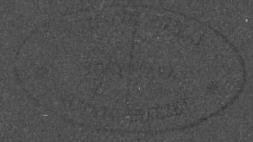


Vol. 15. No. 3. 1967

1967 JUN - 9

OLVASOTERMI FELDÁNY



КФИ

KÖZLEMÉNYEK

СООБЩЕНИЯ ЦЕНТРАЛЬНОГО ИНСТИТУТА ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

REPORTS OF THE CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS

Szerkeszti: Ádám András
Главные редактор: А.Адам
Editor: A. Ádám

MTA KÖZPONTI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZET KÖNYVTÁR- ÉS KIADÓI OSZTÁLYA
БИБЛИОТЕКА И ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ОТДЕЛ
ЦЕНТРАЛЬНОГО ИНСТИТУТА ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЕНГЕРСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES
CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS LIBRARY AND DOCUMENTATION DEPARTMENT
BUDAPEST, 114. POB 49.

Technikai szerkesztő: Nagy Imréné
Megjelent: 1967. jun. 5.

Példányszám: 320
Rotaszám: 3084

A kiadásért felelős: Jánossy Lajos

Megjelenik: kéthavonta
Előfizethető: az MNB 100.015-70 bevételi számlán
Előfizetési díj: egyes szám 5,-Ft, egy évre: 30,-Ft /6 szám/

TARTALOM

1. Reda A.I. Azzam és Szabó Elek: A ruténium/IV/-klorid kémiai tulajdonságairól 125
2. Fodor Miklós, Mink János és Pokó Zoltán: Az UO_3-H_2O rendszer képződésének, termikus bomlásának és szerkezetének vizsgálata II. 133
3. Vértés Péter: Albedo mátrixok numerikus meghatározásának módszere a Peierls-féle integrál egyenlet alapján 165
4. Németh Géza: Bickley-függvények polinomközelítése 183

Резюме

1. О химических свойствах хлористого рутения -/IV/

Реда А.И.Аззам и Э.Сабо

Хлористый рутений -/IV/ был получен путем обработки рутения-тетраоксида соляной кислотой 6 моль/л в течение 43-48 часов. В сухом состоянии или в растворе 6 моль/л соляной кислоты он оставался стабильным более, чем в течение месяца. В водном растворе хлористый рутений полимеризуется в продукт грязнозеленого цвета. Последний растворяется в воде и щелочных растворах, в растворах соляной кислоты деполимеризуется в хлористый рутений -/IV/ при комнатной температуре медленно, при нагревании - быстрее.

2. Исследование получения, термического разложения и структуры системы $UO_2 \cdot nH_2O$ II.

Спектроскопическое исследование получения, термического разложения и структуры $\alpha - UO_3 \cdot 2H_2O$

М.Фодор, Я.Минк и Э.Поко

На основе дериватографических и инфракрасных спектроскопических исследований было установлено, что при гидролизе β и аморфного UO_3 , проводящемся при комнатной температуре, получается соединение $\alpha - UO_3 \cdot 2H_2O$ одинаковых свойства, состава и модификации. Это соединение имеет комплексную структуру; в ней кроме гидроксильных групп имеются молекулы воды, связанные двойным образом; количественные соотношения компонентов, связанных различным образом, показали, что структуру молекулы можно описать трехмерной формулой или ее целым кратным. Один из видов воды связан диффузионными силами и она вероятно располагается между слоями, а другой вид воды - структурная вода с определенной энергией связи, которая может образовывать различные связи водородного моста.

3. Метод расчета альбедных матриц на основе интегрального уравнения Пейерлса П.Вертеш

В этой статье кратко излагаются основные теоремы альбедного метода, и подробно рассматривается метод расчета альбедных матриц с помощью многогруппового интегрального уравнения Пейерлса.

4. Полиномиальные приближения для функций Бикли

Г.Немет

В настоящей работе даются полиномиальные приближения для интегралов

$$K_{i,n}(x) = \int_x^{\infty} K_{i,n-1}(t) dt, \quad K_{i,0}(x) = K_0(x), \quad n = 1, 2, 3.$$

S u m m a r i e s

1. On the Chemistry of Ru/IV/Chloride

Reda A.I. Azzam and E.Szabó

Ru/IV/chloride is prepared by ageing RuO_4 in 6 M HCl for 43-48 hrs. It is stable for more than one month in dry state or in 6 M HCl solutions. However in aqueous solutions it polymerizes to a dirty-green coloured product. The latter is soluble in water and alkaline solutions but in hydrochloric acid solutions it depolymerizes at room temperature slowly and on heating fastly to give back the simple Ru/IV/chloride.

2. Investigation of the Formation, Thermal Decomposition and Structure of the $\text{UO}_3\text{-H}_2\text{O}$ System II.

Spectroscopic Investigation of the Formation, Thermal Decomposition and Structure of $\alpha\text{-UO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

M.Fodor, J.Mink and Z.Pokó

It can be established from the data obtained by derivatography and infrared spectroscopy that the hydrolysis of β -and amorphous UO_3 at room temperature, leads to products of $\alpha\text{-UO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ composition and modification with identical properties. This type of compound is of complex structure containing, in addition to water molecules in two kinds of bonds, hydroxyl groups as well. The relative quantities of the components with different bond strengths show that the molecular structure can be described only by a trimeric formula, or by a formula corresponding to an integral multiple of a trimeric form. One kind of water has diffuse bond strength and is probably water between individual layers, while the other is a structural water of definite bond strength wich may form various hydrogen bridge bonds.

3. A Method for the Calculation of Albedo Matrices by Means of Peierls Integral Equation

P.Vértes

The basic theorems of the albedo method are outlined and a procedure for the numerical calculation of albedo matrices in terms of the multigroup Peierls integral equation is presented with full details.

4. Some Polynomial Approximations to the Bickley Functions

G.Németh

Polynomial approximations are given to the integrals /Bickley functions/

$$K_{i_n}(x) = \int_x^\infty K_{i_{n-1}}(t) dt, \quad K_{i_0}(x) = K_0(x), \quad n = 1, 2, 3.$$

A RUTÉNIUM (IV) - KLORID KÉMIAI TULAJDONSÁGAI RÓL

Irta: Reda A.I. Azzam^{*}/ és Szabó Elek

Összefoglalás

A ruténium-tetroxidot 43-48 órán keresztül 6 mól/1 sósavval kezelve ruténium/IV/-kloridot állítottunk elő. Száraz állapotban, vagy 6 mól/1 sósavas oldatban több mint egy hónapig stabil maradt. Vizes oldatban piszkoszöld terméké polimerizálódik. Ez utóbbi vízben és alkálikus oldatokban oldódik, sósavas oldatokban viszont ruténium/IV/-kloriddá depolimerizálódik, szobahőmérsékleten lassan, hevítve gyorsabban.

Bevezetés

Korábban észrevettük, hogy a nitrozil-ruténium megoszlásaránya legalább kétszázszorosan csökkent, ha a nitrozilcsoportot hidroxilcsoport helyettesítette. Ezt a ruténium oxidációs állapotának tulajdonítottuk, amely a nitrozó és hidroxoszarmazékokban rendre két- ill. négyértékű volt [1]. Lyon és Scargill [2] nitrozilruténium-komplexek ruténium/IV/ származékokká való oxidálódását tanulmányozták, hogy csökkentsék a hasadási terméként előálló ruténium extrahálhatóságát. Részeredményeket el is értek, de szisztematikus tanulmányok szükségesek az alapoldat előállítására szolgáló standard módszer kidolgozására. Ha a ruténiumot desztillációval tovább tisztítjuk, akkor a ruténium-tetroxid savas oldatokban való redukálásán alapuló módszer ajánlatos. Jelen esetben azonban ez olyan vegyületcsoportok keletkezésére vezethet, amelyekben az egymagu komplexektől a négymaguig valamennyi származék előfordulhat. Így a jelen munka célja az, hogy kiterjessze az egymagu ruténium/IV/-klorid kémiai tulajdonságaival kapcsolatos ismereteket. Ez a vegyület ugyanis komoly érdeklődésre tarthat számot a kiégett fűtőelemek feldolgozására szolgáló eljárásokban.

x/

EAK Atomenergia Intézet, Magkémiai Főosztály, Kairó.

A kísérlet leírása

A ruténium-trikloridot a svájci Fluka A.G. Chemische Fabrik, míg a kloridformájú ^{106}Ru izotópot a Szovjetunió szállította.

Kloro-ruténium komplexek előállítása

Tömény kénsavban való hevítéssel a ruténium-triklorid ruténium-szulfáttá alakul. Ezt kálium-permanganát oldattal ruténium-tetroxiddá oxidáljuk és desztilláljuk. Az átdestillált tetroxidot 3,6-12 mól/l sósav oldatban abszorbeáltatjuk. Az oldatokban végbement változásokat spektrofotometrikus úton mutattuk ki.

Nitrozil-ruténium-triklorid előállítása

A fenti oldatok egyenlő részeit infravörös lámpa alatt bepároltuk, néhány csepp füstölgő salétromsavval. A maradékot sósavban oldottuk, közel száraz állapotig újra párologtattuk, majd egyenként 3,6-12 mól/l sósavban oldva állítottuk elő a vizsgálandó alapoldatokat.

Spektrofotometriás vizsgálatok

1 cm széles kvarccellájú Unicam SP 700 spektrofotométert használtunk. A méréseket hasonlóan készített vakpróbákkal szemben végeztük.

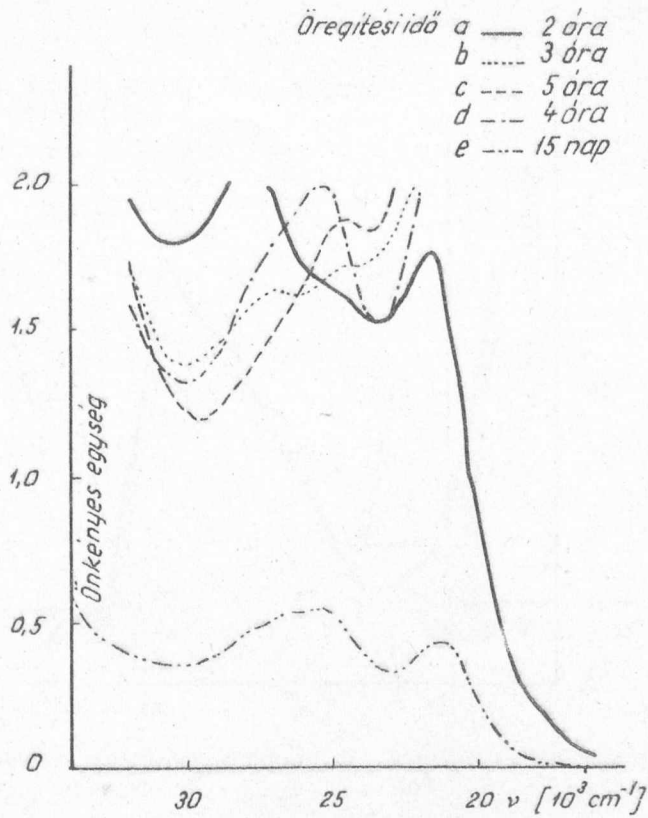
Elektroforézis

"Labor MIM" - OE-201 típusu, magyar gyártmányu, nagy feszültségű elektroforetikus berendezést használtunk. Egy előzőleg 0,001 mólos NaCl oldattal nedvesített, 50 cm Whatman papircsikra, amelynek közepére a jelzett anyag oldatát cseppentettük, 1 órán keresztül 1000 V-os és 50 mA-es egyenáramot adtunk.

Eredmények és diszkusszió

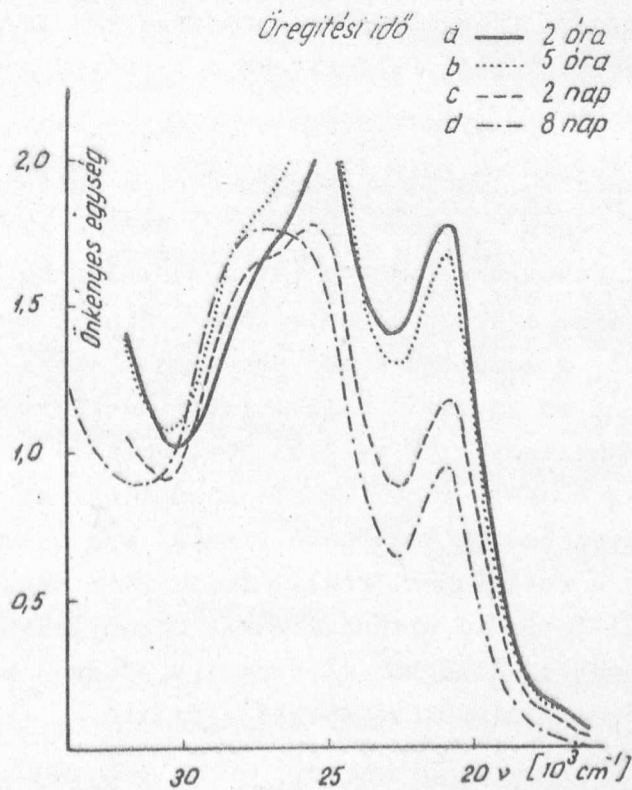
I. Ruténium/IV/-klorid előállítása

A 3,6-12 mól/l sósavban kezelt ruténium-tetroxid abszorpciós spektrumai az 1.3. ábrákon láthatók. A spektrumok bonyolultak, ami feltehetőleg több komplexcsoport keletkezésének következménye. A komplexek hidratációja és klórozottsága eltérő. Érdekes megfigyelés az is, hogy 2 órás kezelés után valamennyi oldat abszorpciós spektruma jelentősen eltér egymástól, hasonlóan a végtermékek spektrumaihoz. Ez arra utal, hogy a ruténium-tetroxid



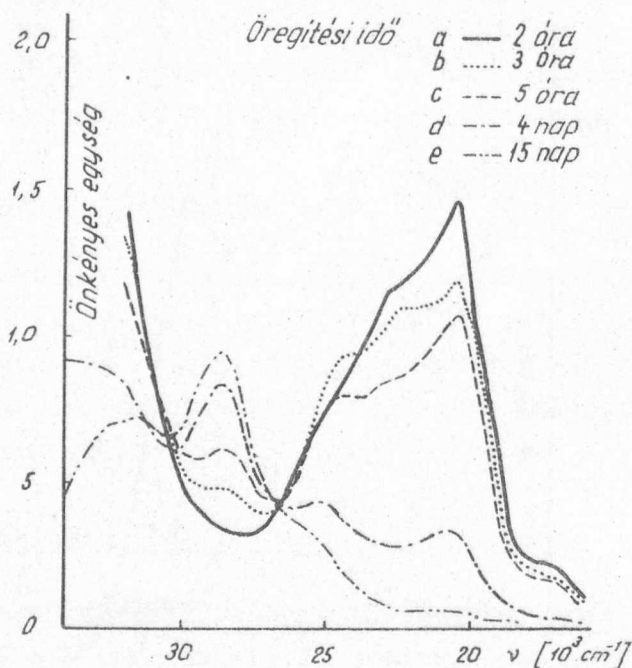
1. ábra

3 mól/1 sósavban öregített ruténium-tetroxid elnyelési szinképe



2. ábra

6 mól/1 sósavban öregített ruténium-tetroxid elnyelési szinképe



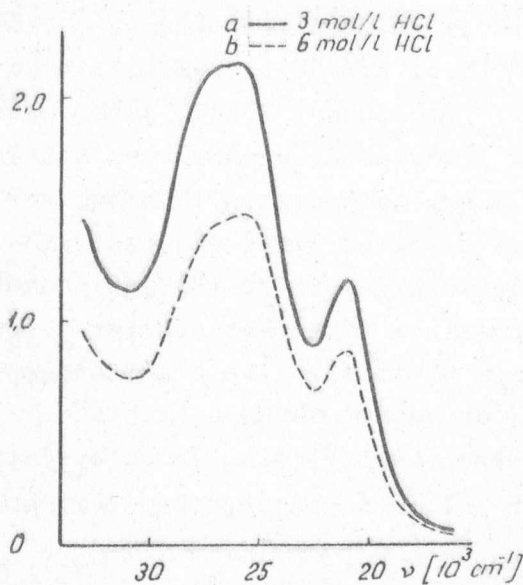
3. ábra

12 mól/1 sósavban öregített ruténium-tetroxid elnyelési szinképe

sósavval történő redukálása meglehetősen gyors reakció, amelynek sebessége a sósavkoncentrációtól függ. További kutatásra van szükség ahhoz, hogy különböző sósavkoncentrációknál felderítsük a tetroxid redukációjának folyamatát.

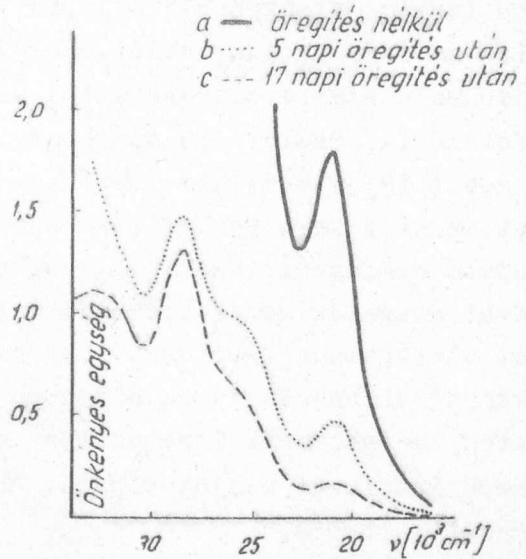
Összehasonlítva ezeket a spektrumokat a /nitrozil-ruténium/-trikloridével /4. és 5. ábra/ látható, hogy a 2. ábra c görbéje és a 4. ábra görbéi kvalitatíve hasonlóak. Érdekes itt gondolni arra, hogyha a ruténium/IV/-ionnál a nitrozószármazékokhoz hasonló, 6-koordinációs oktaéderes konfiguráció áll elő, akkor a komplexnek két páratlan elektron miatt paramágnesesnek kell lennie. Ezt az egyszerű kálium-ruténium-klorid sónál már bizonyították, mágneses momentuma 2,97 és 3,07 közt volt [4]. Ennek alapján a 2. ábra c görbéje és a 4. ábra görbéi közti hasonlóság az elektron szerkezetek közti megfelelő hasonlóságra vezethető vissza. Más szavakkal, a 2. ábra c görbéje lényegében a ruténium-hidroxid-klorid.2viz abszorpciós spektrumát mutatja. A ruténium-tetroxid eltűnésére más bizonyítékaink is vannak, és megállapítottuk, hogy ez átlagban 43 órával a sósavas kezelés után következik be, noha a szín kialakulása sokkal gyorsabb.

Az eredmények azt mutatják, hogy 43-48 óráig tartó 6 mól/1 sósavban történő kezelés után a ruténium-tetroxidból meglehetősen tiszta ruténium-hidroxid-triklorid keletkezik.



4. ábra

3 és 6 mól/l sósavval egyensúlyban levő $\text{RuNOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/2$ elnyelési szinképe



5. ábra

12 mól/l sósavval egyensúlyban levő $\text{RuNOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/2$ elnyelési szinképe

Az 1. ábra e görbéje kvalitatíve hasonlít a ruténium/III/ion mononukleáris klorokomplexére vonatkozó görbéhez [4], míg a 3. ábra e görbéje az 5. ábra c görbéjéhez hasonló, amely többnyire a /pentakloro-nitrozil-ruténium/ polimér /3,5/ jellemző görbéje. Az előbbi hasonlóság a szabad klór sósavbani kis koncentrációjának tulajdonítható. Ez csökkentené a Cl/Cl^- pár potenciálját, és fokozná a ruténium/IV/ion vizes oldatban bekövetkező redukálódását ruténium/IV/ionná. A második eset viszont polinukleáris klorokomplexek kialakulását jelentheti, amire a 26600 cm^{-1} -nél található izobesztikus pont is utalhat /3. ábra/. Az utóbbi pont 30400 cm^{-1} -nél azonban ezeknek a polinukleáris komplexeknek egy másik polinukleáris vegyületcsoportba való átmenetét jelezheti. Valóban, Woodhead és Fletscher [4] ki is mutatták a kétfajta polinukleáris vegyületcsoport létezését. Az utóbbi típus kialakulása ugyilátszik később, valószínűleg ruténium-tetroxid négy napos 12 mól/l sósavban való kezelése után kezdődik.

II. Ruténium/IV/-klorid tulajdonságai

Ruténium-hidroxi-triklorid sötétvöröses, enyhén higroszkópikus, de foszfor-pentoxid jelenlétében hosszú időn át stabil vegyület. Vizben szabadon oldódik és valószínűleg gyors protonátvitellel járó reakció folytán savas-vizes oldatot ad. Nátrium-jodid oldatokban felszabadítja a jódot. Ez a tulajdonsága tette lehetővé, hogy Fine [6] ruténium/III/-klorid oldatokban meghatározza a ruténium/IV/iont.

Ruténium/IV/-klorid vizes oldatokban nappali fényben gyorsan, sötétben lassan, piszkoszöld oldható vegyületté hidratálódik. Jóllehet a hidratálás majdnem minden ruténiumvegyület és a többi átmeneti elem általános tulajdonsága nagy elektronegativitásuk miatt/ ruténiumnál 2,2 /, jelen esetben fotokémiai reakció is szerepet játszhat. A végtermék azonban nem a feltételezett [8] víztartalmu ruténium-dioxid, hanem nagyrésztben többmagu vegyület, amit a következő tények bizonyítanak: az oldat szűrhető, centrifugálással, semlegesítéssel, vagy alkoholnak dehidrálószerként történő hozzáadásával csapadék nem keletkezett. Elektroforézises vizsgálat szerint a vegyület elektromosan semleges. Infravörös lámpa alatt szárítva a szilárd maradékanyag vízben és lugos oldatban oldódik, de sósavoldatban szobahőmérsékleten lassan, melegítve azonban gyorsan depolimerizálódik, és az eredeti egyszerű komplexet kapjuk vissza, ahogyan az jellemző abszorpciós spektrumából megállapítható.

A végtermék könnyű depolimerizálódása arra utal, hogy a polimerizálás legnagyobb részben OH hidkötés útján történik. A vegyület elektromos semlegessége is azt jelzi, hogy a hidratálási reakció polihidroxokomplexet eredményez. Ezeknek a megfigyeléseknek az alapján a vegyület nagyrészt ionos kötésű. Ez magyarázza a jelen munkában a végterméknél megfigyelt jellegtelen abszorpciós spektrumot.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk Bakos Lászlónak a diszkusszióban való részvételéért, dr. Kósa-Somogyi Istvánnak és Vizessy Máriának, hogy lehetővé tették a spektrofotometriás mérések elvégzését.

I r o d a l o m

- [1] Hallaba, E., Reda, A.I. Azzam and Anissa, M.: Z. Anorg. allgem. Chem., 324, /5//6/ 233-240 /1963/
- [2] Lyon, C.E. and Scargill, D.: UK AERE document, A.E.R.E.-R 4537 /1964/
- [3] Reda A.I. Azzam.: Candidate thesis, Hungarian Academy of Sciences /1966/
- [4] Woodhead, J.L. and Fletcher, J.M.: UK AERE document, A.E.R.E.-R 4123 /1962/
- [5] Campbell, W.M.: Jr. and R.M. Wallace, Savannah River Laboratory Report TID-15360 /1962/
- [6] Fine, D.A.: /Thesis/ Lawrence Radiation Laboratory Report UCRL-9059 /1960/

- [7] Pauling, L.: "The nature of the chemical bond" 3rd edition /1960/,
Cornell University Press N.Y.
- [8] Anderson, J.S. and McConell, J.D.M.: J.Inorg, Nucl.Chem.,
371-377 /1955/

Érkezett: 1967. márc. 22.

KFKI Közl. 15.évf. 3. szám, 1967.

AZ UO_3-H_2O RENDSZER KÉPZŐDÉSÉNEK, TERMIKUS BOMLÁSÁNAK ÉS SZERKEZETÉNEK

VIZSGÁLATA II.

$\alpha-UO_3 \cdot 2H_2O$ képződésének, termikus bomlásának és szerkezetének
spektroszkópiai vizsgálata

Irta: Fodor Miklós, Mink János és Pokó Zoltán

Összefoglalás

Derivatográfiai és infravörös spektroszkópiás vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a β - és amorf- UO_3 szobahőmérsékleten történő hidrolízisének azonos tulajdonságú $\alpha-UO_3 \cdot 2H_2O$ összetételű és módosulatu vegyület keletkezik. Ez a vegyület azonban komplex szerkezetű és a kétfajta módon kötött vízmolekulák mellett hidroxilcsoportok is jelen vannak a szerkezetben; a különböző módon kötődő komponensek mennyiségi viszonyai pedig azt mutatták, hogy a molekula szerkezete csak trimer formulával vagy annak egészszámu többszörösével írható le. Az egyik fajta víz diffúz erővel kötött és valószínű a rétegek között elhelyezkedő víz, míg a másik fajta határozott kötésienergiájú szerkezeti víz, mely különböző hidrogénhid kötésekkel alkotható.

A különböző módosulatu urán-trioxidok hidratációját, illetve hidrolízisét már részletesen tanulmányozták [1-5], az UO_3-H_2O rendszerben képződő vegyületek összetétele, szerkezete és tulajdonságai azonban még ma is kevésbé ismeretesek. Az urán-trioxidok szobahőmérsékleten történő hidrolízisének $UO_3 \cdot 2H_2O$ összetételű vegyület keletkezik. Ezt a vegyületet az 1. táblázatban összefoglalt adatok alapján a legkülönbözőbb fizikai-kémiai módszerekkel vizsgálták, a molekula szerkezetére vonatkozóan azonban eltérő eredményeket adnak meg. A szerzők egy része ezt a vegyületet uránsav-mono-hidrátnek [6, 7], vagy uranil-hidroxid-hidrátnek [8, 9] tekinti, míg más szerzők ezeknél bonyolultabb dimér [10, 11], vagy nagyobb molekulák létezését tételezik fel.

Az UO_3-H_2O rendszer tanulmányozásánál azonban figyelembe kell venni, hogy a kiindulási anyagtól és a kísérleti körülményektől függően különböző tulajdonságú UO_3 módosulatok állíthatók elő. Az irodalomban mind ez ideig hat kristályos / α , β , γ , δ , ϵ , és ζ / és egy amorf UO_3 módosulathat keletkezését és tulajdonságait ismertetik [13-15].

1. táblázat

"Urántrioxid-dihidrát" összetétele különböző szerzők szerint

Javasolt formula	Vizsgálati módszer	Szerző
$H_2UO_4 \cdot H_2O$ uránsav- monohidrát	kémiai	Hüttig és Schroeder /6/ Gentile, Taley és Collopy /7/
$UO_2/OH/2 \cdot H_2O$ Uranyl-hidroxid- monohidrát	infravörös spektrosz- kópiái NMR és IV spektrosz- kópiái	Deane /8/ Schwarzman és Glemser /9/
$U_2O_5/OH/2 \cdot 3H_2O$	alacsony hő- mérsékletű NMR vizsgá- lat ^{18}O izotóp- kicserélő- dés	Porte, Gutowsky, Boggs /10/ Lonadier, Boggs /11/
$U_4O_9/OH/6 \cdot 5H_2O$	termogravi- metriás és DTA	Protas /12/

Az UO_3-H_2O rendszerre vonatkozó első szisztematikus vizsgálatokat Vier [1] végezte, és az $UO_3 \cdot 2H_2O$ esetében kristálytanilag két különböző dihidrát fázist mutatott ki. Az $\alpha-UO_3 \cdot 2H_2O$ -t /lapon centrált tetragonális fázis ?/ az amorf UO_3 -nak vízben, szobahőmérsékleten történő hidratációjával állította elő, míg a $\gamma-UO_3$ -ból hasonló körülmények között egy rombos egységnyi cellájú $\beta-UO_3 \cdot 2H_2O$ -ot kapott. A későbbi vizsgálatok során a kétfajta dihidrátot röntgenszinképük alapján nem tudták megkülönböztetni, és csak egy rombos szerkezetű dihidrát fázist mutattak ki [3-5],

[10] . Más kísérleti technikák /infravörös spektroszkópiái, DTA vizsgálatok/ alkalmazása azonban kétféle tulajdonságu dihidrát fázis létezésére utalt [5] .

Az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ természetes ásvány formájának, a schoepitnek kristallográfiai tanulmányozása azt mutatta, hogy az egységnyi cella rombos szimmetriájú [12, 16-19] és a mesterséges uton előállított $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -val izomorf [4, 12, 20] . Debets és Loopstra [20] vizsgálatai szerint az UO_3 -ból előállított $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ egységnyi cellája a schoepithez hasonlóan 32 formulaegységet tartalmaz. Az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ és a schoepit ásványra vonatkozó röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeit a 2. táblázatban foglaltuk össze. A röntgenvizsgálati eredményeknél azonban figyelembe kell venni, hogy az uránatomok szórási energiája messze túlhaladja a könnyű atomokét, és ez a nagy sugárelnyeléssel párosulva, megbizhatatlanná teszi az oxigénatomok helyzetének meghatározását az uránatomok mellett [21] .

Az $\text{UO}_3\text{-H}_2\text{O}$ rendszerben a kétfajta dihidrátot kívül négyféle $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /ill. $\text{UO}_3 \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$ / monohidrát és egy $\text{UO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ módosulatot is kimutattak [1-5, 22-26] . A monohidrát fázisokat többnyire hidrotermális uton, uranilsók vagy urán-trioxidok vízben vagy vízgőzben történő hevítésével állították elő. Már a régebbi vizsgálatok során is feltételezték, hogy ezek a vegyületek nem egyszerű hidrátok [6] . Kémiai vizsgálatok arra az eredményre vezettek, hogy ezek a vegyületek amfoter természetűek, mivel savakkal szemben - például UO_2Cl_2 , $\text{UO}_2/\text{NO}_3/2$ képződése során - mint bázisok, míg lúgokkal szemben alkáli-uranátok, vagy gyenge bázisokkal szemben pl. karbamid-uranátok képződése közben, mint savak viselkednek [2, 7] . Az említett tulajdonságok miatt ezeket a "hidrátokat" célszerűbbnek tartották "uránsavak"-nak, vagy "uranil-hidroxidok"-nak, illetve ezek hidrátjainak tekinteni.

A későbbi infravörös abszorpciós vizsgálatok során ezeknek a vegyületeknek a szinképében uranil és hidroxil csoportokra jellemző sávokat mutattak ki, és csak a dihidrát mutatott a molekuláris vízre jellemző abszorpciós sávot is [8, 9] . Ezek alapján az $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ot $\text{UO}_2/\text{OH}/2$ -nak, és az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ot $\text{UO}_2/\text{OH}/2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -nak tekintették. Christ és Clark is ezen elképzelés alapján magyarázza a schoepit egykristályra vonatkozó röntgenvizsgálati eredményeit. Véleményük szerint az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ szerkezetét az $\text{UO}_2/\text{OH}/2$ végtelen rétegei alkotják, és ezek között helyezkednek el a vízmolekulák.

Az utóbbi időben közölt vizsgálatok az urán-trioxid-dihidrát komplex szerkezetére utalnak. Porte és munkatársainak [10] a " β - $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ "-ra vonatkozó magmágneses rezonancia vizsgálatai azt bizonyították, hogy a monohidrátnek $\text{UO}_2/\text{OH}/2$ szerkezete van. A dihidrát protonmágneses rezonancia abszorpciós szinképének kvantitatív tanulmányozása viszont azt mutatta, hogy

2. táblázat

UO₃·2H₂O és schoepit ásványok egységnyi cellájának adatai

	Billet és de Jong [18]	Protas [12]	Christ és Clark [19]			Debets [20]
	Schoepit	Schoepit UO ₃ ·2H ₂ O	Schoepit I	Schoepit II	Schoepit III	UO ₃ ·2H ₂ O
Cella állandók:						
a	14,40	14,23±0,05	14,33	13,99	14,12	13,977±0,004
b	16,89	16,72±0,05	16,79	16,72	16,83	16,696±0,004
c	14,75	14,62±0,05	14,73	14,73	14,73	14,672±0,004
a:b:c	0,852:1: :0,873			0,851:1: :0,877		
V	3590 Kx ³	3478 Å ³	3544 Å ³	3446 Å ³	3617 Å ³	
Pszedo-hexagonális cella állandók:						Hexagonális szubcella állandói:
a'			a/2=7,16	a/2=7,00	a/2=7,06	4,070±0,002
b'			b/3=4,20	b/3=4,18	b/3=4,21	4,174±0,002
c'			c/2=7,36	c/2=7,36	c/2=7,61	7,336±0,002
'			120°4'	120°9'	120°8'	120°51'+1
V'						107,0±0,1 Å ³
Formula egység		32	32	32	32	32.

a dihidrát szerkezetét az $U_2O_5/OH/2 \cdot 3H_2O$ képlettel lehet kifejezni. Lonardier és Boggs [11] ^{18}O izotóp kicserélődési vizsgálatai is az utóbbi képletet látszanak bizonyítani. Ezekre a fázisokra közölt röntgen adatok azonban annyira eltérnek más szerzők adataitól, hogy a tanulmányozott hidrátokat nem lehet biztosan azonosítani.

Protasnak [12] a különböző módon előállított $UO_3 \cdot 2H_2O$ -ra és a természetes schoepit ásványra vonatkozó röntgendiffrakciós, termogravimetriás és differenciál-termoanalitikai /DTA/ vizsgálatai azt mutatták, hogy azok tulajdonságai megegyeznek. Az egyes termikus bomláslépcsők alapján $U_4O_9/OH/6 \cdot 5H_2O$ összetételű vegyület létezésére következtetett. Wheeler és munkatársai [5] szerint az α - és β -dihidrát röntgenszinképe megegyezik, azonban differenciál-termoanalitikai és infravörös abszorpciós tulajdonságai különböznek. A β $-UO_3 \cdot 2H_2O$ alacsonyabb hőmérsékleten bomlik, mint az α $-UO_3 \cdot 2H_2O$, és attól eltérő DTA görbét és infravörös szinképet mutat.

Az utóbbi vizsgálati eredmények valószínűvé teszik, hogy az $UO_3 \cdot 2H_2O$ összetételű vegyület nem egyszerű $UO_2/OH/2 \cdot H_2O$ uranil-hidroxid-monohidrát, hanem egy összetett polimer vegyület. A vizsgálatok jelenlegi állása szerint azonban még nem lehet pontosan megadni ezeknek a vegyületeknek a tulajdonságait és szerkezetét.

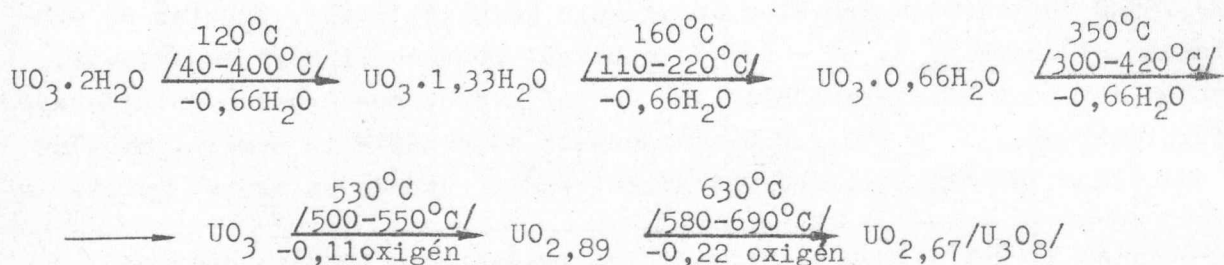
Vizsgálataink célja, hogy az említett rendszerek közötti összefüggéseket megállapítsuk, és a kérdéses vegyületek szerkezetéről az eddigieknél pontosabb képet nyerjünk. Jelen közleményben az amorf és β $-UO_3$ hidrolízise útján előállított α $-UO_3 \cdot 2H_2O$ képződésének, termikus bomlásának és szerkezetének spektroszkópiai vizsgálatával foglalkozunk, míg a γ $-UO_3$ -ból előállítható β $-UO_3 \cdot 2H_2O$ tulajdonságait egy későbbi közleményben ismertetjük.

Vizsgálati módszerek

Az irodalmi adatokból látható, hogy az urán-trioxidok és "hidrátjaik" röntgendiffrakciós módszerrel történő vizsgálata nem ad egyértelmű felvilágosítást a kérdéses vegyületek szerkezetéről, és a különböző fizikai-kémiai módszerekkel történő vizsgálatok is ellentmondó eredményre vezetnek.

Az α $-UO_3 \cdot 2H_2O$ képződésének és termikus bomlásának derivatográfiai vizsgálata [27] során már kimutattuk, hogy a termogravimetriás /TG/ és a differenciál-termoanalitikai /DTA/ vizsgálatok önmagukban még nem adnak teljes képet a bomlás mechanizmusáról, mivel az egyes vízlehasadási

folyamatok átfedik egymást. A differenciál-termogravimetriás /DTG/ görbének a termogravimetriás és differenciál-termonanalitikai görbével történő egyidejű felvétele azonban már lehetővé teszi, hogy az egymást átfedő folyamatokat is értékelni tudjuk, és a kiindulási és hidrolizistermékek derivatográfiai görbéi alapján a különböző módon kötődő komponensek mennyiségi viszonyairól és bomlás mechanizmusáról pontosabb képet nyerjünk. Ezen vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a "dihidrát"-ban a két molekula víz három lépésben, különböző módon, de egyforma arányban távozik el és az egyes bomlásfolyamatok a következő módon jellemezhetők:



A derivatográfiai vizsgálatok alapján azonban még nem tudjuk megállapítani, hogy a különböző módon lehasadó vizek milyen kötésben szerepelnek a molekulában. A derivatográfiai és infravörös módszer egyidejű alkalmazása azonban lehetővé teszi, hogy közelebbi felvilágosítást kapjunk az egyes kötések jellegéről és mennyiségi viszonyairól is. Az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ képződésének és szerkezetének tanulmányozása céljából azt a módszert alkalmaztuk, hogy megvizsgáltuk a kiindulási UO_3 módosulat, valamint különböző mértékig hidrolizált termékeinek termikus bomlását, és az egyes hidrolizistermékek és termikus bomlástermékek infravörös szinképét. Az egyes jellemző termikus bomlásgörbék és abszorpciós sávok változásából következtetni tudunk a hidrolízis folyamán kialakuló, és a termikus bomlás folyamán lehasadó komponensek minőségére és mennyiségi viszonyaira, azaz az egyes kötések jellegére. Ily módon genetikus kapcsolatot teremthetünk a kiindulási oxid és a hidrolízis végtermék szerkezete között is. Az egyes kötéseknek megfelelő abszorpciós sávokat a megfelelő deuterizált minta szinképsávjainak eltolódása alapján is azonosítottuk és a vizsgálatok eredményeit reflexiós szinképvizsgálatokkal is alátámasztottuk.

Előzetes vizsgálataink során arra az eredményre jutottunk, hogy az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ és az ammónium-uranátok szerkezete között szoros összefüggés van és az összefüggések meghatározása céljából mindenképp előtte az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ szerkezetét kell megvizsgálni. Az α - $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ és az ammónium-uranátok termikus megbontása utján amorf, illetve β - UO_3 nyerhető. Az összefüggések megállapítása szempontjából tehát célszerű volt először ezeknek az oxidoknak a hidroli-

zisét és az ezekből előállított α - $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tulajdonságait meghatározni.

Kísérleti rész

Anyagok

A β - és amorf- UO_3 , valamint hidrolizistermékeinek, és az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ termikus bomlástermékeinek előállítása, a minták analízise és azonosítása az előző közleményünkben [27] leirtakkal azonos módon történt.

A nehézviztartalmu mintákat nehézviz gőzterében állítottuk elő. Előző munkánkban már kimutattuk, hogy vizgőzatmoszférában és cseppfolyós vízben, szobahőmérsékleten azonos tulajdonságú hidrolizistermékeket kapunk; nehézviztartalmu termékeket azonban célszerűbbnek adódott nehézviz gőzterében előállítani, mivel a másik esetben a szűrés, mosás és szárítás után a deutérium tartalom jelentősen lecsökken. A deuterizáltság fokát a szinkép alapján és a termikus megbontás útján felszabaduló víz törésmutatójának mérésével határoztuk meg. A deuterizáltság foka általában 90 %-nál jobb volt.

Műszerek

Zeiss gyártmányu, UR-10 típusu, infravörös regisztráló spektrofotométer.

C Φ -2M típusu reflexiós, regisztráló spektrofotométer.

A mérés technikája

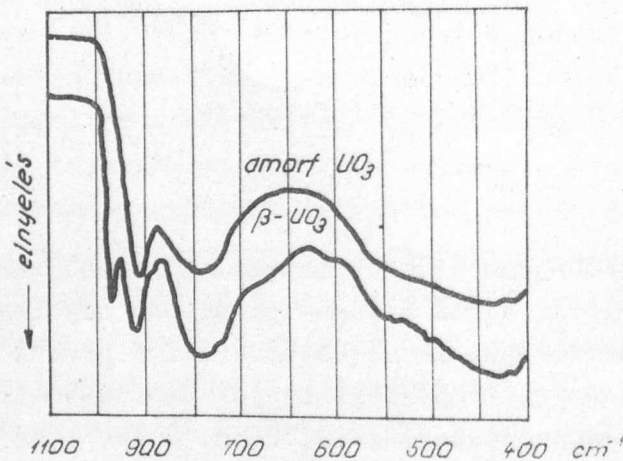
Az infravörös szinképeket a $400\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban, KBr, NaCl és LiF prizmákkal vettük fel. Az egyes anyagok szinképét nujolban, hexaklórbutadiénben, valamint KBr pasztillában is meghatároztuk. A próbák homogenizálását vibrációs malomban végezve, mennyiségileg jól összehasonlítható szinképeket kaptunk. Az emulziók rétegvastagsága $0,02\text{ mm}$, a KBr pasztillaké $0,6\text{--}0,8\text{ mm}$ volt és négyzetcentiméterenként kb. 1 mg anyagmennyiséget tartalmazott. A $10 \times 20\text{ mm}$ méretű pasztillákat vákuumprésszerszámban [28] 20 t/cm^2 nyomással készítettük. A KBr-os pasztilla-technika azonban a szinképsávok jelentős elváltozását idézi elő, ezért az emulziós technika megbízhatóbbnak bizonyult. Néhány minta szinképét a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén is meghatároztuk.

Vizsgálati eredmények

β - UO_3 infravörös szinképe és szerkezete

A különböző módosulatu urán-trioxidok jellegzetes infravörös szinképet mutatnak. Hoekstra és Siegel [13] az urán-trioxidok röntgendiffrakciós vizsgálatával párhuzamosan ezeknek az oxidoknak az infravörös szinképet is meghatározták és megállapították, hogy azok igen jól felhasználhatók az egyes módosulatok azonosítására. A szinképek rezgési sávjainak értelmezését azonban nem kísérelték meg.

A β - UO_3 hidrolizisének tanulmányozása során azt tapasztaltuk, hogy a hidrolizistermékek infravörös szinképsávjai jellegzetes átalakuláson mennek át. A szinképváltozásban megnyilvánuló szerkezeti átalakulásokat azonban csak akkor tudjuk exakt módon követni, ha a kiindulási β - UO_3 szinképsávjait is értelmezni tudjuk. A β - UO_3 infravörös szinképe tanulmányozását viszont nehezíti, hogy erre a módosulatra teljes röntgenszerkezeti meghatározást még nem közöltek. A rendelkezésre álló kísérleti adatok alapján azonban bizonyos következtetéseket vonhatunk le a kötések jellegére és így a sávok megjelenésére vonatkozóan.



1. ábra
 β - és amorf- UO_3 infravörös szinképe

böző kötéstávolságu és kötéserősségü urán-oxigén kötések rezgési frekvenciájának felelnek meg.

A röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján a hatvegyértékü urán vegyületeinek nagy részében uranilcsoportot alkot. Az uránatom körüli oxigén elrendeződés általában két kolineáris és szimmetrikus primér vagy uranilkö-

Az ammónium-uranátból előállított urán-trioxid infravörös szinképe az 1. ábrán látható és megegyezik a Hoekstra és Siegel által a β - UO_3 módosulatra megadott szinképpel. Ezen a szinképen 967 cm^{-1} és 920 cm^{-1} hullámszámnál két éles abszorpciós sáv, majd 789 cm^{-1} -nél maximummal és 751 cm^{-1} -nél inflexióval egy szélesebb összetett sáv, míg 410 cm^{-1} körüli maximummal egy széles, mély abszorpciós sáv található /3. táblázat/.

Mivel az urán-trioxidban csak urán- és oxigénatomok vannak, ezek a rezgési sávok nyilvánvalóan a külön-

3. táblázat

A β - és amorf- UO_3 , valamint a kezdeti hidrolizistermékek infravörös szinképeiben észlelt elnyelési sávok értelmezése

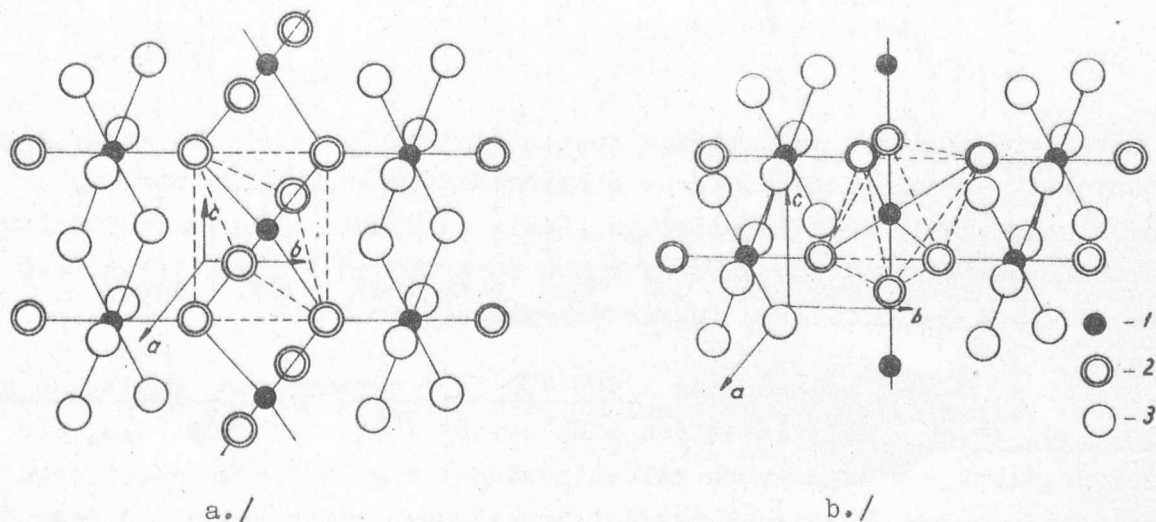
$\text{UO}_3 \cdot 0,66 \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_3 \cdot 0,66 \text{D}_2\text{O}$	$\nu_{\text{OH}} / \nu_{\text{OD}}$	Az elnyelési sávok értelmezése
3420	2516	1,359	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ A rétegek közötti H_2O vegyértékrezgése
1623	1198	1,355	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ A rétegek közötti H_2O deformációs rezgése
$\beta\text{-UO}_3$			
967			} $\nu_{\text{U-O/I/}}$ Különböző U-OI kötések rezgései
920			
789			
751			
607			} $\nu_{\text{U-O/II/}}$ Az ekvatoriális sík U-OII kötések rezgései
542			
505			
428			
412			
Amorf UO_3			
907			} $\nu_{\text{U-O/I/}}$
775			
430			} $\nu_{\text{U-O/II/}}$

tésből és négy-hat olyan másodlagos kötésből áll, melyek az uranilten-gelyre merőleges vagy közel merőleges síkban helyezkednek el. A por rönt-gendiffrakciós adatokból azonban nehéz az urán-oxigén távolságot pontosan meghatározni, mivel az atomok tömegszáma között nagy különbség van, és az oxigénatomok röntgenszórási energiája az uránhoz képest kicsi [29]. Jones [30] vizsgálatait azt mutatták, hogy az uranilsók primér kötéstávolságait az infravörös szinképből - a Badger [31] szabály alkalmazásával - az előb-binél érzékenyebb módon ki lehet számolni, ha az erőállandó kiszámításánál az uranilcsoportot, mint szabad iont tekintjük. Számos uranilsóra vonatko-zó adat [32] azt mutatja, hogy az ily módon meghatározott uranil kötéstá-vo ság $1,70-1,76 \text{ \AA}$ között változik.

Az urán/VI/ oxidok nagy részénél azonban izolált uranilcsoporto-
kat nem találtak és a többi esetben is bizonytalan azok létezése; ezért Jones-nak az uranilvegyületekre vonatkozó munkáját közvetlenül nem lehet alkalmazni az urán-trioxidok erőállandóinak és kötéstávolságainak kiszá-mításához. Az urán/VI/ oxidoknál tapasztalható nagyobb kötéserősségű elsőd-
leges kötések oxigénjei, - melyeket uranil oxigéneknek lehetne tekinteni -
ugyanis több atom között megoszlanak, és így már elvesztik tisztán uranil
jellegüket. Véleményünk szerint ezért nem az az elsődleges kérdés, hogy
ezek az oxidok uranil kötések tartalmaznak-e vagy sem, hanem hogy a kü-
lönböző kötéserősségű és kötéstípusú urán-oxigén kötések milyen más köté-
sek kialakításában vesznek még részt.

A β - UO_3 infravörös szinképében 967 cm^{-1} , 920 cm^{-1} , 789 cm^{-1} és 751 cm^{-1} -nél észlelt négy elnyelési sáv ilyen magas hullámszám tartomány-
ban történő megjelenése igen erős fém-oxigén kötések jelenlétére utal [33].
A sávok multiplicitásából pedig az a következtetés vonható le, hogy a β - UO_3
szerkezetében egymástól eltérő elsődleges U-O/I/ kötések szerepelhetnek. Ke-
véssé valószínű, hogy ezen sávok bármelyike is az uranil-csoport szimmetri-
kus vegyértékrezgésének felelne meg. Ismeretes ugyanis, hogy a "szabad"
szimmetrikus uranilcsoportok U-O/I/ rezgésének gerjesztése nem jár dipolmo-
mentum változással, így az infravörös szinképben való megjelenése tiltott.
Ennek ellenére ez a rezgési sáv - habár kis intenzitással - az uranilvegyü-
letek nagy részénél mégis jelen van, amit a kristályrács-erők hatásának
tulajdonítanak [34]. Jelen esetben azonban a sávok intenzitása túl nagy
ahhoz, hogy ezeket a sávokat a kristályrács-erők hatására megjelenő szim-
metrikus vegyértékrezgéseknek tulajdonítsuk. Valószínűbb az, hogy ezek a
sávok az egymástól eltérő kötéserősségű elsődleges U-O/I/ kötések aszimmet-
rikus vegyértékrezgésének felelnek meg. Hasonló következtetésekre jutott
Hoekstra [35] az urán trioxidokkal valószínű rokon, vízmentes alkálifém-
diuranátok infravörös szinképének tanulmányozása során.

A különböző kötéserősségű U-/I/ kötések jelenlétét azonban nehéz bizonyítani, mivel a β -UO₃ esetében nem áll rendelkezésre teljes szerkezetmeghatározás. Debets [36] előzetes röntgenvizsgálatai alapján azonban bizonyos következtetések vonhatók le az oxigénatomok helyzetére és az urán-oxigén kötések jellegére vonatkozóan is. A pszeudohexagonális rétegekben lévő oxigénatomok helyzetét ugyanis térbeli megfontolások alapján ezekből az adatokból jó közelítéssel meghatározhatjuk. A rétegek között található uránatomok azonban a 2a. és 2 b. ábrán feltüntetett térbeli modell alapján különböző elhelyezkedésűek és így különböző távolságu urán-oxigén kötések ala-



2. ábra

Az atomok elhelyezkedése a β -UO₃ elemi cellájában.
/az a, b, c, tengelyek az elemi cella éleinek irányát
jelölik./

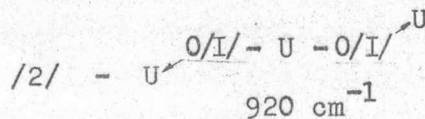
1-U atomok! 2-O/I/ atomok! 3-O/II/ atomok.

kulhatnak ki. Ezek alapján a β -UO₃ szerkezetében négyféle U-O/I/ kötés jelenlétére tudunk következtetni, amivel megmagyarázhatjuk a β -UO₃ infravörös szinképében észlelt négy sáv eredetét. A β -UO₃ szerkezetében kiválasztható hat olyan uránatom, melyben mind a négyféle U-O/I/ kötés szerepel és amelynek sokszorozódásából az egész szerkezet felépíthető. Ezen négyfajta U-O/I/ kötés és a hozzájuk rendelt rezgési sávok a következők:

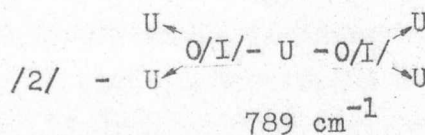
$$1/ \text{"szabad"} \text{ uránil-csoport } /1^x/ -O/I/ - U - O/I/ \\ 967 \text{ cm}^{-1}$$

x/ A zárójelben lévő szám azt jelenti, hogy a kiválasztott hat uránatom közül mennyi alkot ilyen típusu kötést.

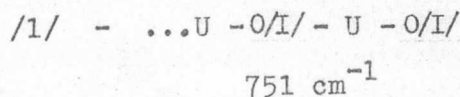
2/ olyan U-O/I/ kötések, melyek még egy - rétegek közötti - uránatommal alkotnak koordinációs kötést



3/ olyan U-O/I/ kötések, melyek még két-két - rétegek közötti - uránatom koordinációs terének kialakításában vesznek részt



4/ a c tengely irányában kialakult rétegek közötti lánc U-O/I/ kötése

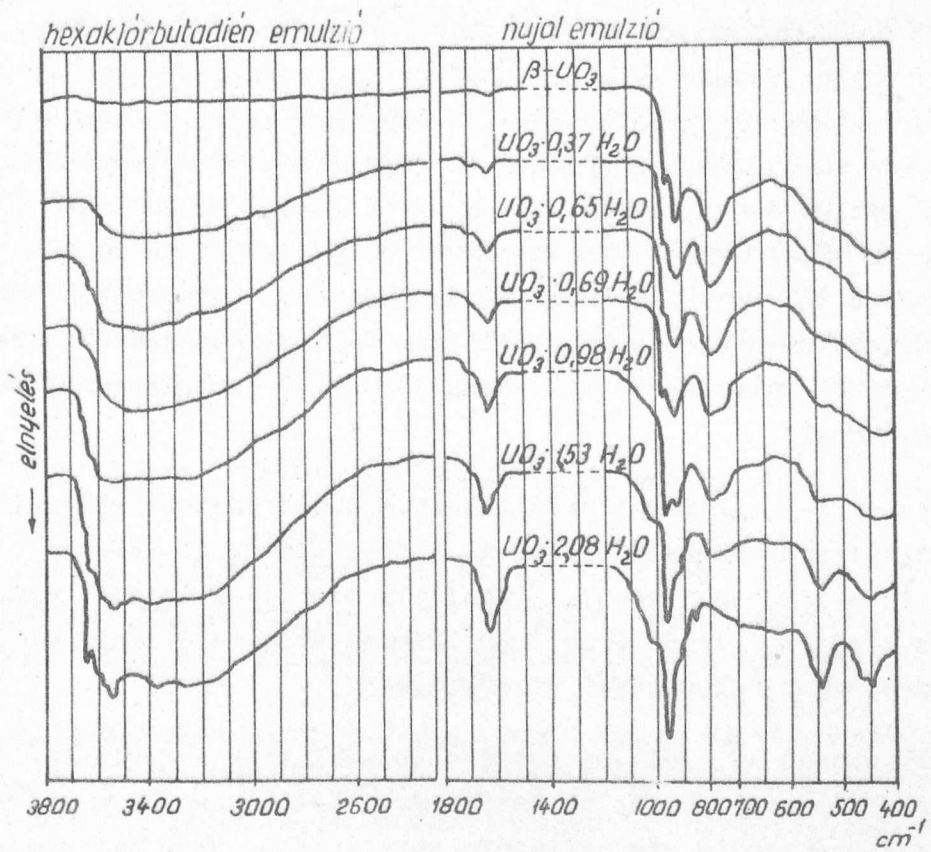


A sávok viszonylagos intenzitása közelítően tükrözi ezeket a mennyiségi viszonyokat. Hasonló megfontolások alapján magyarázzák a fémkomplexek szinképsávjainak megjelenését Barraclough, Lewis és Nyholm [33], akik 900-1400 cm^{-1} tartományban észlelt sávokhoz az M = 0 és a 800 cm^{-1} alatt jelentkező sávokhoz az ... M-O-M-O... lánc vegyértékrezgéseit rendelik.

A β - UO_3 szinképében a 400-700 cm^{-1} tartományban megjelenő széles elnyelési sávot - mely láthatóan több sávból /607, 542, 505, 428, 412 cm^{-1} / összegeződött - a legnagyobb valószínűséggel a gyengébb kötéserősségű másodlagos urán-oxigén kötések vegyértékrezgésének tekinthetjük. A nagy sáv szélesség és az éles maximumok hiánya arra utal, hogy a β - UO_3 szerkezetében az U-O/II/ kötések paraméterei széles intervallumban változnak.

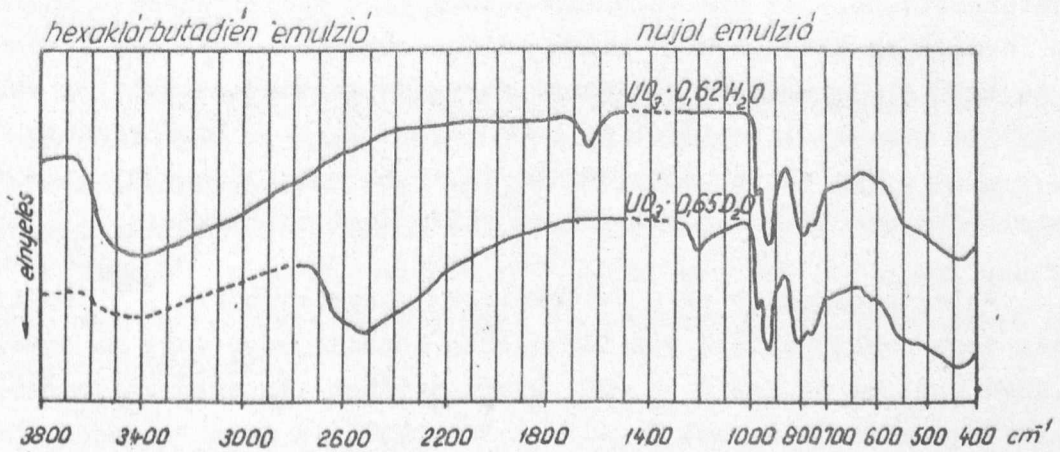
β - UO_3 hidrolizis termékeinek infravörös szinképe

A β - UO_3 különböző víztartalmu hidrolizis termékeinek termikus bomlása jól tükrözi a hidrolízis folyamán bekövetkező szerkezeti átalakulásokat [27]. A termikus vizsgálatok alapján azonban még nem tudjuk eldönteni, hogy a víz milyen módon épül be a β - UO_3 szerkezetébe, és milyen típusú kötések okozzák ezt a termikus tulajdonságokban is megnyilvánuló mélyreható szerkezeti változást. Ezért a termikus vizsgálatokkal egyidőben minden esetben felvettük a különböző víztartalmu minták infravörös szinképét is, melyek a 3. ábrán láthatók.



3. ábra

A β -UO₃ és hidrolizis termékeinek infravörös szinképe



4. ábra

Vízben és nehézvízben hidrolizált β -UO₃ kezdeti hidrolizis termékeinek infravörös szinképe

Az infravörös szinképek változása a hidrolízis első szakaszában

A különböző mértékig hidratált, illetve hidrolizált β - UO_3 termékek szinképe alapján megállapítható, hogy a hidrolízis kezdeti szakaszában - egészen kb. $\text{UO}_3 \cdot 0,66 \text{H}_2\text{O}$ összetételig - csak a molekuláris vízre jellemző deformációs és vegyértékrezgési sávok / $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 1623 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{OH}} = \text{kb. } 3420 \text{ cm}^{-1}$ maximummal/ intenzitása nő, míg a H_2O szinkép többi része - az alacsonyabb 967 cm^{-1} hullámszámu sávot kivéve - lényegében változatlan marad. A molekuláris víznek megfelelő OH vegyértékrezgések azonban elmosódó rezgési sávot mutatnak / $\nu_{\text{OH}} 2400\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$ tartományban, 3420 cm^{-1} körüli maximummal/.

Nehézvíz gőzterében előállított hasonló összetételű minta infravörös szinképe a 4. ábrán látható. Az előbbi mintáknál 1623 cm^{-1} -nél észlelt éles és a 3420 cm^{-1} körüli elnyújtott sáv a deuterizált minták szinképeiben az 1198 cm^{-1} és 2516 cm^{-1} hullámszám értékre tolódik el, ami a sávok értelmezésének helyességét bizonyítja.

Ha ezeket az eredményeket összehasonlítjuk a derivatográfias vizsgálatok eredményeivel, bizonyos felvilágosítást kaphatunk a hidrolízis ezen szakaszában beépülő víz jellegére vonatkozóan. Ez a víz nem valószínű, hogy kristályvíz formájában épül be a szerkezetbe, mivel egyrészt a termikus bomlás folyamán széles hőmérséklet tartományban / $40\text{-}400 \text{ C}^\circ$ között/ távozik el és csak magas hőmérsékleten / 400 C° körül/ távolítható el teljes mértékben, másrészt szinképe elmosódó ν_{OH} tartományt mutat. Kristályvíz esetében mind a termikus bomlás jellege, mind a ν_{OH} rezgési sáv megjelenése határozottabb. Az sem valószínű, hogy ez a víz kifejezett adszorpciós víz formájában kötődik meg, mivel teljes mértékben csak magas hőmérsékleten távozik el, vízmentes acetonnal mosva és szobahőmérsékleten vákuumban szárítva nem távolítható el és beépülése - amint a későbbiekben látni fogjuk - mindig egy adott mennyiségig /kb. $0,66 \text{ mol H}_2\text{O}$ tartalomig/ történik, mielőtt a szerkezetben mélyreható változások történnének.

A legvalószínűbb az a feltételezés, hogy ez a víz a hidrolízis kezdetén vagy zeolitjellegű víz formájában kötődik meg, vagy az egyes rétegek közé épül be és így a β - UO_3 szerkezetében lényeges változást nem okoz. Az ásványtanból ismert fogalom a "zeolit" víz és a "rétegek közötti víz", melyek jellegüket tekintve átmenetet képeznek a "szerkezeti" és a "felületen adszorbeált" víz között. A zeolit-víz beépülése, a kristályrács megbomlása, az anizotrópia és az átlátszóság megváltozása nélkül játszódik le és eltávolítása fajsúlycsökkenéssel jár, ami megkülönbözteti az adszorptív kötött víztől. A réteges szerkezetű kristályokban észlelt rétegek közötti víz eltávolítása a zeolit-vízhez hasonlóan széles hőmérséklet inter-

vallumban, a kristályszerkezet lényeges megváltozása nélkül következik be; a zeolit-vizzel ellentétben és a szerkezeti vízhez hasonlóan azonban faj-súlynövekedéssel jár [37]. Az általunk végzett piknométeres faj-súlyméré-
sek faj-súlynövekedést mutattak, amelyek rétegek közötti víz jelenlétére engednek következtetni. Rétegek közötti víz jelenlétére utal a β - UO_3 fentiekben ismerttetett kristályszerkezete is, mivel a kristályrácsban a vízmolekulák befogadására üres helyek csak a rétegek között vannak. Az ily módon beépült víz a szerkezetet fellazíthatja és lehetőséget teremt további - a szerkezetben mélyreható változásokat előidéző - víz beépülésére.

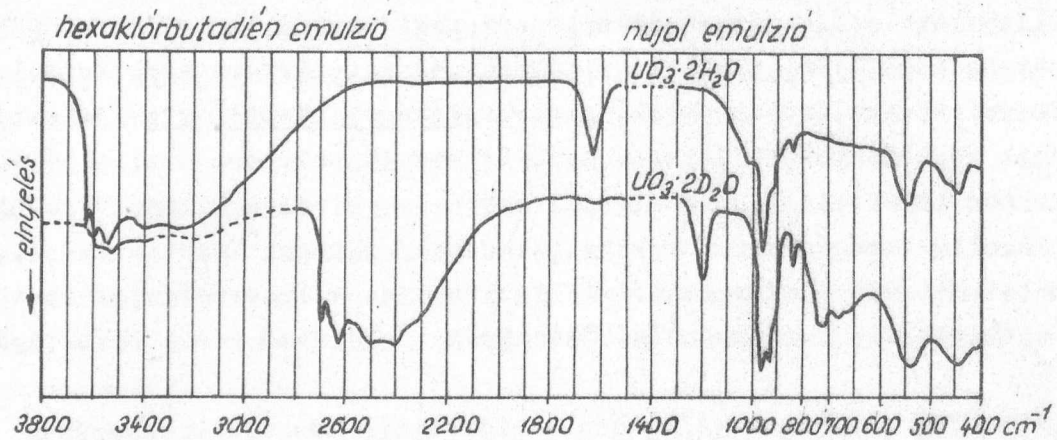
Az infravörös szinképek változása a hidrolízis második szakaszában

A minták víztartalmának további növekedésével - tehát azoknál a mintáknál, melyek egy uránra számítva kb. 0,66 molnál több vizet tartalmaznak - a szinképen már mélyreható változások tapasztalhatók.

A molekuláris víznek megfelelő deformációs és vegyértékrezgési sávok / $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$, ν_{OH} / intenzitása tovább nő, ezen belül azonban új sávok megjelenése, illetve a rezgési sávok sokszorozódása is tapasztalható. A molekuláris víz deformációs rezgésének megfelelő 1626 cm^{-1} sáv két oldalán 1598 és 1641 cm^{-1} -nél két kis inflexió alakul ki. Az elnyújtott ν_{OH} sáv intenzitásának növekedése mellett a tartomány nagyfrekvenciájú részén finom szerkezet kialakulása, / $3540, 3589, 3622 \text{ cm}^{-1}$ -nél intenzívebb; $3483, 3516$ és 3565 cm^{-1} -nél kevésbé intenzív sávok, ill. inflexiók megjelenése/ míg a $3200\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ körüli tartományban - kb. 3364 cm^{-1} -nél egy kis maximummal - a sáv kiszélesedése tapasztalható.

A molekuláris víznek megfelelő sávok intenzitásának növekedésén túl a $800\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ tartományban azonban a hidroxil csoportok deformációs rezgéseinek megfelelő új sávok / σ_{OH} : $878, 914, 1010, 1076$ / is megjelennek, melyek az uránhoz kovalensen kötődő hidroxil csoportok /U-OH/ jelenlétére utalnak. A σ_{OH} -nak megfelelő rezgési sávokat ily módon azonban nehéz meghatározni, mivel ezek a nagy sáv szélességű U-O/I/ rezgések sávjaira szuperponálódnak.

Az $\text{UO}_3 \cdot 0,66 \text{ H}_2\text{O}$ és az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ összetételű minták szinképében megjelenő ν_{OH} , $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ és σ_{OH} sávok értelmezését deuterizált minták vizsgálatával is alátámasztottuk, és így a σ_{OH} sávok jelenléte is egyértelműen meghatározható. A 4. és 5. ábrán a nehézvizet tartalmazó minták szinképei láthatók. Az említett sávok deuterizálás hatására eltolódnak és a



5. ábra

UO₃·2H₂O és UO₃·2D₂O minták infravörös szinképe

ν_{OH} / ν_{OD} , $\sigma_{H_2O} / \sigma_{D_2O}$, $\sigma_{OH} / \sigma_{OD}$ eltolódási viszonyok az 1,34-1,40 értékek között állandók, ami ezen sávok összetartozását és értelmezésének helyességét bizonyítja.

Ezek a jelenségek igen hasonlítanak azokhoz a változásokhoz, amelyek 0,66 mol víz beépülése után a derivatogramok DTG görbéin is tapasztalhatók, ahol az első elhuzódó vízlehasadási görbére szuperponálódva párhuzamosan két újabb vízlehasadási csúcs jelenik meg. Mivel ezek a folyamatok 0,66 mol víz beépülése után párhuzamosan történnek, így módon az egyes folyamatok és az azoknak megfelelő szinképváltozások nem különíthetők el. Az eddigi vizsgálatok alapján is azonban már megállapítható, hogy a hidrolízis második szakaszában a víz egy része molekuláris víz formájában, míg a másik része az uránhoz közvetlenül kötődő hidroxilcsoportok formájában lép be a molekulába. A molekuláris vízre jellemző sávok sokszorozódása és a finomszerkezet kialakulása azonban az előző szakaszban megkötődött víztől eltérő további molekuláris vízbeépülést és hidrogén kötések kialakulását, míg a 800-1100 cm⁻¹ tartományban megjelenő deformációs OH rezgések az UO₃ hidrolízisének tényleges bekövetkezését jelentik.

Az urán-oxigén rezgési sávok megváltozása a hidrolízis folyamán

A víz beépülésével a β -UO₃ urán-oxigén kötéseinek megfelelő rezgési sávok is megváltoznak, ill. új sávok alakulnak ki.

Mindaddig, amíg a minták víztartalma az UO₃·0,66 H₂O összetételt nem haladja meg, a 700-1200 cm⁻¹ tartományban megjelenő sávok közül csak a

967 cm^{-1} -es sáv intenzitásának csökkenése tapasztalható, míg a szinkép többi U-O/I/ rezgési sávjai változatlanok maradnak. A 967 cm^{-1} -es sáv intenzitásának csökkenése a hidrolízis első szakaszában a rétegek közé beépülő víz megkötődésére vezethető vissza, mely ennek a sávnak megfelelő uraniljelle-gű kötést deformálhatja.

A hidrolízis második szakaszában az urán-oxigén rezgési sávok megjelenésében azonban már jelentős változások tapasztalhatók, melyek a szerkezet mélyreható megváltozására utalnak. A 967 cm^{-1} -nél lévő sáv intenzitása újra nőni kezd és végül az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ szinképében kissé eltolódva 960 cm^{-1} -nél egy igen éles sávban jelentkezik. A 920 cm^{-1} -es sáv változást a 960 cm^{-1} -es sáv kiszélesedése miatt nehéz megfigyelni, azonban úgy tűnik, hogy ez a rezgési sáv a hidrolízis folyamán megmarad és az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ szinképében is - bár egy kissé eltolódva, 914 cm^{-1} -nél - megtalálható. Ennek a sávnak az intenzitása azonban erősen függ a mintakészítéstől, különösen KBr-os pasztillában történő felvétele esetében. A β - UO_3 másik két U-O/I/rezgési sávja /789 és 751 cm^{-1} -nél/ fokozatosan eltűnik, ami a hozzájuk rendelt kötések megszűnésével magyarázható. Ennek alapján az ...U-O/I/-, U-O/I/...lánc felszakadása és a hármas koordinációju primer oxigének koordinatív kötéseinek megszűnése feltételezhető.

A fenti vizsgálatok alapján a β - UO_3 szinképének bonyolult U-O/I/ asszimmetrikus vegyértékrezgéseknek megfelelő sávrendszere helyett a dihidrát szerkezetében egy homogénebb és határozottabb - uraniljellegű szerkezet-re utaló - intenzív uranilsávot találunk.

A teljesen lehidrolizált- $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ összetételű - minta szinképében 841 cm^{-1} -nél még egy kis intenzitású sáv is észlelhető, mely a deuterizált $\text{UO}_3 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ minta szinképében /5. ábra/ is változatlanul megtalálható. Ezért nem érthető, hogy Deane [8] - hasonló vizsgálati eredményei ellenére - ezt a sávot a hidroxil csoportok deformációs rezgési sávjaként értelmezi. Valószínűbb az a feltételezés, hogy ez a sáv az uranilcsoport szimmetrikus vegyértékrezgési frekvenciájának feleljen meg, habár McGlynn, Smith és Neely [38], valamint Djatkina [39] munkáiból ítélve, ennek a sávnak - ha ezt a szimmetrikus rezgési sávot a legintenzívebb antiszimmetrikus rezgéshez rendeljük - magasabb hullámszámnál kellene megjelennie.

A nehézviztartalmu $\text{UO}_3 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ összetételű vegyület szinképében 925 cm^{-1} -nél egy új éles sáv is látható, aminek megjelenése nem vezethető le az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ szinképéből és így még magyarázatra szorul. A hullámszám túl magas ahhoz, hogy az uranilcsoport szimmetrikus rezgésének tulajdonítsuk [32, 38], nagyfokú deuterizáltság pedig kizárja azt a feltevést, hogy ezt

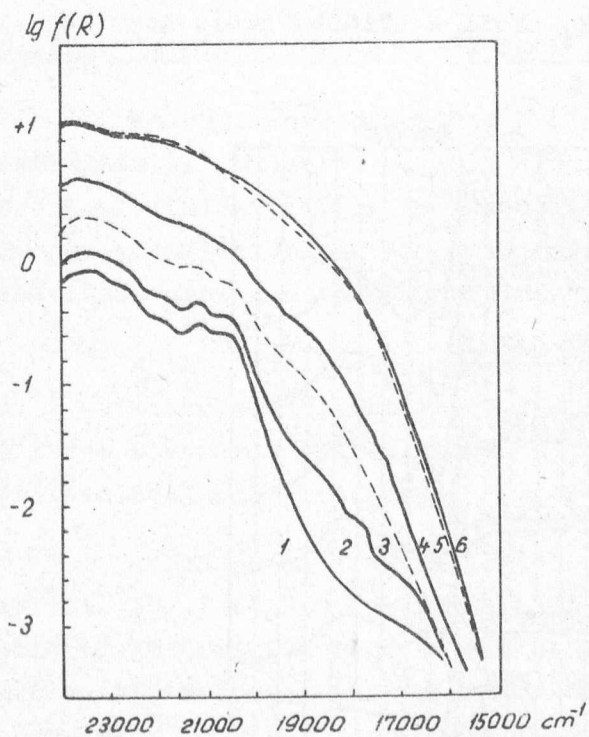
σ_{OH} sávnak tekintsük [8]. Az irodalomból ismeretes, hogy a hidrogénkötésben lévő hidrogéneknek deutériumra való lecserélését nemcsak az O...O távolság 0,02-0,04 Å értékkel való növekedése kíséri [40, 41], hanem megváltozik a hidrogénkötés jellege is, ami abban nyilvánul meg, hogy a deutérium két oxigénatom közötti helyzete legtöbbször nem azonos a hidrogénével [42]. A legvalószínűbbnek látszik ezt a sávot egy olyan uranilcsoport antiszimmetrikus rezgésének tulajdonítani, mely hidrogénkötésben van valamely OH csoport, vagy H₂O molekula protonjával és az új sávok megjelenését a hidrogén-hidban lévő protonnak deutériumra való lecserélése okozza. Az említett jelenségek valószínűvé teszik azt a feltételezést, hogy az UO₃·2H₂O szerkezetében nemcsak egyfajta uranilkötés van, ami az uranilcsoportok különböző elhelyezkedésével és a hidrogénkötések kialakulásával is magyarázható.

A hidrolízis második szakaszában a szinképek 400-700 cm⁻¹ tartományában is új jelenségek tapasztalhatók. Közeli tőn 0,66 mol víz felvétele után - tehát akkor, amikor az OH csoportok kialakulása és a másik fajta molekuláris víz beépülése megindul - a β -UO₃ széles és elmosódó abszorpciós sávja helyén - 444 és 545 cm⁻¹ hullámszámnál - két új sáv jelenik meg. A hidrolízis előrehaladtával ezek a sávok fokozatosan nőnek és az UO₃·2H₂O szinképében két jellemző sávot mutatnak. Ezeknek a sávoknak a megjelenése tehát az említett két kötés kialakulásával kell hogy kapcsolatban legyen. Ezek a sávok deuterizált minták esetében nem tolódnak el, ami viszont azt jelenti, hogy azok valamilyen urán-oxigén rezgéseknek vagy hidrogénkötésekben lévő O...O rezgéseknek tulajdoníthatók.

Az előbbieken már láthattuk, hogy az erősebb kötéseknek megfelelő elsődleges uranil-oxigén kötések vegyértékrezgései magasabb hullámszámnál jelennek meg. Az sem valószínű, hogy ezek a sávok az uranilcsoportok deformációs rezgéseinek, vagy az OH ... O hidrogénkötések O ... O rezgéseinek feleljenek meg, mivel azok általában 200 cm⁻¹ körül [38, 39], ill. 250-100 cm⁻¹ között [40, 43] jelentkeznek. Ezek alapján csak az a feltételezés marad, hogy az említett abszorpciós sávok vagy valamelyik másodlagos U-O/II/ kötés, vagy az uránhoz koordinatív kötődő viz U ← O rezgéseinek felelnek meg.

A hidrolízis előrehaladtával, ill. alacsony hőmérsékleten történő felvétel esetén a 400-700 cm⁻¹ tartományban általunk is észlelt 444 cm⁻¹-es sáv két komponensre válik szét /444 és 462 cm⁻¹/, míg az 545 cm⁻¹-es sáv változatlan marad; a vízmolekulák deformációs rezgése ugyanakkor három sávra hasad fel. Ezekből a jelenségekből Deane [8] arra következtetett, hogy az említett sávokat az uránhoz koordinatív kötődő vízmoleku-

lák $U \leftarrow O$ rezgéseinek lehet tekinteni, ami legalább kétféle $U \leftarrow O < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ távolság kialakulására utal. Ennek az értelmezésnek azonban ellentmond az a megállapítás, hogy a $300-417 \text{ cm}^{-1}$ tartományban észlelt sávok az $U-OH$ csoportok másodlagos $U-O/II/$ rezgéseinek felelnek meg; ugyanis nem valószínű, hogy az erősebb kovalens kötésben lévő hidroxil csoportok $U-O/II/$ rezgési sávjai alacsonyabb hullámszámnál jelenjenek meg, mint a gyengébb kötéseknek feltételezhető $U \leftarrow O$ koordinatív kötések rezgési sávjai. Másrészt a termikus bomlástermékek tanulmányozásánál, majd látni fogjuk, hogy a molekuláris vizek eltávolítása után ezek a sávok még jól láthatók. Ezért indokoltnak látszik, hogy ezeknek a sávoknak a megjelenésére vonatkozóan más magyarázatot keressünk. Ezeknek a sávoknak az értelmezésére a termikus bomlástermékek szinképeinek tárgyalásánál még visszatérünk.



6. ábra

β - UO_3 és hidrolizis termékeinek reflexiós szinképe.

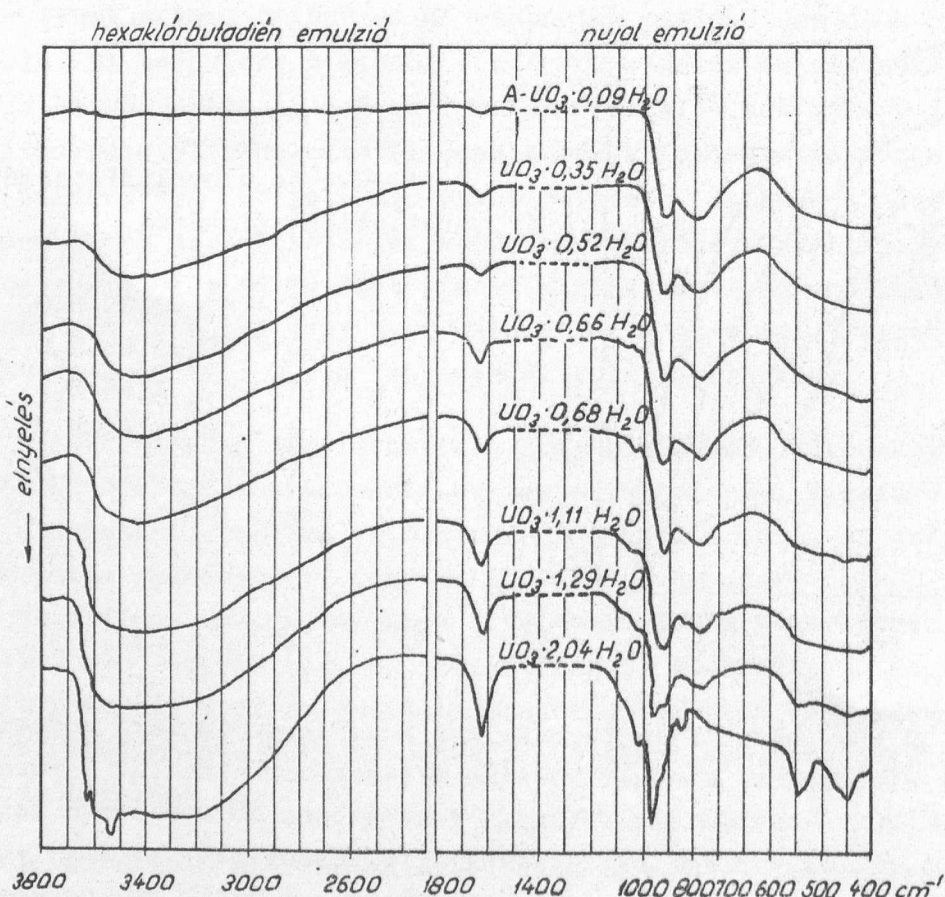
- 1 - $UO_3 \cdot 2,09 H_2O$
- 2 - $UO_3 \cdot 2,06 H_2O$
- 3 - $UO_3 \cdot 1,85 H_2O$
- 4 - $UO_3 \cdot 1,60 H_2O$
- 5 - $UO_3 \cdot 0,68 H_2O$
- 6 - β - UO_3

A β - UO_3 hidrolizis termékeinek a 6. ábrán látható reflexiós szinképeiből az előbbiekhöz hasonló következtetések vonhatók le. A barnás-vörös színű β - UO_3 a hidrolizis folyamán fokozatosan zöldes-sárga színű terméké alakul át, mely a reflexiós sávok eltolódását okozza. A β - UO_3 nagy sáv szélességű elmosódott reflexiója a hidrolizis második szakaszában egy finomszerkezettel rendelkező reflexiós sáv vá alakul át, ami egy határozottabb uraniljellegű szerkezetre utal.

Amorf- UO_3 és hidrolizistermékeinek infravörös szinképe

Az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ból 450°C -on előállított amorf- UO_3 a β - UO_3 -tól eltérő termikus bomlást és infravörös szinképet mutat. A β - UO_3 hevítés hatására egy lépésben, míg az amorf- UO_3 két lépésben bomlik el U_3O_8 -cá. A β - UO_3 infravörös szinképében ez az eltérés az 1. ábra alapján lényegében csak 967 cm^{-1} hullámszámmal egy plusz sáv megjelenésében nyilvánul meg az amorf- UO_3 szinképéhez viszonyítva. A fenti módon előállított urántrioxid azonban röntgenográfiai szempontból amorf, ezért az egyes szinkép-sávok megjelenését ilyen alapon nem tudjuk értelmezni.

A különböző mértékig hidrolizált amorf- UO_3 minták infravörös szinképei a 7. ábrán láthatók. Az amorf- UO_3 hidrolizistermékeinek infravörös szinképében a β - UO_3 hidrolizistermékeinek szinképében észlelt változásokhoz hasonló jelenségek tapasztalhatók, azzal a különbséggel, hogy az



7. ábra

Amorf UO_3 és hidrolizistermékeinek infravörös szinképe

amorf- UO_3 -ra jellemző urán-oxigén rezgési sávok alakulnak át kifejezetten uraniljellegű sávokká. A hidrolízis első szakaszában a molekuláris vízre jellemző sávok fokozatos intenzitásnövekedésén kívül más változás nem állapítható meg. A hidrolízis második szakaszában azonban a vízre jellemző deformációs rezgési sáv további növekedésén kívül a ν_{OH} tartomány finomszerkezetének kialakulása és σ_{OH} sávok megjelenése is tapasztalható.

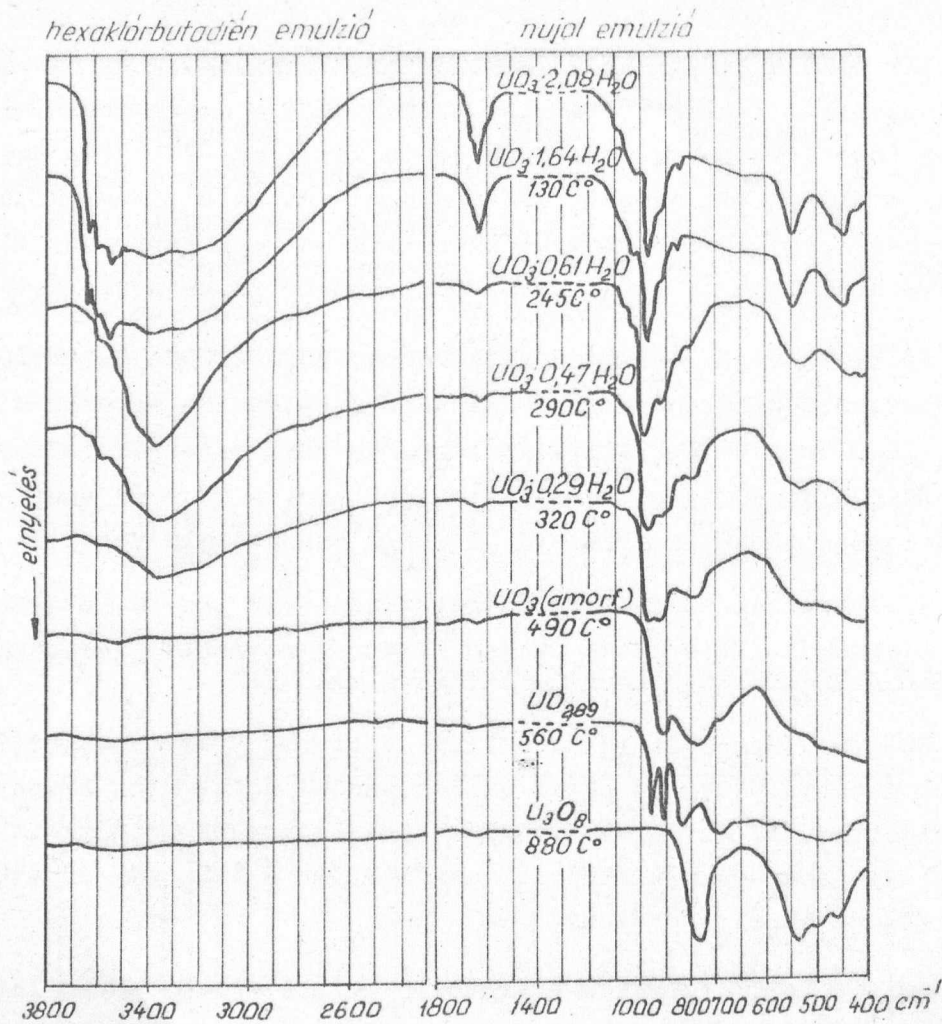
A hidrolízis végtermékeként keletkezett $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ összetételű vegyület termikus bomlása és infravörös szinképe teljesen megegyezik a $\beta\text{-UO}_3$ -ból nyert $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ összetételű vegyület termikus bomlásával és infravörös szinképével. Ezek alapján tehát megállapítható, hogy a β - és amorf- UO_3 hidrolízise folyamán azonos szerkezetű $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ összetételű vegyület keletkezik.

$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ termikus bomlástermékeinek infravörös szinképe

Az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ összetételű hidrolízis végtermék derivatográfiás vizsgálata azt mutatta, hogy az egyes vízlehasadási folyamatok bizonyos mértékig elkülöníthetők. Az egyes termikus bomlástermékek szinképeit a DTG görbe inflexiójának és minimumainak megfelelően a 120, 245 és 490 $^{\circ}\text{C}$ -on kihevített mintákon tanulmányoztuk.

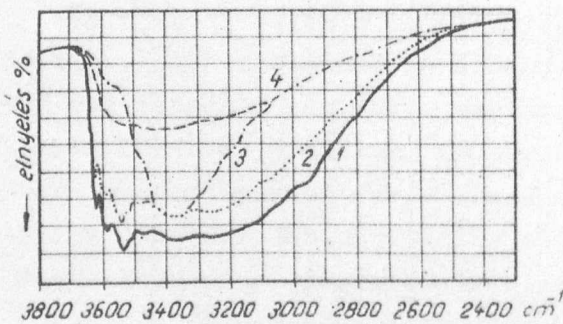
A termikus bomlástermékek infravörös szinképe a 8. ábrán látható. A termikus bomlástermékeket a derivatográfiás vizsgálatokkal megegyező módon a derivatográf mintatartójában állítottuk elő. A vízfelvétel elkerülése céljából a szinképet a minta elkészítése után azonnal felvettük.

A DTG görbe első inflexió pontjának megfelelő hőmérsékletig kihevített $\text{UO}_3 \cdot 1,64 \text{H}_2\text{O}$ összetételű minta szinképében a molekuláris vízre jellemző deformációs rezgési sáv és az elhuzódó és összetett ν_{OH} vegyértékrezgési tartomány intenzitásának csökkenésén kívül más változás nem tapasztalható. A 245 $^{\circ}\text{C}$ -nál észlelt DTG minimumnak megfelelő hőmérsékletig kihevített minta az első két lépcsőben lehasadó vizet lényegében már nem tartalmazza. Ebben az esetben az infravörös szinképben már lényeges változások észlelhetők. A molekuláris vízre jellemző deformációs rezgési sávok intenzitása egészen lecsökken, míg az OH csoportok deformációs rezgési sávjai megmaradnak. Ezzel párhuzamosan az OH vegyértékrezgési tartomány finomszerkezete megszűnik és a 3364 cm^{-1} -nél tapasztalt enyhe maximum helyén egy intenzív éles maximumban jelentkező sávot találunk. A hőmérséklet növelésével ezeknek a sávoknak az intenzitása is lecsökken, míg a 490 $^{\circ}\text{C}$ -ig kihevített mintában már teljesen eltűnnek és az amorf- UO_3 -ra jellemző szinkép alakul ki.



8. ábra

$UO_3 \cdot 2H_2O$ termikus bomlástermékeinek infravörös szinképe.



9. ábra

Hidrolizistermékek és termikus bomlástermékek OH vegyértékrezgési tartományának összehasonlítása.

- 1 - $UO_3 \cdot 2,08 H_2O$
- 2 - $UO_3 \cdot 1,64 H_2O$; $130 C^\circ$
- 3 - $UO_3 \cdot 0,61 H_2O$; $245 C^\circ$
- 4 - $UO_3 \cdot 0,65 H_2O$; /hidrolizis termék/

A hidrolizistermékek és termikus bomlástermékek szinképeinek összehasonlítása alapján, most már egyértelműbben meghatározhatjuk az $UO_3 \cdot 2H_2O$ szinképében megjelenő sávok jellegét és mennyiségi viszonyait. A szemléletesség kedvéért a 9. ábrán összehasonlítottuk a különböző termékek OH vegyértékrezgési tartományát, míg a 4. és 5. táblázatban megadtuk az egyes rezgési sávok értelmezését.

4. táblázat

UO₃·2H₂O és UO₃·2D₂O összetételű minták infravörös szinképében észlelt rezgési sávok értelmezése

UO ₃ ·2H ₂ O	UO ₃ ·2D ₂ O	Sáveltőlő- dási vi- szony	Az elnyelési sávok értelmezése
3622	2692	1,345	} ν_{H_2O} H ₂ O antiszimmetrikus vegyértékrezgései.
3589	2671	1,344	
3565	2652	1,344	
3540	2624	1,349	
3516	2608	1,348	
3483	2585	1,347	
3364	2496	1,348	ν_{OH} OH csoport vegyértékrezgései.
3252	2418	1,346	2 σ_{H_2O} H ₂ O deformációs rezgésének felhangja.
1641	1209	1,357	} σ_{H_2O} H ₂ O deformációs rezgései.
1625	1196	1,359	
1598	1177	1,352	
1076	770	1,397	σ_{OH} OH csoport deformációs rezgései.
1010	725	1,393	
960	962	-	} $\nu_{U-O/I/\nu_3}^a$ UO ₂ ²⁺ antiszimmetrikus vegyértékrezgései.
	925 ^{xx} /?/	-	
914	906	-	
914	674	1,361	σ_{OH} OH csoport deformációs rezgései.
878	645	1,356	
841	840	-	$\nu_{U-O/I/\nu_1}^{sz}$ UO ₂ ²⁺ szimmetrikus vegyértékrezgése.
545	542	-	} $\nu_{U-O/II/}$ Különböző U-O/II/kötések rezgései.
462	450	-	
444	440	-	
414	410	-	

x A két sáv az UO₃·2H₂O szinképében együtt jelenik meg.

xx Csak az UO₃·2D₂O szinképében jelenik meg.

5. táblázat

$U_3O_7/OH/4$ és $U_3O_7/OD/4$ összetételű minták infravörös szinképében észlelt elnyelési sávok értelmezése

$U_3O_7/OH/4$	$U_3O_7/OD/4$		Az elnyelési sávok értelmezése	
3550 ^x 3430 ^x	- 2541 ^x	1,398	}	ν_{H_2O}
3356	2496	1,345		ν_{OH} OH csoport vegyértékrezgése.
1619 ^x	1192 ^x	1,358		σ_{H_2O}
1050 1012	758 725	1,387 1,395	}	σ_{OH} OH csoport deformációs rezgései.
970	970 880 ^{xx} /?/	-		}
911 893	665 640	1,370 1,395	}	
846	848	-		}
808	595	1,358	}	
532 465 432 405	522 450 432 410	- - - -		}

x Csak maradványnak tekinthetők.

xx Csak az $U_3O_7/OD/4$ szinképében jelenik meg.

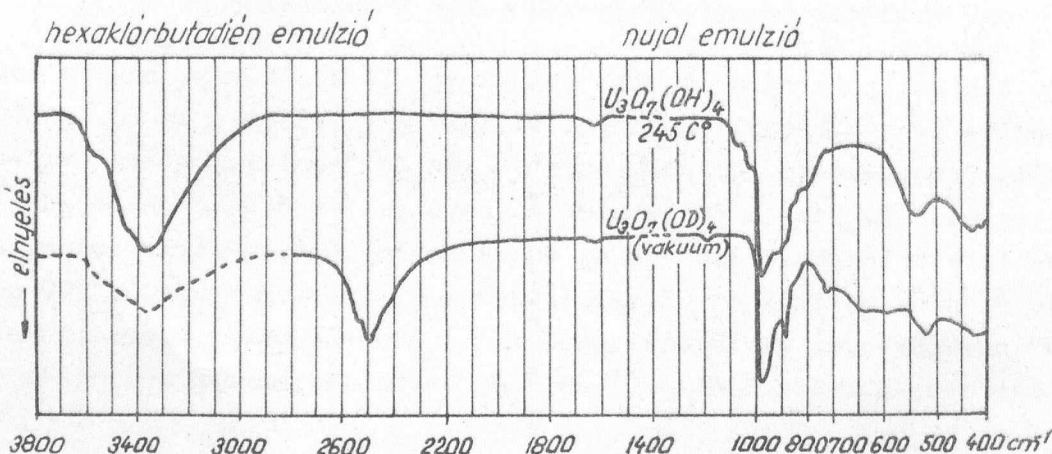
A hidrolízis első szakaszában $\text{UO}_3 \cdot 0,66 \text{H}_2\text{O}$ összetételig csak a molekuláris vízre jellemző deformációs rezgési sáv és az elhuzódó vegyérték-rezgési tartomány /9. ábra, 4. görbe/ intenzitása nő meg. A termikus bomlás folyamán az első és második vízlehasadási lépcső teljesen nem választható el egymástól; a 130C° -ig kihevített, $\text{UO}_3 \cdot 1,64 \text{H}_2\text{O}$ összetételű minta azonban még csak az első vízlehasadás folyamán végbement változásokat tükrözi. A szinképen ez a változás csak a molekuláris vízre jellemző deformációs rezgési sáv és az összetett ν_{OH} sáv intenzitásának csökkenésében jelentkezik. Az összetett ν_{OH} sáv csökkenése azonban az elhuzódó ν_{OH} sáv arányában történik /9. ábra, 2. görbe/. Ezek alapján megállapítható, hogy az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ szinképében az elhuzódó ν_{OH} sáv a diffúz erővel kötött "rétegek közötti" víznek felel meg. A kezdeti hidrolízis termékek és az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ első elhuzódó vízlehasadási lépcsőjének mennyiségi analizise alapján viszont megállapíthatjuk, hogy ez a víz egy uránra számítva $0,66 \text{ mol}$, ill. három uránra számítva 2 mol mennyiségben van jelen a molekulában.

A hidrolízis második szakaszában azt tapasztaltuk, hogy a további víz beépülés és a hidroxil csoportok kialakulása, egészen az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ összetételig párhuzamosan történik, ezért a két folyamat így módon nem választható el egymástól. Ezek a folyamatok a vízre jellemző deformációs OH rezgési sávok intenzitásnövekedése és az OH csoportok deformációs rezgési sávjainak megjelenése mellett az OH vegyértékrezgési tartomány $3400\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$ részén finomszerkezet kialakulásában, míg a $3200\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$ részén a sáv kiszélesedésében, illetve 3364 cm^{-1} -nél egy enyhe maximumban jelentkeznek /9. ábra 1. görbe/.

A termikus bomlás folyamán viszont a harmadik lépcső viszonylag jól elkülöníthető az első két vízlehasadási lépcsőtől és így módon a két folyamat külön is tanulmányozható. A 245C° -ig kihevített minta az első két lépcsőben lehasadó vizet lényegében már nem tartalmazza. A molekuláris vízre jellemző deformációs rezgési sávok intenzitása egészen lecsökken, és az 1619 cm^{-1} -nél észlelhető kis $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ sáv csupán a kis mennyiségű visszamaradt /vagy a mintakészítés során felvett/ víznek tulajdonítható. Az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ szinképében észlelt széles és összetett OH vegyértékrezgési tartomány helyén azonban egy intenzív éles maximumban jelentkező sávot találunk, mely semmiképpen sem származhat ennek a kis mennyiségű víznek megfelelő OH vegyértékrezgésből. Ugyanakkor a $700\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ tartományban a hidroxil csoportokra jellemző deformációs rezgési sávok még jól láthatók. Ezekből a jelenségekből az a következtetés vonható le, hogy a harmadik lépcsőben visszamaradó víz hidroxil csoportok formájában van jelen a molekulában és ezek a rezgési sávok az uránhoz kovalensen kötődő hidroxil csoportok deformációs vegyértékrezgési sávjai. Ha ennek a mintának a szinké-

pét összehasonlítjuk az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ szinképével, azt tapasztaljuk, hogy ez az éles sáv az összetett ν_{OH} sáv enyhe maximumának helyén alakult ki /9. ábra 3. görbe/; tehát feltételezhető, hogy az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ szinképében a 3364 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő kis maximum az OH csoportok vegyértékrezgésének felel meg. Mivel ez a sáv a hidrolízis folyamán az elhuzódó ν_{OH} sávra szuperponálódik, így az az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ szinképében csak a sáv kiszélesedésében és egy enyhe maximumban jelentkezik.

Hasonló összetételű és szinképet mutató minta állítható elő $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ból többórás vákuumkezeléssel 10^{-4} Hgmm/ . Ily módon sikerült $\text{UO}_3 \cdot 0,66 \text{ D}_2\text{O}$ összetételű deuterizált mintát is előállítani, melynek a 10. ábrán látható szinképében ezeknek a sávoknak az eltolódása jól megfigyelhető. Ezeknek a mintáknak a víztartalma a harmadik bomláslépcsővel megegyező módon, 350 C° -on egy lépésben történik.



10. ábra

Termikus megbontás útján előállított $\text{UO}_3 \cdot 0,66 \text{ H}_2\text{O}$ és vákuumban előállított $\text{UO}_3 \cdot 0,66 \text{ D}_2\text{O}$ minták infravörös szinképe

A 490 C° -ig kihevített minta szinképében már ezek a sávok is eltűnnek és az amorf UO_3 -ra jellemző szinkép alakul ki. A szinképek változása alapján tehát megállapítható, hogy a harmadik lépcsőben lehasadó $0,66 \text{ mol}$ víz hidroxil csoport formájában van jelen a szerkezetben és ez három uránra számolva, négy hidroxil csoport jelenlétének felel meg. Ezek alapján a termikus uton /vagy hosszás vákuumkezeléssel/ előállított $\text{UO}_3 \cdot 0,66 \text{ H}_2\text{O}$ összetételű termék $\text{U}_3\text{O}_7/\text{OH}/_4$ sztöchiometrikus összetételűnek kell hogy megfeleljen.

Ezen eredmények birtokában most már a hidrolízis második szakaszában párhuzamosan beépülő, illetve a termikus bomlás második lépcsőjében le-

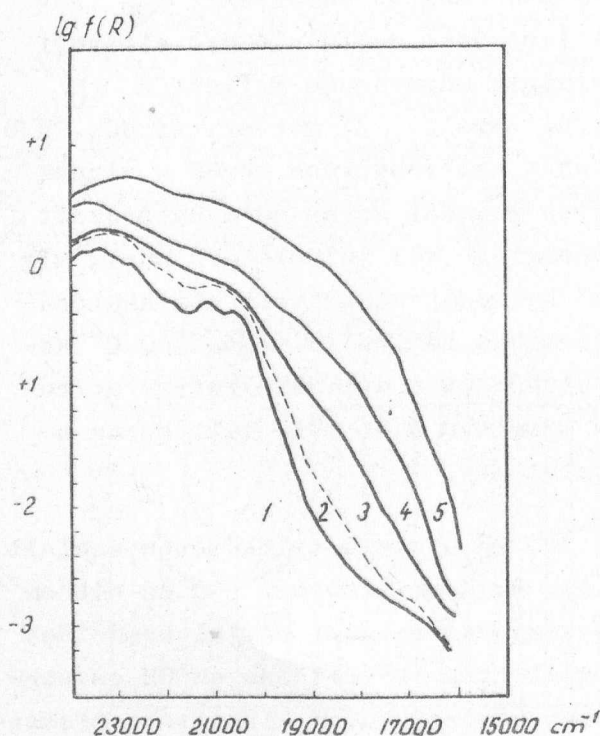
hasadó vizet is jellemezni tudjuk. A hidrolízis második szakaszában azt tapasztaltuk, hogy az OH csoportok kialakulása mellett a víz beépülése is folytatódott, mely a szinképen az előbb meghatározott OH csoportokra jellemző rezgési sávok kialakulása mellett a víz deformációs rezgéseinek intenzitás növekedésében, és a ν_{OH} tartomány finomszerkezetének kialakulásában is megmutatkozott. A termikus bomlás folyamán a második vízlehasadási lépcső ugyan teljesen nem választható el az első lépcsőtől, azonban az első lépcsőre jellemző víz egy részének eltávolítása csak az összetett ν_{OH} sáv intenzitását csökkenti, míg az első két lépcsőnek megfelelő víz eltávolítása után a víz deformációs rezgési sávjainak megszűnése mellett a ν_{OH} tartomány finomszerkezete is megszűnik /9. ábra 2., 3. görbe/. Az $UO_3 \cdot 2H_2O$ szinképében megjelenő finomszerkezet tehát nyilvánvalóan ennek a víznek a jelenlétével van összefüggésben. Az éles rezgési sávok és a határozott termikus bomláslépcső határozott kötésenergiájú víz jelenlétére utal, míg a rezgési sávok multiplicitása különböző hidrogén-hidkötések kialakulására engednek következtetni. Ez a víz a termikus bomlás folyamán $160\text{ }^\circ\text{C}$ körül nagy sebességgel távozik el a molekulából és a derivatográfias görbék mennyiségi analizise alapján egy uránra számítva $0,66\text{ mol}$, ill. három uránra számítva 2 mol víz jelenlétének felel meg.

A hőmérséklet növekedésével az $UO_3 \cdot 2H_2O$ minta szinképében észlelt urán-oxigén rezgési sávok is megváltoznak. Az uranilcsoport 970 és 846 cm^{-1} -nél lévő aszimmetrikus és szimmetrikus vegyértékrezgési sávjai kezdetben kissé eltolódnak és kiszélesednek. A legjelentősebb változás az OH csoportok eltávolításával /a $245\text{ }^\circ\text{C}$ -nál magasabb hőmérsékleten kihevített mintáknál/ kezdődik meg, amikor is ezek a sávok fokozatosan eltűnnek és 907 és 775 cm^{-1} -nél az amorf- UO_3 -ra jellemző széles elnyelési sávok jelennek meg.

Az $U_3O_7/OH/4$ összetételű minta szinképében a 444 és 545 cm^{-1} -nél lévő sávok még jól láthatók, habár az említett sávok alakja kissé megváltozott, ami valószínű az amorf-jelleg fokozatos megjelenésének tulajdonítható. A vákuumkezeléssel előállított hasonló összetételű minta szinképében ezeknek a sávoknak az alakja majdnem változatlan. Ezek a minták molekuláris formában kötött vizet már nem tartalmaznak és uranil alakban felírva $UO_2/3O/OH/4$ formulával jellemezhetők. Ezek alapján az ekvatoriális tér létrehozásában az OH csoportokon kívül oxigénatomok is résztvesznek. Deane [8] ezeknek a sávoknak a megjelenését az uránhoz koordinatív kötődő víz $U-O$ rezgéseinek tulajdonította. A fenti jelenségek alapján azonban valószínűbb az említett sávokat a különböző $U-OH$ vagy $U-O$ csoportok $U-O/II$ rezgéseinek tulajdonítani. Az egyértelmű következtetések levonására azonban a hidrolízis-termékek és termikus bomlástermékek távoli infravörös tartományban vagy

pedig a Raman szinképekkel történő rendszeres tanulmányozására lenne szükség.

Az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ termikus bomlásának folyamatát reflexiós szinkép vizsgálatokkal is követtük. A különböző hőmérsékleten előállított anyagok szinképei a 11. ábrán láthatók. A szinképek jellegének ugrásszerű változását,



11. ábra

$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ termikus bomlástermékeinek reflexiós szinképe

- 1 - $\text{UO}_3 \cdot 2,08 \text{H}_2\text{O}$
- 2 - $\text{UO}_3 \cdot 1,64 \text{H}_2\text{O}$; 130 °C
- 3 - $\text{UO}_3 \cdot 0,61 \text{H}_2\text{O}$; 245 °C
- 4 - $\text{UO}_3 \cdot 0,47 \text{H}_2\text{O}$; 290 °C
- 5 - amorf- UO_3 ; 490 °C

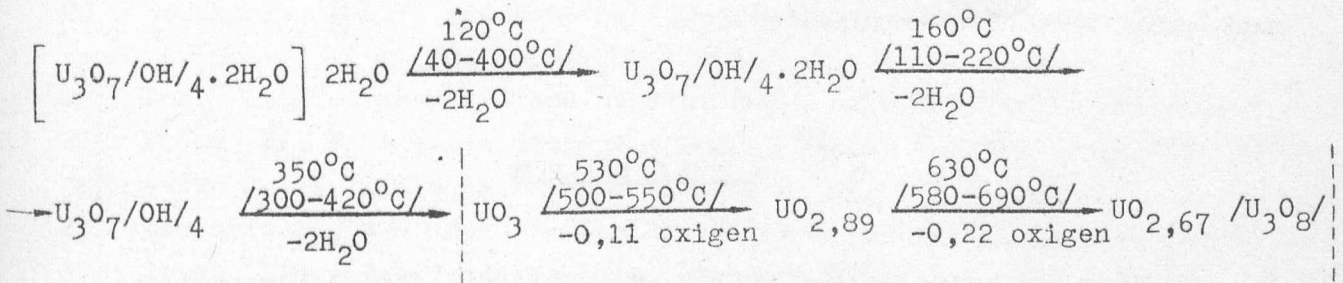
a sávok kiszélesedését és elmosódottságát a 245 °C-on kihevített minta kialakulásakor tapasztalhatjuk. Ennek a mintának a szinképe még bizonyos mértékig megőrzi az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ szinképének jellegét; a magasabb hőmérsékletre hevített mintáknál a 20.000 cm^{-1} alatti tartományban látható kiszélesedés az amorf- UO_3 jelleg fokozatos kialakulására utal.

Következtetések

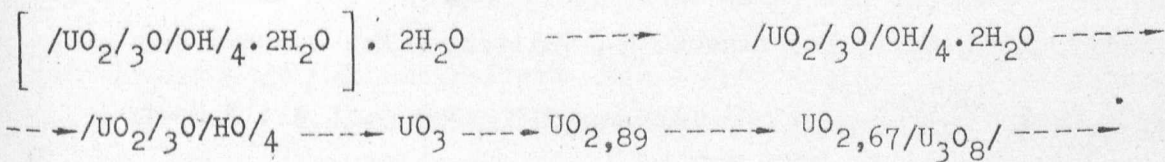
A derivatográfias és infravörös spektroszkópiás vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a β - és amorf- UO_3 szobahőmérsékleten történő hidratációjánál, ill. hidrolízisének azonos tulajdonságú $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ összetételű vegyület keletkezik. Az előállítás módját és a vegyület tulajdonságait figyelembe véve, ez a módosulat $\propto -\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -nak tekinthető. Ez a vegyület azonban komplex szerkezetű és a vizsgálati eredményekből az irodalomban közölt eredményektől eltérő következtetések vonhatók le.

A β - és amorf- UO_3 hidrolizistermékek derivatográfiás vizsgálata alapján módunkban volt követni a hidrolízis folyamán beépülő víz termikus bomlását és így az eddigieknél pontosabban meghatározhatók a különböző módon kötődő vizek lehasadási viszonyai. Ezek alapján megállapítottuk, hogy az egyes vízlehasadási lépcsők átfedik egymást, és az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ összetételű hidrolízis végtermék esetében a két molekula víz három lépésben, különböző módon, de egyforma arányban távozik el [27].

A hidrolizistermékek és termikus bomlástermékek szinképének változása alapján pedig megállapítottuk, hogy a szerkezetben kétfajta módon kötött víz és hidroxilcsoport van jelen. Az egyik fajta víz diffúz erővel kötött és valószínű az egyes rétegek közötti elhelyezkedő víz, míg a másik fajta határozott kötésienergiájú szerkezeti víz, mely különböző hidrogénhid kötésekkel alkothat. A harmadik termikus bomláslépcsőben eltávozó víz a hidroxilcsoportok jelenlétének felel meg. Az egyes kötéseknek megfelelő rezgési sávok sokszorozódása bonyolult hidrogénhid kötések kialakulására utal. A különböző módon kötődő komponensek mennyiségi viszonyai pedig azt mutatták, hogy a molekula szerkezete csak trimér formulával vagy annak egészszámu többszörösével írható le. Ezen vizsgálatok alapján az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ összetételű vegyület molekulaszervezete és az egyes termikus bomlásfolyamatok a következő módon jellemezhetők:



vagy ha az infravörös szinképvizsgálatok alapján figyelembe vesszük, hogy az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ uraniljellegű vegyület.



A hidrolizistermékek és termikus bomlástermékek, valamint deuterizált vegyületeik szinképsávjainak változása és összehasonlítása alapján a rezgési sávok többsége egyértelműen értelmezhető. Az egyes jellemző termékek szinképsávjainak értelmezését a 3-5. táblázatban foglaltuk össze. Ezen vizsgálá-

latok alapján a molekuláris vizek és hidroxilcsoportok vegyértékrezgési sávjai is megkülönböztethetők.

A fenti eredmények valószínűvé teszik, hogy az α - $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bonyolult hidrogénkötésekkel rendelkező polimér szerkezetű vegyület és a réteges kristályszerkezet koordinációs viszonyai olyanok, hogy a molekula szerkezete a trimér formulával, vagy annak egészszámu többszörösével jellemezhető.

Az egykristály tanulmányok és részletes röntgen- és neutrondiffrakciós vizsgálatok hiánya az urán-trioxid-hidrátokban jelenlévő kötések és a szerkezet tárgyalását némileg spekulatívvá teszik. A jelenleg rendelkezésre álló röntgenadatok alapján az eddig feltételezett polimér szerkezeteket nehéz felírni. Ezek a vizsgálatok az egyes rétegek közötti szerkezetre és a hidrogénkötések jellegére vonatkozóan nem adnak felvilágosítást. Az ismertetett eredmények azonban hozzájárulhatnak a röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeinek és így az $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ szerkezetének mélyebb érthető értelmezéséhez is.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetünket fejezzük ki dr. Szabó Eleknek hasznos tanácsaiért és Buzássy Lászlóné, valamint Szlovák Béla technikusoknak a kísérleti munkánkban történő közreműködésükért.

I r o d a l o m

- [1] Vier, D.T.: USAEC Report A-1277, May 26, 1944 /SAM Columbia 7/
- [2] Katz, J.J. and Rabinowitch, E.: The Chemistry of Uranium, National Nuclear Energy Series, NNES, Div. VIII. Vol. 5., McGraw Hill, New York, 1951. 609.o.
- [3] Dawson, J.K., Wait, E., Alcock, K., Chilton, D.R.: J. Chem.Soc., 1956, 3531.
- [4] Роде, Е.Я., Головлева, З.С., Кузнецов, В.Г., Козмин, П.А.: Ж.Неорг. химии, 8, 275I /1963/
- [5] Wheeler, W.J., Dell, R.M. and Wait, E.: J.Inorg.Nucl.Chem., 26, 1829/1964/
- [6] Hüttig, G.F. von Schroeder, E.: Z.anorg. u.allgem. Chem., 121, 243 /1922/

- [7] Gentile, P.S., Talley, L.H. and Collopy, T.J.: J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 114 /1959/
- [8] Deane, A.M.: J. Inorg, Nucl. Chem., 21, 238 /1962/
- [9] Schwarzmann, E. und Glemser, O.: Z. anorg. u. allgem. Chem., 315, 305 /1962/
- [10] Porte, A.L., Gutowsky, H.S. and Boggs, J.E.: J. Chem. Phys., 36, 1595 /1962/, 36, 1700 /1962/
- [11] Lonadier, F.D. and Boggs, J.E.: J. Less-Common Metals, 5, 112 /1963/
- [12] Protas, J.: Bull. Soc. France. Minér. Crist., 82, 239 /1959/
- [13] Hoekstra, H.R. and Siegel, S.: J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 154 /1961/
- [14] Cornman, W.R.: USAEC Report DP-749, 1962
- [15] Видавский, Л.М., Лавут, Э.Г., Ковба, Л.М., Ипполитова, Е.А.: Докл. Акад. Наук, СССР, 154, 1371 /1964/
- [16] Schoep, A.: Ann. Mus. Congo belg. /Minér/ 1, 13 /1930/
- [17] Palache, C.: Amer. Mineral, 19, 309 /1934/
- [18] Billiet, V. and de Jong, W.F.: Natur. Tijdschr. Ned. 17, 157 /1935/
- [19] Christ, C.L. and Clark, J.R.: Amer. Mineral, 45, 1026 /1960/
- [20] Debets, P.C. and Loopstra, B.O.: J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 945 /1963/
- [21] Zachariassen, W.H.: Acta Cryst., 7, 795 /1954/
- [22] Zachariassen, W.H.: Acta Cryst., 1, 265 /1948/
- [23] Bergström, G. and Lundgren, G.: Acta Chem. Scand., 10, 673 /1956/
- [24] Harris, L.A. and Taylor, A.J.: J. Amer. Cer. Soc. 45, 25 /1962/
- [25] Cordfunke, E.H.P. and Debets, P.C.: J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1671 /1964/
- [26] Roof, R.B., Cromer, T. and Larson, A.C.: Acta Cryst. 17, 701 /1964/
- [27] Fodor M., Pokó Z. és Szabó E.: Magyar Kémiai Folyóirat, 71, 104 /1965/
- [28] Szőke J. és Takács J.: KFKI Közlemények, 11, 483 /1963/
- [29] Zachariassen, W.H. and Plettinger, H.A.: Acta Cryst., 12, 526 /1959/
- [30] Jones, L.H.: Spectrochim. Acta, 10, 395 /1958/, 11, 409 /1958/
- [31] Badger, R.M.: J. Chem. Phys., 2, 128 /1934/, 3, 710 /1935/
- [32] Hoekstra, H.R.: Inorg. Chem., 2, 492 /1963/
- [33] Barraclough, C.G., Lewis, J. and Nyholm, R.S.: J. Chem. Soc., 1959, 3552
- [34] Rabinowitch, E. and Belford, R.L.: Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds, Pergamon Press, Oxford, London 1964. 6.o.
- [35] Hoekstra, H.R.: J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 801 /1965/
- [36] Debets, P.C.: J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1468 /1964/
- [37] Юхневич, Г.В.: Успехи химии, 32, 1397, /1963/
- [38] McGlynn, S.P., Smith, J.K. and Neely, W.C.: J. Chem. Phys., 35, 105 /1961/

- [39] Дяткина, М.Е., Михайлов, Ю.Н.; Ж.Структ.Химии, 6, 724,
/1962/
- [40] Pimentel, G.C. and McClellan, A.L.: The Hydrogen Bond,
Freeman, W.H. and Co., San Francisco and London, 1960.
- [41] Sheppard, N.: Hydrogen Bonding /Edited by D. Hadri and H.W.Thompson/
Pergamon Press, Oxford 85.old.
- [42] Hamilton, W. and Ibers, J.: Phys. Soc. Japan 17, 383 /1962/
- [43] Соколов, Н.Д., Чулановский, В.М. (ред.): Водородная связь, Изд.
"Наука", Москва, 1964

Érkezett: 1967. febr. 7.

KFKI Közl. 15.évf. 3.szám, 1967.

ALBEDO MÁTRIXOK NUMERIKUS MEGHATÁROZÁSÁNAK MÓDSZERE

A PEIERLS-FÉLE INTEGRÁL EGYENLET ALAPJÁN

Irta: Vértés Péter

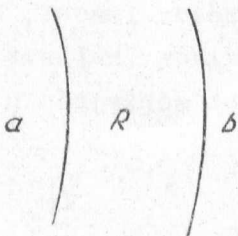
Összefoglalás

E cikkben röviden ismertetjük az albedo elmélet alapjait, majd részletesen kifejtjük az albedo mátrixok számításának módszerét a Peierls-féle integrálegyenlet alapján.

1/ Bevezetés

Reaktorfizikai és egyéb neutronfizikai vizsgálatok folyamán gyakran szükséges a neutroneloszlás meghatározása sokrétegű rendszerekben. A közismert rácspont módszerek esetén a véges differenciaegyenleteket egyidőben a teljes rendszerre írják fel és oldják meg, ami azzal a hátránnyal jár, hogy a véges gépi memóriakapacitás miatt az egyes rétegekre csak kevés rácspont jut. Ezért igen előnyösnek látszik egy olyan módszer, amely lehetővé teszi egyes rétegek különálló tárgyalását. Ilyen módszer az ún. albedo módszer, amelyet V.V. Orlov munkája nyomán [1] a [2] és [3] dolgozatokban került kifejtésre.

A módszer lényege a következő.



1. ábra

Legyen egy R rétegünk, amelynek egyik oldalát a -val, a másikat b -vel jelöljük /1. ábra/. Legyen $\varphi_a^+(r, \nu, \Omega)$ és $\varphi_b^+(r, \nu, \Omega)$ az a illetve a b oldalon a rétegbe befelé tartó neutronok eloszlása. Ha rétegben magában nincs neutronforrás, akkor a kifelé tartó neutronok eloszlása ezekkel kifejezhető:

$$\varphi_a^-(r, \nu, \Omega) = T^b \varphi_b^+ + B^a \varphi_a^+ \quad /1.1a/$$

$$\varphi_b^-(r, \nu, \Omega) = T^a \varphi_a^+ + B^b \varphi_b^+ \quad /1.1b/$$

ahol $T^{a,b}$ és $B^{a,b}$ lineáris operátorok. Az előbbit átteresztő, az utóbbit visszaverő operátornak fogjuk nevezni. Igen fontos összefüggés áll fent két

egymással érintkező réteg operátorai között /2. ábra/. Ugyanis ha a fenti operátorok az R_1 és R_2 rétegre ismeretesek, akkor a két rétegből álló rendszer operátorai ezekkel kifejezhetők:

$$\left(\begin{array}{c} a_1 \\ \left(\begin{array}{c} R_1 \\ b_1 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} R_2 \\ a_2 \end{array} \right) \\ b_2 \end{array} \right)$$

2. ábra

$$B^{a_1}(R_1+R_2) = B^{a_1} + T^{b_1} B^{a_2} \frac{1}{1 - B^{b_1} B^{a_2}} T^{a_1} \quad /1.2a/$$

$$B^{b_2}(R_1+R_2) = B^{b_2} + T^{a_2} B^{b_1} \frac{1}{1 - B^{a_2} B^{b_1}} T^{b_2} \quad /1.2b/$$

$$T^{a_1}(R_1+R_2) = T^{a_2} \frac{1}{1 - B^{b_1} B^{a_2}} T^{a_1} \quad /1.2c/$$

$$T^{b_2}(R_1+R_2) = T^{b_1} \frac{1}{1 - B^{a_2} B^{b_1}} T^{b_2}$$

Az /1.2/ összefüggések bizonyítása az [1], [2], [3] dolgozatokban megtalálható.

A visszaverő és áteresztő operátorok integráloperátorokként foghatók fel, azaz

$$\varphi_{\alpha}^{-}(v, \Omega) = B^{\alpha} \varphi_{\alpha}^{+} \equiv \int dv' \int d\Omega' B^{\alpha}(v' \rightarrow v, \Omega' \rightarrow \Omega) \varphi_{\alpha}^{+}(v', \Omega'). \quad /1.3/$$

Az olyan összefüggéseket, mint a fenti is, amelyek a B és T operátorra nézve analógok, csak a B operátorra vonatkozóan írjuk fel. A T operátorra vonatkozó megfelelő összefüggés mutatis mutandis könnyen megkapható. Itt és a továbbiakban feltesszük, hogy $\varphi_{\alpha}^{\pm}(r, v, \Omega) \equiv \varphi_{\alpha}^{\pm}(v, \Omega)$, azaz a neutroneloszlás a réteg felületén nem változik. A legtöbb gyakorlati esetben ez a helyzet: így van ez sík, gömb vagy hengerszimmetrikus rétegekből összetett rendszerekben. Mi ez utóbbiakkal kívánunk ebben a cikkben foglalkozni. Az /1.1/ definíciók és az /1.2/ összefüggések a legáltalánosabb esetben is érvényesek [3].

Az /1.3/ alapján azt mondhatjuk, hogy a B^{α} operátor ismert, ha ismerjük a $B^{\alpha}(v' \rightarrow v, \Omega' \rightarrow \Omega)$ magfüggvényt. Folytonos függvény helyett persze csak egy véges mátrix meghatározására törekszünk, amelyet sorfejtés útján nyerhetünk.

Legyen

$$\mathcal{L} \phi = 0 \quad /1.4/$$

az az egyenlet, amelyet a $\phi(r, v, \Omega)$ neutroneloszlás az \mathcal{R} réteg belsejében kielégít. /Például a transzport egyenlet, vagy annak valamilyen közelítő alakja./ Ha ϕ -re a

$$\phi_{\alpha}^{+}(v, \Omega) = \delta(v - v') \delta(\Omega - \Omega') \quad /1.5a/$$

$$\phi_{\alpha}^{-}(v, \Omega) = 0 \quad /1.5b/$$

határfeltételeket rójuk ki, akkor minden további nélkül belátható, hogy a kapott $\phi(r, \nu, \Omega)$ megoldásból az operátorok megkaphatók, ui.

$$B^\alpha(\nu' \rightarrow \nu, \Omega' \rightarrow \Omega) = \phi_\alpha^-(\nu, \Omega) \quad /1.6a/$$

$$T^\alpha(\nu' \rightarrow \nu, \Omega' \rightarrow \Omega) = \phi_\alpha^-(\nu, \Omega) \quad /1.6b/$$

Ezzel megmutatkozott az operátor magfüggvények fizikai értelme is. Ezek a visszaverődő, illetve áthaladó neutronok eloszlását szolgáltatják egy olyan neutron esetén, amely adott szög alatt, adott sebességgel esik a szóban forgó réteg felületére.

Az operátor magfüggvények egyik legegyszerűbb számítási módjához úgy jutunk, ha /1.4/ egyenlet gyanánt a sok-csoport diffúziós egyenletet vesszük. Sajnos ez a módszer igen pontatlan eredményre vezet, különösen hidrogén tartalmu anyagok esetén. Ilyenkor negatív diagonális mátrixelemek is kiadódhatnak. Ezért járhatóbb utnak látszik a Peierls-féle integrálegyenlet alkalmazása, amely ugyan bonyolultabb az előbbinél, de mindenesetre egyszerűbb és jobb eredményekkel kecsegtet, mint egy magasabrendű gömbi harmonikus közelítés.

2/ Operátorok mátrix alakja és a Peierls-féle integrálegyenlet

Gépi számolásra alkalmas algoritmushoz úgy juthatunk, hogy az operátorokat véges mátrixokkal helyettesítjük. E célból a sebesség változóban sokcsoport ábrázolást alkalmazunk:

$$B(\nu' \rightarrow \nu, \Omega' \rightarrow \Omega) \rightarrow B_{pq}(\Omega' \rightarrow \Omega).$$

Az Ω és Ω' szögváltozókat illetően sorbafejtünk az egységsugaru félgömb felületén ortogonális $A_i(\Omega)$, illetve $\bar{A}_i(\Omega)$ függvényrendszerek szerint:

$$B_{pq}(\Omega' \rightarrow \Omega) = \sum_{i,j} \beta_{pq,ij} A_i(\Omega) \bar{A}_j(\Omega') \quad /2.1/$$

ahol

$$\int_{2\pi} d\Omega A_i(\Omega) A_j(\Omega') = \int_{2\pi} d\Omega \bar{A}_i(\Omega) \bar{A}_j(\Omega) = n_i \delta_{ij}$$

$$\beta_{pq,ij} = \frac{1}{n_i n_j} \int_{2\pi} d\Omega \int_{2\pi} d\Omega' B_{pq}(\Omega' \rightarrow \Omega) \bar{A}_j(\Omega') A_i(\Omega) \quad /2.2/$$

Az operátorok számítási algoritmusát meghatározó /1.4/ és /1.5/ egyenleteket is megfelelő sorfejtett alakra hozzuk. /1.5/-ben $\delta(\nu - \nu')$ helyébe

δ_{pq} -t és $\phi(r, \nu, \Omega)$ helyébe $\phi_q(r, \Omega)$ -t írunk, továbbá alkalmazzuk

$$\phi_q(r, \Omega) = \sum_i \tilde{\phi}_{q,i}(r, \Omega) \bar{A}_i(\Omega) \quad /2.3/$$

sorfejtést. Könnyű belátni, ha a $\phi_{q,i}(r, \Omega)$ kielégíti a /1.4/ egyenletet /azaz ennek sok-csoportos formáját/ és a

$$\int_{2\pi} d\Omega \bar{A}_j(\Omega) \tilde{\phi}_{q,ia}^*(\Omega) = \delta_{pq} \delta_{ij} n_i \quad /1.5a'/$$

$$\int_{2\pi} d\Omega A_j(\Omega) \tilde{\phi}_{q,ib}^*(\Omega) = 0 \quad /1.5b'/$$

határfeltételeket, akkor $\phi_q(r, \Omega)$ is kielégíti /1.4/-et, illetve /1.5/-öt. Célunk tehát az $\phi_{q,i}(r, \Omega)$ eloszlások számítása lesz /~ -t a továbbiakban elhagyjuk/ és a /2.3/ egyenlet csonkítása árán véges sok ilyen eloszlással megelégedhetünk, ezzel egyidejűleg pedig csak véges sok /1.5'/ egyenletre van szükségünk. Ez fizikailag azt jelenti, hogy a visszavert és átment neutronok eloszlásánál eltekintünk a beeső neutroneloszlás finomabb részleteitől.

Most konkrétan felírjuk az /1.4/ egyenletet. Legyen ez a sok-csoport transzport egyenlet, amelyben figyelembe vesszük:

1. a hasítást;
2. a szórás és lelassulás anizotrópiáját a gömbi harmonikus sorfejtés első tagjáig /lineáris anizotrópia/, azaz

$$\int d\Omega' \Sigma^{i \rightarrow j}(\mu_0) \phi^i(r, \Omega) = \frac{1}{4\pi} \sum_0^{i \rightarrow j} (\psi^i(r) + 3\mu^{i \rightarrow j} \Omega J^i(r)).$$

Az egyenlet tehát a következő [4] :

$$\Omega \text{grad} \phi^q + \Sigma^q \phi^q = \frac{1}{4\pi} \sum_0^{q \rightarrow q} (\psi^q(r) + 3\mu^{q \rightarrow q} \Omega J^q(r)) + \frac{1}{4\pi} (F^q + 3I^q \Omega + \chi^q Q) \quad /2.4/$$

ahol

$$F^q = \sum_{p=1}^{q-1} \sum_0^{p \rightarrow q} \psi^p$$

$$I^q = \sum_{p=1}^{q-1} \mu^{p \rightarrow q} J^p$$

$$Q = \sum_{p=1}^q (\nu \Sigma_f)^p \psi^p$$

$$\psi = \int_{4\pi} d\Omega \phi(r, \Omega)$$

$$J = \int_{4\pi} d\Omega \Omega \phi(r, \Omega)$$

g a csoportok száma;

χ^g a hasadási spektrum.

A /2.4/ egyenletek ismert módon [4] integrálegyenletté alakíthatók:

$$\begin{aligned} \phi^g(r, \Omega) = & \phi^g(r - R_0, \Omega, \Omega) e^{-R_0 \Sigma^g} + \frac{1}{4\pi} \sum_0^{g-1} \int_0^{R_0} dR \left[\psi_g(r - R\Omega) \right. \\ & \left. + 3\mu^{g-1} \Omega J^g(r - R\Omega) \right] e^{-R\Sigma^g} \quad /2.5/ \\ & + \frac{1}{4\pi} \int_0^{R_0} dR \left[F^g(r - R\Omega) + 3\Omega I^g(r - R\Omega) + \chi^g Q(r - R\Omega) \right] e^{-R\Sigma^g}. \end{aligned}$$

$\phi_{q,i}(r, \Omega)$ -ra egyenletet úgy kapunk, ha /2.5/-t megszorozzuk $\bar{A}_i(\Omega)$ -val, integráljuk az egységsugaru félgömb felületére és a jobboldal első tagjában figyelembe vesszük az /1.5'/ határfeltételeket /az $r - R_0 \Omega$ vektor az $\bar{\epsilon}_i$ felületen van/:

$$\begin{aligned} \phi_{q,i}(r, \Omega) = & \delta_{pq} \frac{1}{n_i} \bar{A}_i(\Omega) e^{-R_0 \Sigma^g} \\ & + \frac{1}{4\pi} \sum_0^{g-1} \int_0^{R_0} dR \left[\psi_{q,i}(r - R\Omega) + 3\mu^{g-1} \Omega J_{q,i}(r - R\Omega) \right] e^{-R\Sigma^g} \quad /2.6/ \\ & + \frac{1}{4\pi} \int_0^{R_0} dR \left[F^g(r - R\Omega) + 3\Omega I^g(r - R\Omega) + \chi^g Q(r - R\Omega) \right] e^{-R\Sigma^g}. \end{aligned}$$

Integráljuk /2.6/-ot a teljes térszögre, majd szorozzuk /2.6/-ot Ω -val és ugyancsak integráljunk a teljes térszögre.

Vezessük be a

$$r - R\Omega = r', \quad r - R_0\Omega = r_0$$

jelöléseket. Érvényesek a következő összefüggések:

$$dR d\Omega = \frac{dV}{|r-r'|^2}$$

$$d\Omega = \frac{dF_0(r-r_0)}{|r-r_0|^3}$$

$$\Omega = \frac{r-r'}{|r-r'|}$$

$$R_0 = |r-r_0|.$$

Igy /2.6/-ból a következő egyenleteket kapjuk:

$$\begin{aligned} \psi_{q,i}(r) &= \frac{\delta_{pq}}{n_i} \int dF_0 \bar{A}_i \left(\frac{r-r_0}{|r-r_0|} \right) \frac{r-r_0}{|r-r_0|^3} e^{-|r-r_0|\Sigma^q} \\ &+ \frac{1}{4\pi} \sum_{0 \rightarrow q} \int dV \frac{e^{-\Sigma^q|r-r'|}}{|r-r'|^2} \left[\psi_{q,i}(r') + 3\mu^{q \rightarrow q} \frac{r-r'}{|r-r'|} J_{q,i}(r') \right] \\ &+ \frac{1}{4\pi} \int dV \frac{e^{-\Sigma^q|r-r'|}}{|r-r'|^2} \left[F_{q,i}(r') + 3 \frac{r-r'}{|r-r'|} I_{q,i}(r') + \chi^q Q_i(r') \right] \end{aligned} \quad |2.7a|$$

$$\begin{aligned} J_{q,i} &= \frac{\delta_{pq}}{n_i} \int dF_0 \frac{r-r_0}{|r-r_0|} \bar{A}_i \left(\frac{r-r_0}{|r-r_0|} \right) \frac{r-r_0}{|r-r_0|} \frac{e^{-\Sigma^q|r-r_0|}}{|r-r_0|^2} \\ &+ \frac{1}{4\pi} \sum_{0 \rightarrow q} \int dV \frac{e^{-\Sigma^q|r-r'|}}{|r-r'|^2} \frac{r-r'}{|r-r'|} \left[\psi_{q,i}(r') + 3\mu^{q \rightarrow q} \frac{r-r'}{|r-r'|} J_{q,i}(r') \right] \\ &+ \frac{1}{4\pi} \int dV \frac{e^{-\Sigma^q|r-r'|}}{|r-r'|^2} \frac{r-r'}{|r-r'|} \left[F_{q,i}(r') + 3 \frac{r-r'}{|r-r'|} I_{q,i}(r') + \chi^q Q_i(r') \right] \end{aligned} \quad |2.7b|$$

A /2.7/ egyenlet megoldására szolgáló módszert a következő részben tárgyaljuk. Most nézzük meg, hogy ψ és J ismeretében hogyan kaphatjuk meg a $\beta_{pq,ij}$, $\bar{T}_{pq,ij}$ mátrixelemeket. Vegyük /2.6/-ot az $r=r_0$, illetve az $r=r_0$ helyen, szorozzunk $A_j(\Omega)$, illetve $\bar{A}_i(\Omega)$ -val és integráljunk:

$$\beta_{pq,ij}^a = \frac{d_{pq}}{n_i n_j} \int dF_a' \bar{A}_j \left(\frac{r_a - r_a'}{|r_a - r_a'|} \right) A_i \left(\frac{r_a - r_a'}{|r_a - r_a'|} \right) \frac{r_a - r_a'}{|r_a - r_a'|^3} e^{-\Sigma^q |r_a - r_a'|} + \quad /2.8a/$$

$$+ \frac{1}{4\pi n_j} \sum_0^{q-1} \int dV \frac{e^{-\Sigma^q |r_a - r'|}}{|r_a - r'|^2} A_j \left(\frac{r_a - r'}{|r_a - r'|} \right) \left[\psi_{q,i}(r') + 3\mu^{q-1} \frac{r_a - r'}{|r_a - r'|} J_{q,i}(r') \right]$$

$$+ \frac{1}{4\pi n_j} \int dV \frac{e^{-\Sigma^q |r_a - r'|}}{|r_a - r'|^2} A_j \left(\frac{r_a - r'}{|r_a - r'|} \right)$$

$$\cdot \left[F_{q,i}(r') + 3 \frac{r_a - r'}{|r_a - r'|} I_{q,i}(r') + \chi^q Q_i(r') \right]$$

$$\gamma_{pq,ij}^a = \frac{d_{pq}}{n_i n_j} \int dF_a' \bar{A}_i \left(\frac{r_b - r_a'}{|r_b - r_a'|} \right) \bar{A}_j \left(\frac{r_b - r_a'}{|r_b - r_a'|} \right) \frac{r_b - r_a'}{|r_b - r_a'|^3} e^{-\Sigma^q |r_b - r_a'|}$$

$$+ \frac{1}{4\pi n_j} \sum_0^{q-1} \int dV \frac{e^{-\Sigma^q |r_b - r'|}}{|r_b - r'|^2} \bar{A}_j \left(\frac{r_b - r'}{|r_b - r'|} \right) \left[\psi_{q,i}(r') + 3\mu^{q-1} J_{q,i}(r') \right]$$

$$+ \frac{1}{4\pi n_j} \int dV \frac{e^{-\Sigma^q |r_b - r'|}}{|r_b - r'|^2} \bar{A}_j \left(\frac{r_b - r'}{|r_b - r'|} \right) \left[F_{q,i}(r') + 3 \frac{r_b - r'}{|r_b - r'|} I_{q,i}(r') + \chi^q Q_i(r') \right]$$

A numerikus számítások szempontjából könnyebbséget jelent, ha a /2.7a/ egyenleten elvégezzük a következő átalakítást [5]. Fennáll a következő azonosság:

$$\int dV J(r') \frac{r - r'}{|r - r'|^3} e^{-\Sigma |r - r'|} = \Sigma \int dV J(r') \operatorname{grad}_{r'} \int_{|r - r'| \Sigma}^{\infty} dx \frac{e^{-x}}{x^2}$$

$$= \Sigma \int dF J(r') \int_{\Sigma |r - r'|}^{\infty} dx \frac{e^{-x}}{x^2} - \Sigma \int dV \int_{\Sigma |r - r'|}^{\infty} dx \frac{e^{-x}}{x^2} \operatorname{div} J(r'). \quad /2.9/$$

Itt egyben a Gauss-tételt is alkalmaztuk. Integráljuk a /2.4/ egyenletet a teljes térszögre:

$$\operatorname{div} J^q + (\Sigma^q - \Sigma_0^{q \rightarrow q}) \psi^q = F^q + \chi^q Q. \quad /2.10a/$$

Nyilvánvaló, hogy

$$\operatorname{div} I_{qi} + \sum_{l=1}^{q-1} \Sigma_1^{l \rightarrow q} (\Sigma^l - \Sigma_0^{l \rightarrow l}) \psi_{li} = \sum_{l=1}^{q-1} \Sigma_1^{l \rightarrow q} (F_{li}^l + \chi^l Q_i). \quad /2.10b/$$

/2.10/-et és /2.9/-et /2.7a/-ba helyettesítve kapjuk:

$$\begin{aligned} \psi_{qi}(r) &= \frac{d_{pq}}{n_i} \int dF_a \bar{A}_i \left(\frac{r-r_a}{|r-r_a|} \right) \frac{r-r_b}{|r-r_b|^3} e^{-\Sigma^q |r-r_b|} \\ &+ \frac{1}{4\pi} \int dV \frac{e^{-\Sigma^q |r-r'|}}{|r-r'|^2} \left(\Sigma_0^{q \rightarrow q} \psi_{qi}(r') + F_{qi}(r') + \chi^q Q_i(r') \right) \\ &+ \frac{3}{4\pi} \mu^{q \rightarrow q} \Sigma_0^{q \rightarrow q} \int dV \left[(\Sigma^q - \Sigma_0^{q \rightarrow q}) \psi_{qi}(r') - F_{qi}(r') + \chi^q Q_i \right] \frac{E_2(\Sigma^q |r-r'|)}{|r-r'|} \\ &+ \frac{3}{4\pi} \int dV \frac{E_2(\Sigma^q |r-r'|)}{|r-r'|} \sum_{l=1}^{q-1} \Sigma_1^{l \rightarrow q} \left[(\Sigma^l - \Sigma_0^{l \rightarrow l}) \psi_{li} - F_{li} - \chi^l Q_i \right] \\ &+ \frac{3}{4\pi} \mu^{q \rightarrow q} \Sigma_0^{q \rightarrow q} \left[J_{qi}(r_a) \int dF_a \frac{E_2(\Sigma^q |r-r'|)}{|r-r'|} + J_{qi}(r_b) \int dF_b \frac{E_2(\Sigma^q |r-r'|)}{|r-r'|} \right] \\ &+ \frac{3}{4\pi} \left[-I_{qi}(r_a) \int dF_a \frac{E_2(\Sigma^q |r-r'|)}{|r-r'|} + I_{qi}(r_b) \int dF_b \frac{E_2(\Sigma^q |r-r'|)}{|r-r'|} \right]. \end{aligned}$$

A /2.7a'/ egyenlet előnye a /2.7a/-val szemben az, hogy benne J -nek mindössze két értéke fordul elő, és ez megkönnyíti a /2.7/ csatolt egyenletrendszer megoldását.

3/ A /2.7/ egyenletrendszer megoldásának módszere

A /2.7/ integrál egyenletrendszert a Krülov-Bogoljubov módszerrel oldjuk meg [4]. E módszer során az integrálás tartományát résztartományokra osztjuk, ezeken a tartományokon belül az ismeretlen függvényeket állandóknak tekintjük, és az integrálás alól kiemeljük. A teljes tartományra vett integrál az ilyen résztartományokra vett integrálok összege lesz. Ilyen módon egy lineáris egyenletrendszerhez jutunk, amelynek együtthatói a megfelelő integrálok elvégzésével meghatározhatók:

$$\begin{aligned} \Psi_{qi}^k &= \delta_{pq} H_k^{qi} + \sum_{m=1}^N \left[M_{km}^q \sum_0^{q \rightarrow q} + 3N_{km}^q \left(\sum^q - \sum_0^{q \rightarrow q} \right) \right] \Psi_{qi}^m \\ &+ \sum_{m=1}^N \left\{ \left(M_{km}^q - 3N_{km}^q \right) \left(F_{qi}^m + \chi^q Q_i^m \right) + \right. \end{aligned} \quad 13.1a1$$

$$3N_{km}^q \mu^{q \rightarrow q} \sum_0^{q \rightarrow q} \sum_{\ell=1}^{q-1} \sum_1^{\ell \rightarrow q} \left[\left(\sum^\ell - \sum_0^{\ell \rightarrow \ell} \right) \Psi_{\ell i}^m - F_{\ell i}^m - \chi^\ell Q_i^m \right] \left\{ \right.$$

$$+ 3\mu^{q \rightarrow q} \sum_0^{q \rightarrow q} \left[-J_{qi}^{\prime} U_k^{qa} + J_k^N U_k^{qb} \right]$$

$$+ 3 \left[-I_{qa}^{\prime} U_k^{qa} + I_{qi}^N U_k^{qb} \right]$$

$$J_{qi}^k = \delta_{pq} G_k^{qia} + 3 \sum_{m=1}^N L_{km}^q \mu^{q \rightarrow q} \sum_0^{q \rightarrow q} J_{qi}^m$$

$$+ \sum_{m=1}^N \left\{ K_{km}^q \left(\sum_0^{q \rightarrow q} \Psi_{qi}^m + F_{qi}^m + \chi^q Q_i^m \right) + 3L_{km}^q I_{qi}^m \right\} \quad 13.1b1$$

ahol

$$H_k^{qia} = \frac{1}{n_i} \int dF_a \bar{A}_i \left(\frac{r_k - r_a}{|r_k - r_a|} \right) \frac{r_k - r_a}{|r_k - r_a|^3} e^{-|r_k - r_a| \Sigma^q} \quad 13.2a1$$

$$G_k^{qia} = \frac{1}{n_i} \int dF_a \bar{A}_i \left(\frac{r_k - r_a}{|r_k - r_a|} \right) \frac{(r_k - r_a)^2}{|r_k - r_a|^4} e^{-|r_k - r_a| \Sigma^q} \quad 13.2b/$$

$$M_{km}^q = \frac{1}{4\pi} \int_{V_m} dV \frac{e^{-\Sigma^q |r_k - r'|}}{|r_k - r'|^2} \quad 13.2c/$$

$$N_{km}^q = \frac{1}{4\pi} \int_{V_m} dV \frac{E_2(\Sigma^q |r_k - r'|)}{|r_k - r'|} \quad 13.2d/$$

$$K_{km}^q = \frac{1}{4\pi} \int_{V_m} dV \frac{e^{-\Sigma^q |r_k - r'|}}{|r_k - r'|^2} \frac{r_k - r'}{|r_k - r'|} \quad 13.2e/$$

$$L_{km}^q = \frac{1}{4\pi} \int_{V_m} dV \frac{e^{-\Sigma^q |r_k - r'|}}{|r_k - r'|^2} \left(\frac{r_k - r'}{|r_k - r'|} \right)^2 \quad 13.2f/$$

$$U_k^{qa} = \frac{1}{4\pi} \int dF_a \frac{E_2(\Sigma^q |r_k - r'|)}{|r_k - r'|} \quad 13.2g/$$

A /2.8/ formulák alapján kifejezhetjük a keresett operátor mátrix-elemeket is:

$$\beta_{pq,ij}^a = \sum_{m=1}^N \left\{ D_{mj}^{aq} \left(\Sigma_0^{q \rightarrow q} \psi_{qi}^m + F_{qi}^m + X^q Q_i^m \right) \right. \quad 13.3a/$$

$$\left. + 3E_{mj}^{aq} \left(\mu^{q \rightarrow q} \Sigma_0^{q \rightarrow q} J_{qi}^m + I_{qi}^m \right) \right\} + GA_{qij}^{aa}$$

$$\tau_{pq,ij}^a = \delta_{pq} GA_{qij}^{ab} + \sum_{m=1}^N \left\{ \bar{D}^{bq} \left(\Sigma_0^{q \rightarrow q} \psi_{qi}^m + F_{qi}^m + X^q Q_i^m \right) \right. \quad 13.3b/$$

$$\left. + 3\bar{E}_{mj}^{bq} \left(\mu^{q \rightarrow q} \Sigma_0^{q \rightarrow q} J_{qi}^m + I_{qi}^m \right) \right\}$$

$$GA_{qij}^{ax} = \frac{1}{n_i n_j} \int_{F_a} dF_a \bar{A}_i \left(\frac{r - r_a}{|r - r_a|} \right) \bar{A}_j \left(\frac{r - r_a}{|r - r_a|} \right) \frac{r - r_a}{|r - r_a|^3} e^{-\Sigma^q / |r - r_a|} \quad /3.4a/$$

$$D_{mj}^{aq} = \frac{1}{4\pi n_j} \int dV A_j \left(\frac{r_a - r'}{|r_a - r'|} \right) \frac{e^{-\Sigma^q / |r_a - r'|}}{|r_a - r'|^2} \quad /3.4b/$$

$$E_{mj}^{aq} = \frac{1}{4\pi n_j} \int_{V_m} dV A_j \left(\frac{r_a - r'}{|r_a - r'|} \right) \frac{r_a - r'}{|r_a - r'|} \frac{e^{-\Sigma^q / |r_a - r'|}}{|r_a - r'|^2} \quad /3.4c/$$

A \bar{D}_{mj}^{bq} és \bar{E}_{mj}^{bq} csupán abban különbözik D_{mj}^{aq} és E_{mj}^{aq} től, hogy a helyébe b -t és A_j helyébe \bar{A}_j -t kell írni.

A /3.1/ egyenletek megoldása iterációval történik. Három egymásba skatulyázott iterációs ciklusra van szükség.

a/ A legbelső iteráció során a /3.1a/ egyenletben adottaknak tekintjük az F_{qi}^m , Q_i^m , ψ_{qi}^m , I_{qi}^m , J_{qi}^m , J_{qi}^N mennyiségeket, a jobb oldalon álló ψ_{qi}^m helyébe írjuk a megelőző iterációból kapottat, és a bal oldalon kapjuk a következő iteráltat. Az iteráció lezárása után /az egymásutáni iteráltak relatív eltérése egy adott határnál kisebb/ a kapott ψ_{qi}^m -et a /3.1b/-be írjuk. Itt is F_{qi}^m , Q_i^m , I_{qi}^m adottnak tekintendő, a jobboldali J_{qi}^m helyébe írjuk a megelőző iteráltat, és a baloldalon kapjuk a következőt.

b/ Miután J_{qi}^m -t megkaptuk, tovább léphetünk a közbeeső iterációban, amely a /3.1a/-ban az J_{qi}^m és J_{qi}^N tagokra vonatkozik.

Ezek az iterációs ciklusok a legnagyobb energiájú csoportból kiindulva lefelé minden csoportra elvégezendők.

c/ Miután megkaptuk az összes ψ_{qi}^m -t minden csoportra, meghatározzuk a Q_i^m -t és, ezzel tovább lépve a külső iterációs ciklusban /forrás iteráció/ előlről kezdjük a fenti ciklusokat.

Az iterációk legelső kiinduló értékei:

$$Q_i^{m(0)} \equiv 0, \quad \psi_{qi}^{m(0)} = \delta_{pq} H_m^{qia}, \quad J_{qi}^m = \delta_{pq} G_m^{qia}.$$

Miután megkaptuk az összes ψ_{qi}^m és J_{qi}^m , a /3.3/ egyenletekből meghatározhatjuk a $\beta_{pq,ij}^\alpha$ -t és $\tau_{pq,ij}^\alpha$ -t.

4/ Az egyenletek együtthatóinak meghatározása speciális geometriai viszonyok mellett

Mint már említettük, ebben a cikkben sík, gömb vagy hengerszimmetrikus rétegekkel foglalkozunk. E két utóbbi esetben lehet tömör gömbről vagy hengerről is szó. Ilyenkor a formalizmusnak egy olyan határesetét vesszük, amelyben az F_a felület ponttá, illetve vonallá zsugorodik, és csak az F_b felület marad véges méretű. Az erre vonatkozó mennyiségek őrzik meg csupán értelmüket.

A sík, gömb-, hengerszimmetrikus rendszerek egyméretűek abban az értelemben, hogy bennük a neutroneloszlás csak egy változótól függ, amelyet a továbbiakban s -sel jelölünk. Az s változó értékének $[s_a, s_b]$ intervallumát az F_a felülettől az F_b felületig N osztóponttal egyenletesen felosztjuk, úgy, hogy az 1. és N -dik osztópont az s_a , illetve s_b határpontoktól fél osztásnyira az intervallum belsejébe essék. Az így kapott s_1, s_2, \dots, s_N osztópont rendszer mellett még felvesszünk segédosztópont rendszert: a rész intervallumok felező pontjait: $s_a = s_{1/2}, s_{3/2}, \dots, s_{N-1/2} = s_b$. Tehát az előző részben tárgyalt integrálegyenlet algebrai egyenletté való alakítását konkrétan a következő megfeleltetés útján végezzük el:

$$\int_{V_m} dV \longrightarrow \int_{s_{m-1/2}}^{s_{m+1/2}} ds \int dF$$

$$F(s)$$

$$f^m = f(s_m)$$

A sík és gömbszimmetrikus rendszereknek közös sajátságai vannak. Ezek közé tartozik az $A_i(\Omega)$, illetve $\bar{A}_i(\Omega)$ függvényrendszerek megválasztásának kérdése is. Ezek a függvények ugyanis mindkét esetben az Ω -nak a felület normálisával bezárt szögének koszinuszától, μ -tól függnek. A konkrét megválasztást illetően a sokféle lehetőség közül kettőt kívánunk kiemelni:

1. $A_i(\mu) = \bar{A}_i(\mu) = P_{2i+1}(\mu)$ /4.1/

azaz a páratlan indexű Legendre-polinomok rendszere. Az /1.5'/ határfeltételeket tekintve ez a megválasztás megfelel a Marshak-féle határfeltételekben rejlő megválasztásnak, azaz /1.5'/ lényegében a Marshak-féle határfeltétel alakját veszi fel.

$$2. \quad \bar{A}_i(\mu) = P_i(2\mu-1) \quad 14.2a1$$

$$A_i(\mu) = P_i(2\mu+1) \quad 14.2b1$$

Ez a megválasztás az /1.5'/ határfeltételekben az Yvon-Mertens-módszer határfeltételeihez vezet [6].

Mindkét esetben az $A_i(\mu)$, illetve $\bar{A}_i(\mu)$ a μ -nek polinomjai. Ezért a /3.2a/, /3.2b/ és /3.4/ mennyiségek a

$$\omega_n^q(r-r') = \left(\frac{r-r'}{|r-r'|} \right)^n \frac{e^{-\Sigma^q |r-r'|}}{|r-r'|^2} \quad 14.31$$

kifejezés integráljaiból alkotott polinomokként fejezhetők ki.

A H_k^{qia} , G_k^{qia} és GA_a^{qik} mennyiségek meghatározásához

$$\omega F_{nk}^{qia} = \int_{F_a} dF_a \omega_n^q(r_k - r_a) \quad 14.41$$

tipusu integrálok kiszámítására van szükség.

A D_{mj}^{aq} , E_{mj}^{aq} , \bar{D}_{mj}^{aq} és \bar{E}_{mj}^{aq} mennyiségekhez

$$\omega V_n^{mkq} = \frac{1}{4\pi} \int_{V_m} dV \omega_n^q(r_k - r') \quad 14.51$$

tipusu integrálokat kell kiszámítani.

Megjegyezzük, hogy /3.2e/-ből és /3.2f/-ből látszik, hogy

$$K_{km}^q = \omega V_1^{mkq} \quad 14.6a1$$

$$L_{km}^q = \omega V_2^{mkq} \quad 14.6b1$$

Sík szimmetrikus rendszerekben:

$$dV = dx dy dz, \quad |r-r'| = \sqrt{[(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2]}$$

$$\mu = \frac{x-x'}{|r-r'|}$$

Ezeket behelyettesítve a /3.2c/-/3.2d/, /3.2g/, /4.3/-/4.6/ formulákba, valamint az (YZ) síkban polárváltozót bevezetve, az elemi integrálok elvégzése után kapjuk:

$$N_{km}^q = \frac{1}{2\Sigma^q} \operatorname{sign}(m-k) \left[E_2(\Sigma^q \Delta_{km}^-) - E_2(\Sigma^q \Delta_{km}^+) \right] \quad 14.7a/$$

$$+ \frac{\delta_{km}}{\Sigma^q} \left[1 - E_2(\Sigma^q \Delta_{kk}) \right]$$

$$N_{km}^q = \frac{1}{2\Sigma^q} \operatorname{sign}(m-k) \left[E_4(\Sigma^q \Delta_{km}^-) - E_4(\Sigma^q \Delta_{km}^+) \right] \quad 14.7b/$$

$$+ \frac{\delta_{km}}{\Sigma^q} \left[\frac{1}{3} - E_4(\Sigma^q \Delta_{kk}) \right]$$

$$U_k^{qa} = \frac{1}{2\Sigma^q} E_3(\Sigma^q \Delta_{k1}^-) \quad 14.7c/$$

$$\omega F_{nk}^{qa} = 2\pi \left[\operatorname{sign}(k-0.5) \right]^n E_{n+1}(\Sigma^q \Delta_{k1}^-) \quad 14.7d/$$

$$\omega F_{nk}^{qb} = 2\pi \left[\operatorname{sign}(k-N-0.5) \right]^n E_{n+1}(\Sigma^q \Delta_{kN}^+) \quad 14.7e/$$

$$\omega V_n^{mkq} = \frac{1}{2\Sigma^q} \left[\operatorname{sign}(k-m) \right]^{n+1} \left[E_{n+2}(\Sigma^q \Delta_{km}^+) \right] \quad 14.7f/$$

$$- E_{n+2}(\Sigma^q \Delta_k) \left] + \frac{\delta_{km}}{2\Sigma^q} (1+(-1)^n) \left(\frac{1}{n+1} - E_{n+2}(\Sigma^q \Delta_{kk}) \right)$$

ahol

$$\Delta_{km}^\pm = |X_{m \pm 1/2} - X_k| = h |m-k \pm 0.5|$$

h a rácsosztás; $\Delta_{kk}^- = \Delta_{kk}^+ = \Delta_{kk}$.

Gömbszimmetrikus rendszerekben:

$$dV = \rho^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi d\rho$$

$$\mu = \frac{r-r'}{|r-r'|} = \frac{r-\rho \cos \vartheta}{\sqrt{\rho^2 + r^2 - 2r\rho \cos \vartheta}} \quad 0 \leq \vartheta \leq \arccos \frac{r_0}{\rho} + \arccos \frac{r_0}{r}$$

Tehát hasonlóan a síkszimmetrikus esethez:

$$M_{km}^q = \left\{ \frac{1}{2\Sigma^q} \operatorname{sign}(m-k) \left[E_2(\Sigma^q \Delta_{km}^-) - E_2(\Sigma^q \Delta_{km}^+) \right] \right. \\ \left. + \frac{d_{km}}{\Sigma^q} \left[1 - E_2(\Delta_{kk}) \right] - \frac{h}{2} E_1(\Sigma^q |d_{km}|) \frac{r_m}{r_k} \right\} \quad /4.8a/$$

$$N_{km}^q = \frac{r_m}{r_k} \left\{ \frac{1}{2\Sigma^q} \operatorname{sign}(m-k) \left[E_4(\Sigma^q \Delta_{km}^-) - E_4(\Sigma^q \Delta_{km}^+) \right] \right. \\ \left. + \frac{d_{km}}{\Sigma^q} \left[1 - E_4(\Sigma^q \Delta_{kk}) \right] - h E_3(\Sigma^q |d_{km}|) \right\} \quad /4.8b/$$

$$U_k^{qa} = \frac{1}{2\Sigma^q} \frac{r_{1/2}}{r_k} \left[E_3(\Sigma^q \Delta_{k1}^-) - E_3(\Sigma^q |d_{ok}|) \right] \quad /4.8c/$$

$$\omega F_{nk}^{qa} = 2\pi \frac{r_a}{r_k} \frac{1}{(2r_k)^n} \int_1^\infty dt \frac{1}{t^{n+1}} \left\{ \left[t^2 |r_a - r_k| - \operatorname{sign}(r_a - r_k)(r_a + r_k) \right]^n \right. \\ \left. e^{-\Sigma^q |r_a - r_k| t} - \left[t^2 d_{ak} + \frac{r_k^2 - r_a^2}{d_{ak}} \right]^n e^{-\Sigma^q d_{ak}} \right\} \quad /4.8d/$$

$$\omega V_n^{mkq} = \frac{r_m}{(2r_k)^{n+1}} \int_1^\infty dt \frac{1}{t^{n+1}} \int_{r_m - 1/2}^{r_m + 1/2} d\varphi \left\{ \left[t^2 |\varphi - r_k| - \operatorname{sign}(\varphi - r_k)(\varphi - r_k) \right]^n \right. \\ \left. \cdot e^{-\Sigma^q |\varphi - r_k| t} - \left[t^2 d_{\varphi k} + \frac{r_k^2 - \varphi^2}{d_{\varphi k}} \right]^n e^{-\Sigma^q d_{\varphi k}} \right\} \quad /4.8e/$$

$$d_{km} = \sqrt{r_k^2 - r_a^2} + \sqrt{r_m^2 - r_a^2}.$$

A /4.8a/, illetve a /4.8b/ formulánál tekintetbe vettük, hogy az $E_1(x)$, illetve az $E_3(x)$ elegendően nagy argumentumok esetén simán viselkedik, ezért az integráljukra középértéktétel alkalmazható.

A hengeres geometria formulái lényegesen bonyolultabbak, mint az előzőek. Ebben a geometriában, hengerkoordináta rendszert használva:

$$r - r' = (r - \rho \cos \varphi, -\rho \sin \varphi, z - z'), \quad dV = r dr d\varphi$$

$$|r - r'| = \sqrt{[\rho^2 + r^2 + (z - z')^2 - 2r\rho \cos \varphi]}$$

$$-(\arccos \frac{r_a}{r} + \arccos \frac{r_a}{\rho}) \leq \varphi \leq \arccos \frac{r_a}{r} + \arccos \frac{r_a}{\rho} = \omega_\alpha(r, \rho)$$

Az integrálások folyamán az utóbbi két komponens eltűnik, úgy hogy csak az elsőket kell figyelembe venni. Tehát

$$M_{km}^q = \frac{1}{4\pi} \int_{\Gamma_{m-1/2}}^{\Gamma_{m+1/2}} \omega_a(x,y) \int_{-\omega_a(x,y)-\infty}^{\infty} dz \frac{e^{-\Sigma^q \sqrt{[\rho^2 + r_k^2 + z^2 - 2r_k \rho \cos \varphi]}}}{\rho^2 + r_k^2 + z^2 - 2r_k \rho \cos \varphi} \quad 14.9a)$$

$$= \sum_{\Gamma_{m-1/2}}^{\Gamma_{m+1/2}} \int \rho d\rho \quad NI(\Sigma^q r_k, \Sigma^q \rho)$$

$$N_{km}^q = \int_{\Gamma_{m-1/2}}^{\Gamma_{m+1/2}} d\rho \quad \rho NI(\Sigma^q r_k, \Sigma^q \rho) \quad 14.9b)$$

$$U_k^{qa} = r_1 NI(\Sigma^q r_k, \Sigma^q r_1) \quad 14.9c)$$

$$U_k^{qb} = r_N NI(\Sigma^q r_k, \Sigma^q r_N) \quad 14.9d)$$

ahol

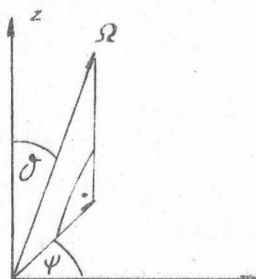
$$MI_a(x,y) = \frac{1}{4\pi} \int_{-\omega_a(x,y)-\infty}^{\omega_a(x,y)} d\varphi \int dz \frac{e^{-\sqrt{x^2 + y^2 + z^2 - 2xy \cos \varphi}}}{x^2 + y^2 + z^2 - 2xy \cos \varphi} \quad 14.10a)$$

$$NI_a(x,y) = \frac{1}{4\pi} \int_{-\omega_a(x,y)-\infty}^{\omega_a(x,y)} d\varphi \int dz \frac{E_2(\sqrt{[x^2 + y^2 + z^2 - 2xy \cos \varphi]})}{\sqrt{[x^2 + y^2 + z^2 - 2xy \cos \varphi]}} \quad 14.10b)$$

Az $A_i(\Omega)$ -t és $\bar{A}_i(\Omega)$ -t a /4.1/-hez hasonló módon választjuk meg, habár létezik a /4.2/-höz hasonló megválasztás lehetősége is. Ez a megválasztás

$$A_i(\Omega) = \bar{A}_i(\Omega) = \rho_n^m (\cos \vartheta) \cos m\varphi$$

/m és n páratlan/.



Itt ϑ a z tengellyel bezárt szög és ψ a vetület polár tengellyel bezárt szöge /3. ábra/. Könnyen belátható, hogy

$$\sin \vartheta \cos \psi = \frac{r - \rho \cos \varphi}{\sqrt{r^2 + \rho^2 + z^2 - 2r\rho \cos \varphi}}$$

$$\cos \vartheta = \frac{z}{\sqrt{r^2 + \rho^2 + z^2 - 2r\rho \cos \varphi}}$$

3. ábra

Ismeretes, hogy [7]

$$P_n^m(\cos \vartheta) = (-1)^m \sin^m \vartheta \frac{d^m P_n(\cos \vartheta)}{d \cos \vartheta}$$

$$\cos m \psi = 2^{m-1} \cos^m \psi + \sum_{k=1}^{\left[\frac{m}{2}\right]} 2^{m-2k-1} \frac{m}{k} \binom{m-k-1}{k-1} (-1)^k \cos^{m-2k} \psi$$

Tehát

$$\begin{aligned} \sin^m \vartheta \cos m \psi &= 2^{m-1} (\cos \psi \sin \vartheta)^m + \sum_{k=1}^{\left[\frac{m}{2}\right]} (-1)^k 2^{m-1-2k} \binom{m-k-1}{k-1} \\ &\cdot (\cos \psi \sin \vartheta)^{m-2k} (1 - \cos^2 \vartheta)^k \\ &= 2^{m-1} \left(\frac{r - \rho \cos \varphi}{\sqrt{r^2 + \rho^2 + z^2 - 2r\rho \cos \varphi}} \right)^m + \sum_{k=1}^{\left[\frac{m}{2}\right]} (-1)^k 2^{m-1-2k} \binom{m-k-1}{k-1} \end{aligned}$$

$$\cdot \left(\frac{r - \rho \cos \varphi}{\sqrt{\rho^2 + r^2 + z^2 - 2r\rho \cos \varphi}} \right)^{m-2k} \left(1 - \frac{z^2}{\rho^2 + r^2 + z^2 - 2r\rho \cos \varphi} \right)^k$$

Mivel $\frac{dP_n(\cos \vartheta)}{d \cos \vartheta}$ $n =$ páratlan esetén $\cos \vartheta$ -nak csupán páros kitevőjű hatványát tartalmazhatja, azt mondhatjuk, hogy $A_i(\Omega)$

$$\left(\frac{r - \rho \cos \varphi}{\sqrt{\rho^2 + r^2 + z^2 - 2r\rho \cos \varphi}} \right)^s \left(\frac{z^2}{\rho^2 + r^2 + z^2 - 2r\rho \cos \varphi} \right)^t$$

alaku tagok lineáris kombinációjaként fejezhető ki. Tehát a /3.2a/, /3.2b/ és /3.4a/ mennyiségek meghatározásához a

$$\omega_{st,k}^{Fqa} = r_1 \int_{-\omega(r_1,r_k)}^{\omega(r_1,r_k)} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{z^{2t} (r_k - r_1 \cos \varphi)^s e^{-\sum^q \sqrt{r_k^2 + r_1^2 + z^2 - 2r_1 r_k \cos \varphi}}}{(r_1^2 + r_k^2 + z^2 - 2r_1 r_k \cos \varphi)^{t+1+s/2}} \quad /4.11a/$$

mennyiségekre és a /3.4b/ és /3.4c/ kifejezések kiszámításához

$$\omega_{st,k}^{Vqk} = \frac{1}{4\pi} \int_{\Gamma_{m-1/2}}^{\Gamma_{m+1/2}} d\varphi \int_{-\omega(r_k,\varphi)}^{\omega(r_k,\varphi)} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{z^{2t} (r_k - \varrho \cos \varphi)^s e^{-\sum^q \sqrt{r_k^2 + \varrho^2 + z^2 - 2r_k \varrho \cos \varphi}}}{(r_k^2 + \varrho^2 + z^2 - 2r_k \varrho \cos \varphi)^{t+1+s/2}} \quad /4.11b/$$

mennyiségekre van szükség. Nyilvánvaló, hogy

$$K_{km}^q = \omega V_{10,m}^{qk}$$

$$L_{km}^q = \omega V_{20,m}^{qk}$$

Az ismerttetett formalizmus elegendő alapot nyújt arra, hogy egyszerű és áttekinthető módon meghatározhassuk egy sík, gömb, vagy henger-szimmetrikus réteg áteresztési, illetve visszaverési mátrixát, a szögeloszlásra vonatkozóan tetszőleges pontossággal.

I r o d a l o m

- [1] Орлов, В.В.: Нейтронная физика (сборник) Госатомиздат, 1961. 179
- [2] Вертеш, П.: Атомная Энергия, 22, 42. /1967/
- [3] Vértés P.: publikálatlan
- [4] Марчук, Г.И.: Методы расчёта ядерных реакторов, Атомиздат, 1961
- [5] Davison, B.: Neutron Transport Theory, Oxford, 1957.
- [6] Mertens, R.: Compt. Rend. Acad. Sci. 236, 1753 /1953/
- [7] Градштейн, И.С., Рижик, И.М.: Таблицы интегралов, сум, рядов и произведений, Москва, 1963

Érkezett: 1967. febr. 23.

KFKI Közl. 15.évf. 3.szám, 1967.

BICKLEY - FÜGGVÉNYEK POLINOMKÖZELITÉSE

Írta: Németh Géza

Összefoglalás

A dolgozat polinomközelítéseket tartalmaz a Bickley-függvények, a

$$K_{i_n}(x) = \int_x^\infty K_{i_{n-1}}(t) dt, \quad K_{i_0}(x) = K_0(x), \quad n = 1, 2, \dots,$$

integrálok kiszámításához.

1/ A reaktorfizikában [1], továbbá egyéb fizikai számításoknál [2] szerepet játszanak a Bickley függvények, a

$$K_{i_n}(x) = \int_x^\infty K_{i_{n-1}}(t) dt, \quad K_{i_0}(x) = K_0(x), \quad n = 1, 2, \dots, \quad (1)$$

integrálok. /A $K_0(x)$ a képzetes argumentumu irreguláris másodfajú Bessel-függvényt jelöli./

Az alábbiakban röviden vázolja a számítás menetét, polinom közelítéseket adunk meg e függvények kiszámításához.

Olyan típusu közelítéseket fogunk meghatározni, amelyek a Bickley-függvények aszimptotikájához igazodnak mind $x \rightarrow 0$, mind $x \rightarrow \infty$ esetére.

Az (1) definíciós integrált Cauchy formulája segítségével kompaktabb alakban írhatjuk fel:

$$K_{i_n}(x) = \frac{1}{(n-1)!} \int_x^\infty K_0(t) (t-x)^{n-1} dt, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2)$$

Ezt az integrált továbbá a következőképp alakíthatjuk át:

$$K_{i_n}(x) = \frac{1}{(n-1)!} \int_0^\infty K_0(t) (t-x)^{n-1} dt + \frac{(-1)^n}{(n-1)!} \int_0^x (x-t)^{n-1} K_0(t) dt$$

Innen a binomiális tétel, továbbá az

$$\int_0^{\infty} K_0(t) t^k dt = \frac{\sqrt{\pi}}{2} k! \frac{\Gamma(\frac{k+1}{2})}{\Gamma(\frac{k+2}{2})}$$

azonosság felhasználásával végül is azt kapjuk, hogy

$$K_{i_n}(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(-x)^{n-1-k}}{(n-1-k)!} \frac{\Gamma(\frac{k+1}{2})}{\Gamma(\frac{k+2}{2})} + \frac{(-x)^n}{(n-1)!} \int_0^1 (1-t)^n K_0(tx) dt. \quad (3)$$

A (3) képletből látható, hogy a $K_{i_n}(x)$ függvény $x \rightarrow 0$ esetén a $K_0(x)$ -ből származó logaritmusos szingularitással rendelkezik. Az $x \rightarrow \infty$ aszimptotika meghatározásához a (2) képletben szukcesszive használjuk $K_0(x)$ alábbi integrálalakját:

$$K_0(x) = \int_1^{\infty} e^{-xt} (t^2-1)^{-1/2} dt.$$

Könnyen láthatóan az integrálások elvégzése után $K_{i_n}(x)$ a következő lesz:

$$K_{i_n}(x) = \int_1^{\infty} e^{-xt} t^{-n} (t^2-1)^{-1/2} dt.$$

Alkalmazzuk erre az integrálra az $t = 1 + \frac{1}{x} \gamma$ helyettesítést, ekkor az az alábbiba megy át:

$$K_{i_n}(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x} \varphi_n(x); \quad \varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\gamma} \gamma^{-1/2} \left(1 + \frac{1}{2x} \gamma\right)^{-\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{1}{x} \gamma\right)^{-n} d\gamma. \quad (4)$$

Mivel $\varphi_n(x) = 1 + O\left(\frac{1}{x}\right)$, $x \rightarrow \infty$,

a (4) képlet megmutatja az aszimptotika típusát. A $\varphi_n(x)$ függvény $1/x$ hatványai szerint sorbafejthető

$$\varphi_n(x) \approx \sum_{k=0}^{\infty} \frac{C_k^{(n)}}{x^k}, \quad x \rightarrow \infty \quad (5)$$

$$C_k^{(n)} = (-1)^k \frac{(n)_{k(\frac{1}{2})_k}}{k!} {}_2F_1\left(-k, \frac{1}{2}, 1-n-k; \frac{1}{2}\right)$$

Mivel $k \rightarrow \infty$ esetére

$$P_k^{(n)} = {}_2F_1\left(-k, \frac{1}{2}, 1-n-k; \frac{1}{2}\right) \rightarrow 2^{1/2}$$

és

$$\frac{\binom{n}{k} \left(\frac{1}{2}\right)_k}{k!} = O((n+k)!) \quad , \quad k \rightarrow \infty \quad (6)$$

az /5/ sorfejtés nyilvánvalóan minden x -re divergens.

A Bickley-függvények az „ n ” paraméter függvényeként rekurzive is kiszámíthatók az

$$(n+2)y_{n+3} = -xy_{n+2} + (n+1)y_{n+1} + xy_n \quad , \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

képlet segítségével $(y_n = K_{i_n}(x))$ v.ö.: [3].

Elégséges tehát az első három függvény értékeit ismerni.

2/ A konkrét numerikus számításhoz /a függvény értékeinek gépi generálása/ polinomapproximációkat készítettünk. A /0,∞/ intervallumot két részre bontottuk; /0,4/-be eső x -ek esetén /kis argumentum/ a /3/, ill. /4, ∞ /-be eső x -ek esetén /nagy argumentum/ a /4/ képlethez hasonló közelítéseket határoztunk meg. A kis argumentumra érvényes képleteket a /3/ formula segítségével úgy készítettük, hogy $K_0(x)$ polinom közelítését t szerint kiintegráltuk:

$$K_{i_1}(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} + x \left\{ \left(\ln \frac{x}{2} + c \right) S_1^{(1)}(x) - S_2^{(1)}(x) \right\} ,$$

$$K_{i_2}(x) = 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} x - x^2 \left\{ \left(\ln \frac{x}{2} + c \right) S_1^{(2)}(x) - S_2^{(2)}(x) \right\} ,$$

$$K_{i_3}(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} - x + \frac{\sqrt{\pi}}{4} x^2 + \frac{x^3}{2} \left\{ \left(\ln \frac{x}{2} + c \right) S_1^{(3)}(x) - S_2^{(3)}(x) \right\} ,$$

ahol

$$S_1^{(i)}(x) = \sum_{k=0}^9 a_k^{(i)} t^k ,$$

$$S_2^{(i)}(x) = \sum_{k=0}^{10} b_k^{(i)} t^k , \quad t = \left(\frac{x}{4}\right)^2 \quad 0 \leq x \leq 4 .$$

$i = 1, 2, 3,$

Az $a_k^{(i)}$ ill. $b_k^{(i)}$ számokat /és az $S_2^{(i)}(x)$ $i=1,2$ polinom közelítésének hibáit, a H_n számokat/ az I., I., III., IV., V., VI. táblázatokban adjuk meg.

A nagy argumentumra vonatkozó polinomközelítéseink meghatározásánál az /5/ sorfejtést nem használtuk /divergenciája miatt/, hanem a következőképp jártunk el. A /6/ limeszre való tekintettel $\varphi_n(x)$ aszimptotikus

kifejtése hasonló a

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\eta} \eta^{-1/2} (1 + \eta/x)^{-n} d\eta$$

függvény aszimptotikus kifejtéséhez. Így $\psi_n(x)$ közelítését meghatározva, annak együtthatóit $\rho_k^{(n)}$ -el szorozva $\varphi_n(x)$ közelítését nyerhetjük. A

$\varphi_n(x)$ függvények közelítését $1/x$ hatványai szerint haladó Csebisev-polinom sor részletösszege segítségével készítettük el. Belátható [4] munkánk alapján/, hogy ez a sorfejtés, ellentétben $\psi_n(x)$ aszimptotikus kifejtésével, konvergens sorfejtés. A sorfejtés együtthatói explicite kifejezhetők a $K_0(x)$ és $K_1(x)$ Bessel-függvényekkel, melynek értékei táblázatból vehetők [5]. Így pl. az $n=1$ esetre vonatkozó Csebisev-sorfejtés együtthatóinak explicit kifejezése megtalálható [6] munkánkban. A vázolt módon elvégezve a számításokat, az alábbi kifejezéseket nyertük:

$$K_{i_1}(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x} \left\{ \sum_{k=0}^{12} \alpha_k \sigma^k + h_1 \right\},$$

$$K_{i_2}(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x} \left\{ \sum_{k=0}^{13} \beta_k \sigma^k + h_2 \right\}, \quad \sigma = 4/x, \quad x \geq 4.$$

$$K_{i_3}(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x} \left\{ \sum_{k=0}^{14} \gamma_k \sigma^k + h_3 \right\}.$$

Az $\alpha_k, \beta_k, \gamma_k$ számokat, valamint a megfelelő h_i / $i=1,2,3$ / hibákat a VII., VIII., IX. táblázatban adjuk meg.

3/ Végezetül megmutatjuk, hogy az α_n stb. számok meghatározásánál követett módszer alkalmazása ekvivalens a $\varphi_n(x)$ függvény olyan polinom sorfejtésének alkalmazásával, amely sor lényegében ekvikonvergens a $\psi_n(x)$ függvény Csebisev-sorfejtésével. Az egyszerűség kedvéért legyen $n=1$ / a többi esetben analóg a számítás/ és $x \geq 1$.

A $\psi_1(x)$ függvény Csebisev-sorfejtése a következő:

$$\psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\eta} \eta^{-1/2} (1 + \eta/x)^{-1} d\eta = A_0 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k A_k T_k^* \left(\frac{1}{x} \right), \quad x \geq 1.$$

A [6] munkánkban bebizonyítottuk, hogy

$$A_k = e^{-3 \cdot k^{2/3}} O(k^{1/3}), \quad n \rightarrow \infty.$$

Mivel

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\pi} \int_0^1 \omega^{-1/2} (1-\omega)^{-1/2} \frac{1}{1-\omega/2} \left[\psi_1(x) - \frac{\omega}{2} \psi_1\left(\frac{2x}{\omega}\right) \right] d\omega = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^1 \omega^{-1/2} (1-\omega)^{-1/2} \frac{1}{1-\omega/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\eta} \eta^{-1/2} \left[\frac{1}{1+\eta/x} - \frac{\omega/2}{1+\frac{2\omega}{2x}} \right] d\eta d\omega = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\eta} \eta^{-1/2} \frac{1}{(1+\eta/x)(1+\frac{2\eta}{2x})^{1/2}} d\eta \equiv \varphi_1(x), \end{aligned}$$

tehát $\varphi_1(x)$ integrális kapcsolatban áll $\psi_1(x)$ -el. Látható, hogy ha ebbe helyettesítjük $\psi_1(x)$ közelítését /ez megtehető, mert $x \geq 1$ esetén $\frac{2x}{\omega} > 1/$, akkor a sor együtthatóit az

$$\frac{1}{\pi} \int_0^1 \omega^{-1/2} (1-\omega)^{-1/2} \frac{1 - (\frac{\omega}{2})^{k+1}}{1 - \frac{\omega}{2}} d\omega$$

számokkal kell szorozni. Ezek pedig $\rho_k^{(1)}$ -el azonosak, tehát az említett eljárást alkalmaztuk. Nézzük most, milyen sorfejtést jelent ez. A $\varphi_1(x)$ -t és $\psi_1(x)$ összekötő relációba behelyettesítjük $\psi_1(x)$ Csebisev-sorfejtését, és az alábbira vezet:

$$\varphi_1(x) = A_0 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k A_k Q_k\left(\frac{1}{x}\right),$$

$$Q_k\left(\frac{1}{x}\right) = \frac{1}{\pi} \int_0^1 \omega^{-1/2} (1-\omega)^{-1/2} \frac{1}{1-\frac{\omega}{2}} \left[T_k^*\left(\frac{1}{x}\right) - \frac{\omega}{2} T_k^*\left(\frac{\omega}{2x}\right) \right] d\omega.$$

Mivel $|T_k^*(\frac{1}{x})| \leq 1, |Q_k(\frac{1}{x})| \leq 2\sqrt{2}-1 < 2$, így $\varphi_1(x)$ sorának konvergenciáját lényegében A_k határozza meg.

Tekintsük most újra a $\varphi_1(x)$ integrálkifejezését:

$$\varphi_1(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^1 \omega^{-1/2} (1-\omega)^{-1/2} \frac{1}{1-\frac{\omega}{2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\eta} \eta^{-1/2} \left[\frac{1}{1+\eta/x} - \frac{1}{1+\frac{\omega}{2} \frac{\eta}{x}} \right] d\eta d\omega;$$

végrehajtva az $\eta = u$ és $\eta = \frac{2}{\omega} u$ helyettesítéseket, és megcserélve az integrálás sorrendjét, kapjuk:

$$\varphi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{1}{u^{1/2} (1+\frac{u}{x})} \left[\sqrt{2} e^{-u} - \frac{1}{\pi \sqrt{2}} \int_0^1 \frac{(1-\omega)^{-1/2}}{1-\frac{\omega}{2}} e^{-\frac{2u}{\omega}} d\omega \right] du$$

Kiszámítva a belső integrált, kapjuk:

$$\varphi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \frac{e^{-u}}{u^{1/2} (1 + \frac{u}{x})} \left[1 - \frac{1}{\pi} \int_u^\infty K_0(z) dz \right] du.$$

Ennek a képletnek segítségével a $\varphi_1(x)$ függvény Csebisev-sorfejtése expliciten megadható

$$\varphi_1(x) = B_0 + 2 \sum_{k=1}^\infty B_k (-1)^k T_k^*\left(\frac{1}{x}\right) \quad x \geq 1$$

$$B_k = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \frac{e^{-u}}{u^{1/2} (1+u)^{1/2}} \frac{u^k}{(1+\sqrt{1+u})^{2k}} \left[1 - \frac{1}{\pi} \int_u^\infty K_0(z) dz \right] du.$$

A B_k számok aszimptotikus alakját $k \rightarrow \infty$ esetére a Laplace-módszer segítségével határoztuk meg, és az alábbi eredményt nyertük:

$$B_k = e^{-3k^{2/3}} O(k^{-1/3}), \quad k \rightarrow \infty.$$

Ebből a becslésből következik, hogy $\varphi_1(x)$ sorfejtései $T_k^*(\frac{1}{x})$ ill. $Q_k(\frac{1}{x})$ szerint ekvikonvergensek. Ezt akartuk bizonyítani.

T á b l á z a t o k

I.		II.	
K	$a_K^{(1)}$	k	$b_k^{(1)}$
0	.999999 9999998	0	.999999 9999998
1	1.333333 3333450	1	1.777777 7777817
2	.799999 9997664	2	1.359999 9999553
3	.253968 2561082	3	.501889 6450155
4	49382 7052398	4	.108367 6259952
5	6464 6794035	5	15348 6394478
6	607 7242116	6	1535 8309019
7	43 0762011	7	114 3571444
8	2 3149050	8	6 5892744
9	1278297	9	2974339
		10	133087

H = 5.10⁻¹³

III.

IV.

k	$\alpha_k^{(2)}$	k	$b_k^{(2)}$
0	.499999 9999999	0	.749999 9999999
1	.333333 3333363	1	.527777 7777795
2	.133333 3332944	2	.248888 8888749
3	31746 0320135	3	66704 4596286
4	4938 2705240	4	11330 5896519
5	538 7232836	5	1323 9468943
6	43 4088723	6	112 8028410
7	2 6922626	7	7 3155879
8	1286058	8	3732156
9	63915	9	151913
		10	6049

$H_2 \quad 3 \cdot 10^{-12}$

V.

VI.

k	$\alpha_k^{(3)}$	k	$b_k^{(3)}$
0	.333333 3333333	0	.611111 1111111
1	.133333 3333345	1	.237777 7777787
2	38095 2380841	2	76553 2879763
3	7054 6737808	3	15607 0658931
4	897 8673680	4	2141 7315156
5	82 8805052	5	210 0595611
6	5 7878496	6	15 4262354
7	3167368	7	8792890
8	135375	8	399984
9	6087	9	14758
		10	526

$H_3 \quad 5 \cdot 10^{-11}$

VII.

VIII.

k	α_k	k	β_k
0	.999999 999976	0	.999999 999944
1	-.156249 989199	1	-.281249 973592
2	.062987 583085	2	.168455 064664
3	-.040494 799868	3	-.145740 486164
4	.035661 741074	4	.162579 798320
5	-.038804 965125	5	-.216167 458428
6	.046290 170112	6	.311179 522789
7	-.052751 454565	7	-.431880 176688
8	.050740 534811	8	.518996 755699
9	-.037285 433775	9	-.496277 574051
10	.019045 632548	10	.351391 749349
11	-.005935 771520	11	-.171206 212682
12	.000843 457605	12	.050601 563962
		13	-.006818 004281
$h_1 = 4 \cdot 10^{-11}$		$h_2 = 6 \cdot 10^{-11}$	

IX.

0	.999999 999920
1	-.406249 958175
2	.320797 228751
3	-.346179 233127
4	.464356 970289
5	-.726075 804291
6	1.221552 579730
7	-2.000081 292063
8	2.894892 780148
9	-3.435153 968255
10	3.152695 121086
11	-2.118970 011569
12	.973314 252090
13	-.271644 863047
14	.034637 226299
$h_3 = 8 \cdot 10^{-11}$	

I r o d a l o m

- [1] Szeghő L.: Spektrumszámítások /kézirat/
- [2] Bhattacharya, P.C. et al.: Nuovo Cimento 24, 290 /1962/
Sömogyi, A., Uray, L.: Nuovo Cimento 26, 358 /1962/
- [3] Luke, Y.L.: Integrals of Bessel Functions. McGraw Hill,
London, 1962.
- [4] Németh G.: A $\psi(a, c; x)$ függvény polinomapproximációjáról.
KFKI Közl. 13, 163-170 /1965/
- [5] Gray, A., Mathews, G.B. and MacRobert, T.M.: Bessel Functions.
Macmillan, London, 1931.
- [6] Németh G.: Polinomapproximációk $\int_0^x e^{-u^2} du$ számításához.
KFKI Közl. 12, 201-204 /1964/

Érkezett: 1967. ápr. 5.

KFKI Közl. 15. évf. 3.szám, 1967.