshordozók élettartamát, míg az előbbi a vezetőképességre hat elsődlegesen. Nagy számú rácshiba a töltéshordozók mozgékonyságát is csökkenti.

A töltéskoncentráció-változás okozta fajlagos ellenállásváltozás a kiinduló kristály szennyezéskoncentrációjának függvénye. Ha néhány ohmem és néhány ezer ohmem közötti, egy-fajta szennyezést tartalmazó kristályt gyorsneutronokkal sugárzunk be, akkor a mély nívók a Fermi-szintet a tiltott sáv közepe felé tolják el, ennek következtében a szabad töltéshordozó koncentráció, s ennek következtében a szabad töltéshordozó koncentráció, s ennek megfelelően a vezetőképesség osökken. A vezetőképesség-változás jelentősen függ a kristályban található oxigén szennyeződéstől is.

A szilícium egykristályok neutronokkal történő besugárzásának hatására az ellenállás viszont csökken, ha kevéssé szennyezett, közel saját vezetésű kristályból indulunk ki. Ennek magyarázata az, hogy az eredetileg körülbelül a tiltott sáv közepén levő Fermi-nívót a keletkezett nívók valamelyik (a vezetési vagy a vegyérték) sáv felé eltoliák.

Å keletkezett rácshibák szobahőmérsékleten általában elég stabilak, a visszaalakulás hosszú idő (néhány hónap) alatt sem haladja meg a 10– 20%-ot. A visszaalakulás az atomhiány-atomtöbblet pár kiegyenlítődésének következménye.

3. Tranzisztorok sugárkárosodása atomreaktorban

A reaktorban elhelyezett erősítő elemeket gamma és neutronsugárzás érheti. A következőkben mindkettő hatásával foglalkozunk részletesen, mivel rácsdeformációt minden olyan sugárzásfajtával előidézhetünk, mely akkora energiát tud átadni a félvezető anyag atomjainak, hogy azok helyükről maradandóan elmozdulhatnak. Szilícium esetén az atomok kötési energiája a rácsban mindössze 5 eV, de a rácspontból történő kimozdításkor a szomszédos atomok is elmozdulnak kissé helyükről, így nagyobb, mintegy 15–30 eV-os energia kell egy Frenkel rácshiba létrehozásához.

A gamma-sugárzás által átadott maximális energia kicsi; 250 keV alatti energiájú gammakvantumok egyáltalán nem tudnak rácshibát létrehozni. A kis átadott energia és a kis kölcsönhatási hatáskeresztmetszet azt eredményezik, hogy a rácshiba keltési valószínűség igen kicsi. Így pl. ha 1 MeV-es gamma-sugárzás ér egy 1 mm vastag szilícium lapot, akkor a rácshiba-keltési valószínűség 10^{-3} nagyságrendű.

A gamma-sugárzáshoz viszonyítva az azonos energiájí neutronok sokkal több energiát tudnak átadni a kristályrácsnak, így lényegesen nagyobb számú rácshibát is keltenek. A neutronenergiának átlagosan mintegy 7%-át veszik át a szilícium atommagok, így a rácshibát okozó neutronok energiája meg kell haladja a 200 eV-ot; ha az energia ennél nagyobb, a keltett rácshibák száma közelítőleg arányos a neutronenergiával. Ha a neutronok energiája a 10 keV-ot meghaladja, akkor azok energiájukat elsősorban jonizációval adják át a kristályrácsnak. Ebből következőleg az átadott energia 100 keV-os neutronenergia felett csaknem független lesz a neutronok energiájától, de nemcsak az átadott energia nem függ a neutronok energiájától, hanem a meglökés valószínűsége sem, mert a gyorsneutronok tartományában a rugalmas szórás hatáskeresztmetszete csaknem független a neutronenergiától. Az összes hatásokat figyelembevéve a szilícium magokkal kölcsönhatásba lépő gyorsneutronok átlagosan 150-250 rácshiba-párt hoznak létre. Ez a hatás - a kölcsönhatások bekövetkezése valószínűségének beszámításával — 2 nagyságrenddel nagyobb a gyorsneutronoknál, mint az azonos intenzitású (fluxusú) és energiájú gammasugaraknál.

A teljesség kedvéért megemlítjük, hogy a 200 eV alatti energiájú neutronok is képesek változást létrehozni a szilícium kristályrácsban. Ez a változás annak következménye, hogy a 4%-os gyakoriságú Si³⁰ izotóp kis energiájú neutronokkal (n,gamma) magreakcióba lép, s a keletkezett Si³¹ izotóp bétabomlással stabil P³¹ izotóppá alakul át. A hatás két irányú: egyrészt a Si³¹ bomláskor kelekező 1,5 MeV-os maximális energiájú bétarészecskék rácshibákat váltanak ki, másrészt a keletkezett foszfor donorként viselkedik. Tekintettel a magreakció kis hatáskeresztmetszetére reaktorban fellépő sugárzási térben — a termikus neutronok hatása elhanyagolható a gyorsneutronok által kiváltott hatáshoz képest.

Fentieket összegezve megállapítható, hogy a gyorsneutronok hatása mellett mind a termikus neutronok, mind a gamma-sugárzás hatása elhahanyagolható, így a sugárkárosodás mérésénél elegendő a gyorsneutron-dózis regisztrálása.

4. Mérési eredmények

A Központi Fizikai Kutató Intézet VVR-Sz típusú atomreaktorában két különböző típusú félvezetőelem (OC 44K pnp germániumtranzisztor és p csatornás, növekményes MOS tranzisztor, kísérleti típus) sugárérzékenységének tájékozódó jellegű vizsgálatát végeztük el.

A tranzisztorok besugárzását a reaktor aktív zónájában, az aktivációs analitikai célra használt csőposta segítségével, szakaszosan végeztük, olymódon, hogy a besugárzandó tranzisztort polietilén kapszulába helyezve, meghatározott időre a zónába küldtük, majd az 1. táblázat szerinti villamos paraméterek mérése után újabb besugárzás következett stb. Tekintettel a besugárzott tranzisztorok nem elhanyagolható radioaktivitására, a mérések lefolytatása nagy körültekintést és a sugárvédelmi szempontok figyelembevételét igényelte. A méréseket 2 MW reaktorteljesítménynél végeztük, az 1 MeV feletti gyorsneutronintenzitást küszöbdetektorral mértük. Ennek alapján azt találtuk, hogy a besugárzás helyén a neutronfluxus 3.1012 n/cm2 sec.

Az 1. táblázat szerinti paraméterek méréseit mindkét típusból 5-5 tranzisztoron végeztük el. Tekintettel arra, hogy egy-egy típus összes példányai lényegében azonos viselkedést mutattak,

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XVII. évfolyam, 1969. 3. szám

	. A mérések során alkalmazott i	munkaponiok 1	1. táblázat	
Típus	Mért adat	Mérési feltételek	Ábra száma	
MOS	I_a : anódáram az MOS nyitott állapotában	U_{ab} (anód-katód fesz.) = -10 V U_{gb} (kapu-katód fesz.) =10 V	2.	
MOS	U_{gk} : kapuelektróda — katód feszülség az MOS kb. zárt állapotában	U_{ak} (anód-katód fesz.) = -10 V I_a (anódáram) = 100 μ A	3.	
OC 44 K	Ie: kollektoráram	U_{CE} (kollektor-emitter fesz.) = -10 V I_B (bázisáram) = 40 μ A	V 4	
OC 44 K	Uog: kollektor—emitter feszültség a tranzisztor kb. nyitottállapotában	I_{σ} (kollektoráram) = 10 mA I_{B} (bázisáram) = 200 μ A	5.	
OC 44 K	ICEo: kollektor-maradékáram, nyitott báziskör esetén	U_{CE} (kollektor-emitter fesz.) = -10 V	6.	

a 2-6. ábrákon átlagértékeket tüntetünk fel. (A mért paraméterértékeket a kiindulási értékre normáltuk.)

Az ábrákat összehasonlítva látható, hogy míg az OC 44K rétegtranzisztorok lényegében 10¹³ n/cm² dózis után szenvednek maradandó változást, villamos paramétereikben, a MOS tranzisztoroknál ez a határ egy-két nagyságrenddel feljebb tolódik. Mind a réteg-, mind a MOS tranzisztorokra elsődlegesen jellemző az adott munkaponti beállítás mellett a besugárzás függvényében csökkenő kollektoráram. A besugárzási ciklusok során a tranzisztorok max. 60 C^o-ra melegedtek fel. Ilyen hőmérséklet irodalmi adatok szerint [3], még nem befolyásolja számottevően az adott integráldózis mellett létreiövő károsodás mértékét.

Mérési eredményeink értékelésénél figyelembe kell venni, hogy a besugárzás alatt a transzisztorban áram nem folyt (töltéshordozó injektálás nem történt). Növekvő áramértékek esetén egyébként a sugárkárosodás viszonylagos csökkenése várható, mivel a keletkezett rácshibák egy része,



MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XVII. évfolyam, 1969. 3. szám 524







az elektromos tér hatására, propagációs úton kiküszöbölődik.

Az MOS tranzisztorokon az eredeti méréseket kb. 4 hónap után megismételtük. Mindkét mért paraméterben kb. 10–20% regenerálódást tapasztaltunk.

5. Ertékelés

A félvezető eszközök tulajdonságait nagy mértékben a bennük levő igen kismennyiségű szennyezés szabályozza; a nukleáris besugárzás-okozta belső diszlokációk hatása e szennyezésekéhez hasonló; mindezek miatt a félvezető eszközökre a sugárzás erőteljes hatással van.

Biztonsági célból ellenőrző méréseket végeztünk olyan jellegű tranzisztorokra, amelyekből felépített áramköröknek erős sugárforrás közelében való elhelyezése a hazai gyakorlatban is előfordul, ill. előrelátható.

A VVRSZ reaktorban végzett besugárzások alapján nyert mérési eredmények kvalitatíve igazolták az irodalmi adatokat [1], [2], [3], [4], és kiindulási alapul szolgálnak további előerősítő méretezési, ill. telepítési problémák megoldásához. További mérés-sorozatok alapján előreláthatólag kidolgozhatók olyan módszerek, amelyek révén tranzisztor-besugárzások segítségével az eddigieknél pontosabb integrál-dózis mérések végezhetők.

A mérések eredményeként a fentiekben közölt átlag-adatok a besugárzott tranziztorok kis száma miatt csak tájékoztató értékűek. A mérésekkel kapcsolatos sugárvédelmi problémák azonban indokolják e kompromisszumot. Az a károsodási processzus, amely makroszkópikusan elsősorban az áramerősítési tényező csökkenéseként jelentkezik, az így nyert görbék segítségével is jól követhető.

Köszönet

A szerzők köszönettel tartoznak dr. Tarnay Kálmánnak értékes tanácsaiért és az MOS tranzisztorok rendelkezésre bocsátásáért, Quillner Pálnak az aktivációs analitikai apparátus használatának lehetővé tételéért, továbbá Simonits Andrásnak, Késmárky Károlynak és Kiss Tibornak a kísérletek eredményes lebonyolításában való közreműködésükért.

IRODALOM

- M. N. Robinson, S. G. Kimble, D. M. Walker: Low Flux Nuclear Radiation Effects on Electrical and Electronic Components (BMI-LF-3) - NAA-SR-9634 (December 1964).
- [2] D. J. Niethaus, F. Larin: How Radiation Environment Affects Elektronic Design Approaches, Nucleonics Vol. 22, N°5. (May, 1964).
- [3] F. Larin, D. I. Nichaus: A Generalized Approach to Transistor Damage by Radiation, Nucleonics Vol. 22, N^o 9, (September 1964).
- [4] W. A. Wagner & al. The Effect of Space Environment on Materials, Nucleonics, Vol. 22. N^o 8. (August 1964).

Деме: Радиационная стойкость плоскостных транзисторов и транзисторов типа MOS FET

Исследовалась радиационная стойкость транзисторов, применяемых в электронных устройствах вблизи интенсивных источников излучения. Описывается упрощенная теория радиационного воздействия и показывается, что в случае ядерных реакторов, решающую роль играют быстрые нейтроны. Проводились опыты в реакторе типа ВВР-С Центрального Института Физираднационной Исследований относительно ческих стойкости транзисторов типа ОС 44 К и опытных поле-вых транзисторов типа MOS FET. Воздействие радиации наиболее явно показалось в уменьшении тока коллектора, у первого типа уже при полном интеграль-ном потоке 10¹³ нейтронов/см³, а у второго только при интегральных потоках на один-два порядка выше. Результаты опыта дают возможность целесообразно выбрать место расположения и толщину защитных стен для электронных устройств, имеющих определенную радиационную стойкость.

MÉRÉS ÉS AUTOMATIKA. XVII. évfolyam, 1969. 3. szám

Deme, S.-Pellionisz, P.-Szlánik, F.: Strahlenbeschädlgungen der Flächen- und MOS FET-Transistoren.

Es wird über die Strahlenbeschädigung n von Transistoren berichtet, die als Teile elektronischer Messeinrichtungen in unmittelbarer Nähe starker Strahlungsquellen untergebracht werden. Nach Beschreibung des Strahleinwirkungsmechanismus wird es gezeigt, dass bei Kernreaktoren die Strahlung von schnellen Neutronen eine entscheidende Wirkung hat. Die in einem WWRS Reaktor an OC 44 K und MOS FET Transistoren durchgeführten Experimente zeigen, dass bei beiden Typen die Strahleinwirkung am auffallendsten aus der Verminderung des Kollektorstromes ersichtlich wird. Bei OC 44 K entsteht diese Verminderung schon bei einer Schnellneutronendosis von $10^{12}n/cm^{1}$, bei MOS FET entsteht es bei einer Dosis um 1—2 Grössenordnungen höher. Die oxperimentellen Ergebnisse sind nützlich sowohl bei einer zweckmässigen Wahl der Stelle, wo die Messeinrichtung mit strahlungsempfindlichen Elementen untergebracht werden muss, als auch bei der Wahl des Abschirmungswandes.

Deme, S. --Pellionisz, P. --Szlávik, F.: Radiation Damage of Junction and MOS FET Type Transistors.

Investigations of radiation induced damage of such transistors are reported which find application in electronic equipments explosed to nuclear sources of high intensity. The mechanism of the effect of radiation is described and it is shown that in the case of nuclear reactors the effect of fast neutrons is of critical importance. In the experiments on OC 44 K and MOS FET transistors irradiated in the core of a VVRS-reactor the radiation effect was manifested in both types most markedly by the decrease in collector corrent, appreciable in the former already at a fast neutron dose of 1013n/cm², while in the latter at doses higher by 1-2 orders of magnitude. The experimental data may be helpful to determine the optimum location of an electronic equipment containing radiation sensitive elements and the appropriate choice of the nuclear shielding.



Felelős kiadó: Pál Lénárd Felelős szerkesztő: Menyhárd Nóra Technikai szerkesztő: Nagy Imréné Készült a KFKI Sokszorositójában F.v.: Gyenes Imre Munkaszám: 5340