

dr. Farkas Istvánné
Könyvtár
IV. épület

4 pld

Vol. 15. No. 4. 1967

OLVASÓTERMI PELDÁNY

1967 AUG - 12

KFKI

KÖZLEMÉNYEK

ОБОБЩЕНИЯ 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 Lméné
Megjelent: 1967. aug. 5.

Példányszám: 320
Rotaszám: 3117

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/



T A R T A L O M

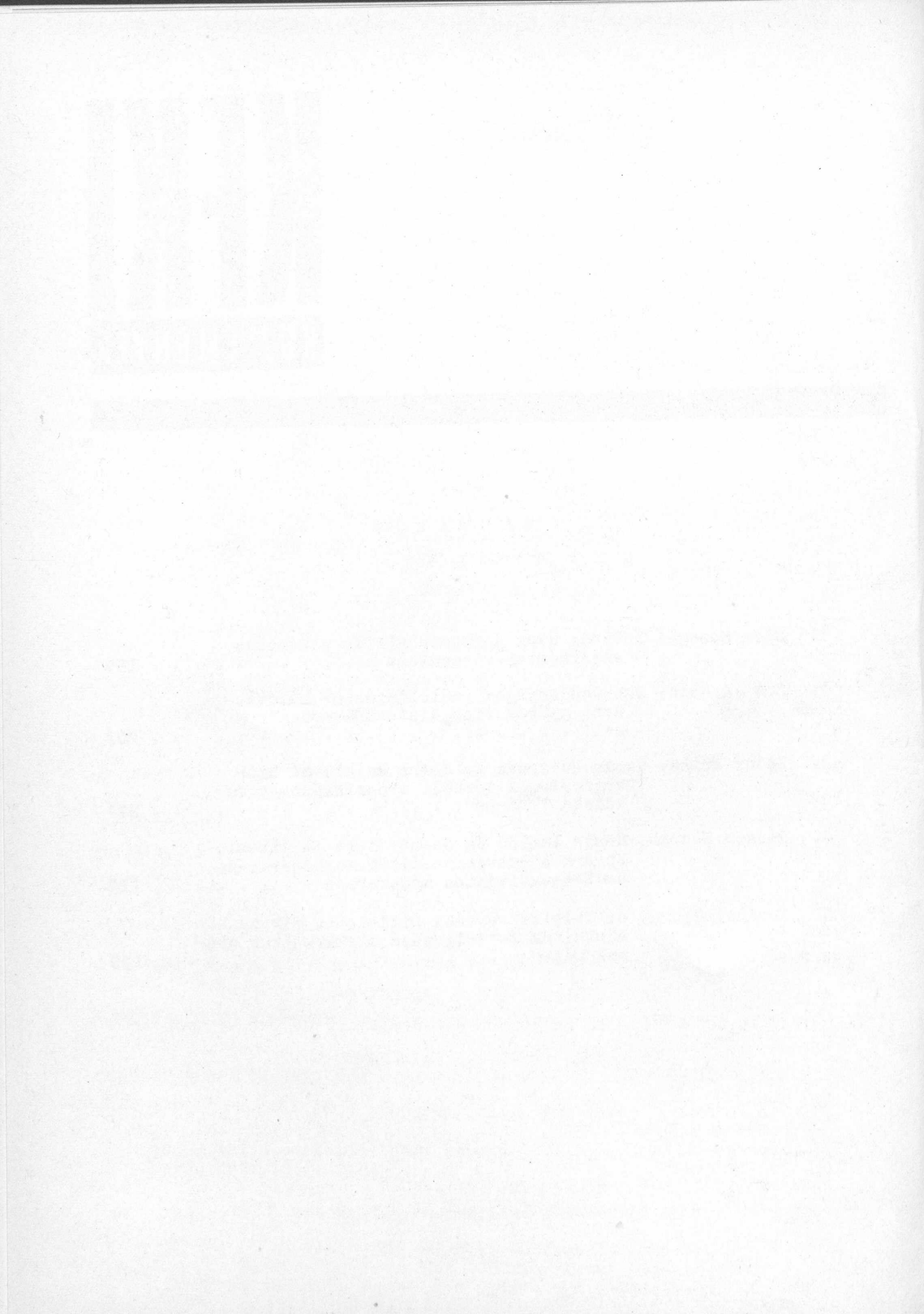
1. Kósa Somogyi István: Üveg állapotú alifás alkoholok
sugárkémiai vizsgálata 195

2. Erő Jánosné: Szerves anyagok radiolizisekor keletke-
zett gyökök vizsgálata ESR módszer-
rel 207

3. Zádor Erika: Gamma-sugárzás hatására keletkező hid-
rogénatomok térbeli eloszlásának vizs-
sgálata 77°K-on 223

4. Rausch Henrik, Csada Imréné és Szabó Elek: Szilikoklo-
roform nyomszennyezőinek meghatározása
neutronaktivációs módszerrel 229

5. Surányi György és Telbisz Ferenc: Digitizált mikroszkóp
adatainak feldolgozása elektronikus szá-
mológépen 239



Резюме

1. Радиоллиз стеклообразных алифатических спиртов

И.Коша-Шомоди

В алифатических спиртах $C_1 - C_5$, облученных γ -лучами ^{60}Co при температуре $77^\circ K$, образуются захваченные в ловушках электроны, которые имеют широкий спектр поглощения в видимой области. Максимумы спектров поглощения для этих спиртов в стеклообразном состоянии находятся при длине волны 520 нм, за исключением пропанола-2, имеющего свой максимум при 575 нм. Ловушками для электронов, повидимому, являются группы OH, взаимодействие которых со структурой стекол нами была изучена по измерениям их электрической проводимости и оптических свойств.

2. Исследование радикальных продуктов органических соединений, образовавшихся при γ -излучении методом ЭПР

М.Эрё

Методом ЭПР были изучены радикальные продукты органических соединений, образовавшихся при γ -излучении. При этом были идентифицированы радикалы и определены радиационно-химические выходы для четырех групп соединений, содержащих ароматических или насыщенных колец, обоих из них, или ароматические кольца с алифатической цепью. На основании известных выходов компонентов исследовали выполняемость закона аддитивности и в некоторых случаях указали ограничения при применении этого метода для установления передачи энергии.

3. Исследование пространственного распределения атомов H, образовавшихся при γ -облучении при температуре $77^\circ K$

Э.Задор

Было изучено пространственное распределение атомов H, образовавшихся при γ -излучении замороженных водных растворов хлорной кислоты, при температуре $77^\circ K$, с помощью спектров ЭПР. Сопоставление теоретических предположений с экспериментальными данными привело к выводу о неравномерном пространственном распределении атомов H, при малых дозах.

4. Определение следов загрязнения силикохлороформа нейтронным активационным методом

Х.Рауш, Г.Чада и Э.Сабо

Для определения следов загрязнения производных силикохлора ($SiHCl_3$, $SiHCl_4$), применяемых в качестве исходного материала при производстве полупроводникового кремния был разработан нейтронный активационный метод. В процессе определения были использованы как техника без разложения (гамма-спектрометрия и счёт совпадения) так и разделение смеси. Для разделения следов загрязнения Cu , As , Sb и P был разработан быстрый экстракционный метод. Метод пригоден как для анализа образца обогащенного трифенилметаном, так и для анализа образца чистого производного силикохлора.

5. Обработка данных, полученных полуавтоматами, с помощью вычислительной машины

Д.Шурани и Ф.Телбис

Были разработаны процедуры на языке "АЛГОЛ", с помощью которых данные измерения снимков пузырьковых камер подготавливаются к дальнейшим обработкам. Данные получают микроскопами-автоматами, изготовленными в ЦИФИ. Была разработана система "автолабеллинг" - названия топологических формаций даются автоматически. Следовательно описания события получают проще и короче. Дается метод ввода информации, и описываются две процедуры обработки данных.

S u m m a r i e s

1. Radiolysis of Aliphatic Alcohol Glasses

I. Kósa Somogyi

In $C_1 - C_5$ aliphatic alcohols irradiated with ^{60}Co gammas at $77^\circ K$ trapped electrons are formed which exhibit a broad optical absorption in the visible range. The absorption maximum is observed for the alcohols in glassy state at about 520 nm, except for propanol-2 which shows maximum absorption at 575 nm. Suitably oriented OM groups act as trapping sites for electrons. The relationship between the electron traps and the glass structure could be revealed by parallel electrical conductivity and optical measurements.

2. ESR-Study of the Radical Yield from the γ -radiolysis of Organic Compounds

Mrs. Maria Erő

The radical products in the γ -radiolysis of organic compounds have been investigated by ESR method. The type of the radicals formed could be identified and the radiochemical yield determined for four groups of compounds, each characterized by a different type of ring, namely, aromatic, saturated, both types, and aromatic with aliphatic chain. The departure from additivity, i.e. the extent of energy transfer, was studied by making use of the known yields of various components and in a few cases the limitations of the usefulness of the method could be established.

3. Spatial Distribution of H-atoms Released by γ -irradiation at $77^\circ K$

Erika Zádor

The spatial distribution of H-atoms obtained by γ -irradiation of solid aqueous solutions of perchloric acid has been investigated at $77^\circ K$ by ESR method. Both the theoretical considerations and the experi-

mental data indicate the spatial distribution of H-atoms formed on irradiation with small doses to be inhomogeneous.

4. Neutron Activation Analysis of Trace Impurities in Silico-chloroform

H. Rausch, G. Csada, E. Szabó

A method developed for the neutron activation analysis of trace contaminants in silico-chloro derivatives SiHCl_3 , SiCl_4 , used for the production of silicon semiconductors, is described. Both chemical separation and nondestructive γ -spectrometry and coincidence counting/techniques are used. Cu, As, Sb and P can be separated by fast extraction. The method proved to work satisfactorily for pure silicochloro- as well as for samples enriched with triphenyl chloromethane.

5. Computer Evaluation of Digitized Microscope Data

G. Surányi and F. Telbisz

Algol procedures are described by which data measured on bubble chamber photographs by a digitized microscope, developed in the Central Research Institute for Physics, are processed prior to computer evaluation. An "autolabelling" system has been worked out for the fast and simple specification of event-topology. Two procedures for the evaluation of measured data and the construction of input information are briefly reported.

ÜVEG ÁLLAPOTU ALIFÁS ALKOHOLOK SUGÁRKÉMIAI VIZSGÁLATA

Irta: Kósa Somogyi István

Összefoglalás

77 K⁰ hőmérsékleten a C₁ - C₅ alifás alkoholokban gamma-besugárzás hatására csapdában befogott elektronok keletkeznek. Az elektronokhoz tartozó optikai fényelnyelési sáv maximuma 520 nm körül található. Kivételt képez a propanol-2 575 nm-nél található, a befogott elektronhoz rendelhető, elnyelési sáv maximumával. Az elektroncsapdákat a megfelelően orientált OH-csoportok alkotják. Optikai és elektromos vezetőképesség méréseink alapján rámutattunk a csapdák és az üveg szerkezete közötti összefüggésekre.

Az egyszerű alifás alkoholokban ionizáló sugárzás hatására folyadék állapotban szolvatált [1-3], üveg állapotban pedig csapdában befogott [4-6] elektronok keletkeznek. Mind a szolvatált, mind a csapdába befogott elektronok fényelnyelése a látható tartományban van. A folyadék állapotú alkoholokban az elektronok elnyelési maximuma a hőmérséklet csökkenésével a rövidebb hullámhosszak felé tolódik el [7]. A befogott elektronok által létrehozott kékes-lilás elszíneződés /ennek szinképi megfelelőjét a továbbiakban "elektron sávnak" nevezzük/ és a jellegzetes ESR szinglet a 90-110 K⁰ hőmérséklettartományban eltűnik [5, 8]. Ugyanerre az eredményre vezet a minták 77 K⁰-on látható vagy UV fényel történő megvilágítása is.

Az üvegállapotú alkoholokkal eddig végzett vizsgálatok kevés felvilágosítást adnak az elektroncsapdák szerkezetéről és energetikai viszonyairól, mivel a mért paramétereknek a molekula és az üveg szerkezetével való összefüggése, főleg ez utóbbira vonatkozó hiányos ismereteink miatt, csak közelítőleg, bizonyos feltevések alapján tárgyalható.

Jelen munkában a 77 K⁰ hőmérsékleten besugárzott alkohol-üvegek optikai és elektromos jellemzőinek változása alapján következtetünk a sugárkémiai folyamatokra és a csapdák lehetséges szerkezetére, figyelembe véve a molekula és az üveg szerkezetének egyes sajátosságait.

Kísérleti rész

Az anyagok tisztítása

Metanol. Merck és Reanal "pro analysi" minőségű terméket használtunk. Mivel a tiszta metanol a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén kristályos szerkezetű, az üvegállapot biztosítására mintáinkhoz minden esetben 5,3 mol% háromszor desztillált vizet adtunk.

Etanol. A Reanal "pro analysi" tisztaságú termékét minden további tisztítás nélkül használtuk. Az üvegállapot adalékanyag használata nélkül is létrejön.

CH₃OD és C₂H₅OD. Mindkét vegyületet Laboratóriumunkban kidolgozott és szabadalmaztatott [9] eljárás alapján gázkromatográfiás oszlopon izotópcserével állítottuk elő. Az illető atomra a metanol 97, az etanol 99 D atom% tartalmu volt.

C₃-C₅ alkoholok. A méréseinkhez használt e csoportba tartozó alkoholok "pro analysi" vagy egyes esetekben technikai tisztaságúak voltak. Ezek az alkoholok lehűtve adalékanyag nélkül is jó üveget adnak, ezért tisztán használtuk őket. Ezeknél az alkoholoknál csak az elnyelési szinképből a sugárzás hatására létrejött optikai változásokat mértük.

Széntetraklorid. A Merck "pro analysi" tisztaságú terméket minden további tisztítás nélkül használtuk.

Difenil. A kereskedelmi technikai tisztaságú terméket benzolos oldatból háromszor átkristályosítottuk, vákuumban szublimáltuk, majd zónázással tisztítottuk. Tisztaságát gázkromatográfia ellenőriztük [10].

A mérések

Az elnyelési szinképet Unicam SP-700 típusu, speciális mélyhőmérsékletű tartóval felszerelt spektrofotométerrel regisztráltuk. Összehasonlítómintaként a vizsgálandóval azonos összetételű szobahőmérsékletű alkoholokat használtunk. A vizsgált és az összehasonlítóminta hőmérsékletének különbözősége méréseinket nem zavarta, mivel a 77 K^o-os besugárzatlan minta elnyelését minden esetben felvettük és a sugárzás okozta változásokat ehhez hasonlítottuk.

Az optikai mérésekhez 5x20x15 mm³ méretű "spektrosil" /Thermal Syndicate Ltd. Anglia/ küvettákban a szokásos kifagyasztásos technikával 10⁻⁵ torr nyomásra leszivott mintákat használtunk.

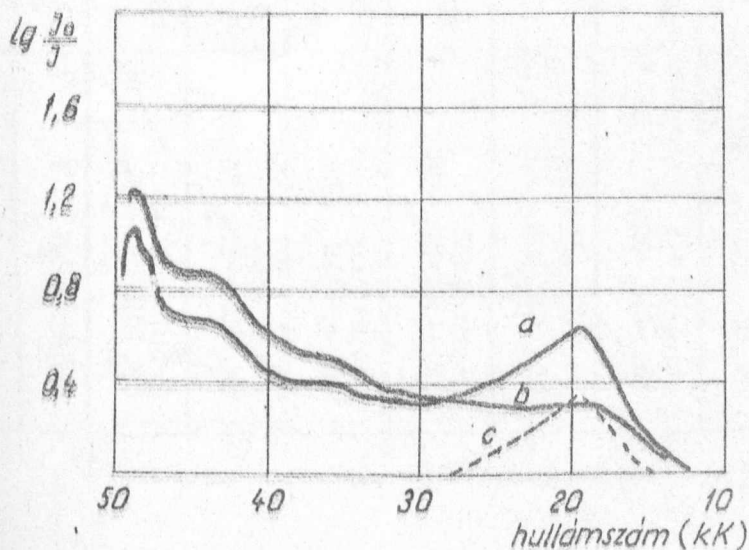
Az elektromos vezetőképesség hőfokfüggésének méréséhez használt berendezésünket korábbi közleményeinkben már ismertettük [11, 12]. Jelen méréseinknél a vezetőképességi edényt Dewar-edénybe helyeztünk és 77 K^o-ra előrehűtött alumínium tömbbe helyeztük, amely a cseppfolyós nitrogén adagolásának megszűntével lassan felmelegedett. Ezzel az eljárással a mérőcella hőmérséklete pontosabban szabályozható, mint a korábban használt módszerrel, amikor magát a Dewarban elhelyezett mintát hagytuk felmelegedni.

A besugárzásokat 500 Ci névleges aktivitású ⁶⁰Co γ -forrásban végeztük 77 K^o hőmérsékleten $2,6 \cdot 10^{18}$ eV/l sec dózisteljesítménynél. A minták a besugárzás befejezése utáni első percben mérésre kerültek az esetleges termikus reakciók zavaró hatásának csökkentése érdekében.

Az eredmények

A molekula szerkezeti hatásának tanulmányozása

Az általunk vizsgált üveg állapotú alkoholok a gamma-sugárzás hatására kékes-bibor színárnyalatúak lesznek, elnyelési szinképekben egyidejűleg az egész látható tartományt átfogó széles sáv jelenik meg. A sáv aszimmetrikus: a maximumtól a rövid hullámhosszak felé eső rész sokkal nagyobb energiatarományra terjed ki, mint a hosszabb hullámhosszak felé eső része. A gamma-sugárzás hatására a látható tartományban megjelenő sáv mellett minden alkoholnál megfigyelhető a besugárzatlan alkoholra jellemző, az UV tartományban lévő elnyelési sáv(ok) intenzitásának növekedése is. Az optikai változások szemléltetésére bemutatjuk a metilalkohol és a CH₃OD elnyelési szinképeit /1. és 2. ábra/. A többi vizsgált alkoholra vonatkozó adatokat az I. táblázatban foglaltuk össze. Amint látható az



1. ábra

A metanol + 5,3 mol% víz elnyelési szinképei 77 K^o hőmérsékleten.

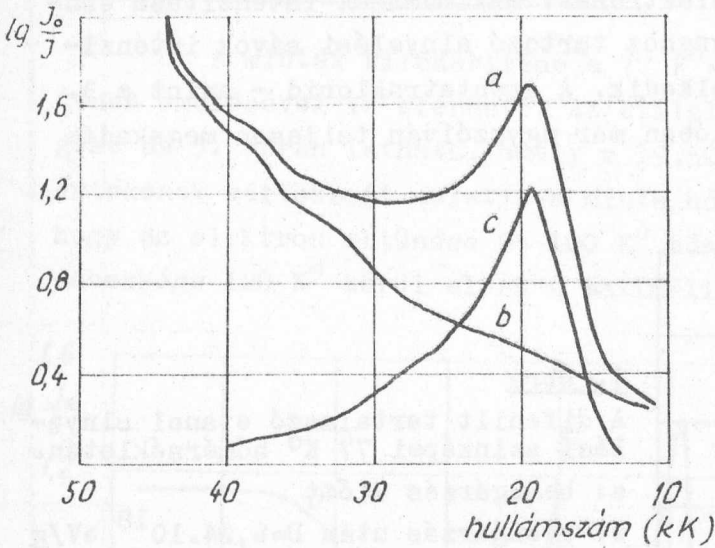
a: a besugárzott minta
D = $1,56 \cdot 10^{18}$ eV/g

b: fehérités után

c: az elektron elnyelési spektruma /a-b/

I. táblázat: Az elektron elnyelési sáv jellemzői besugárzott üveg állapotú alkoholokban 77 K⁰-on

Az alkohol neve és szerkezeti képlete	Statikus dielektromos állandó ϵ_0	Molekuláris refrakció R	Besugárzási idő /perc/	Az elektron elnyelési sáv maximuma /nm/	Az elektron sáv félszélessége /eV/	Az optikai sűrűség az elektron λ_{max}^- nál	Az elektron elnyelési sáv elhelyezkedése és teljes szélessége /eV/
metanol <chem>CH3OH</chem>	33,62 (20°)	8,2	10 15	513 513	1,44 1,28	0,62 0,83	1,48-3,72 /2,24/ 1,36-4,22 /2,86/
deuterizált metanol <chem>CH3OD</chem>		8,2	30	518	0,99	1,68	1,74-5,45 /3,71/
etanol <chem>CH3-CH2-OH</chem>	24,30 (25°)	12,8	30 40	518 518	1,63 1,01	0,60	1,00-4,72 /3,72/
deuterizált etanol <chem>CH3-CH2-OD</chem>			30	518		0,12	1,61-3,35 /1,74/
n-propanol <chem>CH3-CH2-CH2-OH</chem>	20,10 (25°)	17,4	30	513		1,17	
isopropanol <chem>CH3-CH-CH3 OH</chem>	18,3 (25°)	17,5	30	575 /322/?	1,65	1,10	0,75-közeli UV széles elnyelési sáv
n-butanol <chem>CH3-CH2-CH2-CH2OH</chem>	17,8 (20°)	22,1	30	518 /333/?		1,50	1,24 - közeli UV
2-butanol <chem>CH3-CH-CH2-CH3</chem>	15,8 (25°)	22,1	30	513		0,62	
n-pentanol	13,9 (25°)	26,8	30	500		0,55	1,0 - közeli UV
2-pentanol			30	526 /345/?	1,94	0,56	1,1-5,2



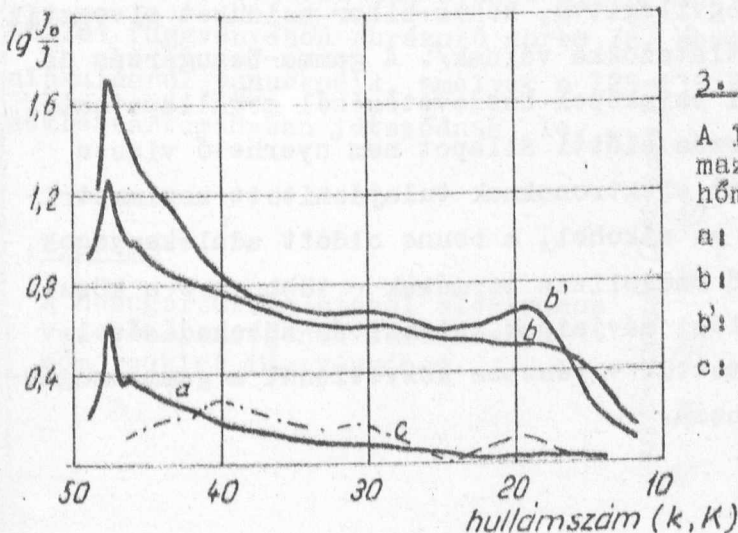
2. ábra

A $\text{CH}_3\text{OD} + 5,3 \text{ mol\% D}_2\text{O}$ elnyelési szinképei 77 K° hőmérsékleten.
 a: besugárzás után $D=4,68 \cdot 10^{18} \text{ eV/g}$
 b: fehérités után
 c: az elektron elnyelési szinképe /a-b/

elektronokhoz tartozó elnyelési sáv maximuma majdnem azonos hullámhossznál található az izopropilalkohol kivételével, a többihez képest a hosszabb hullámhosszak felé eltoltt, 575 nm -nél található elnyelési maximumával. Meg kell említeni, hogy az elektronsávon egyes alkoholoknál észrevehető, de eléggé elmosódott második intenzitás maximum figyelhető meg 330 nm környékén.

A deuterizálás hatásának vizsgálata

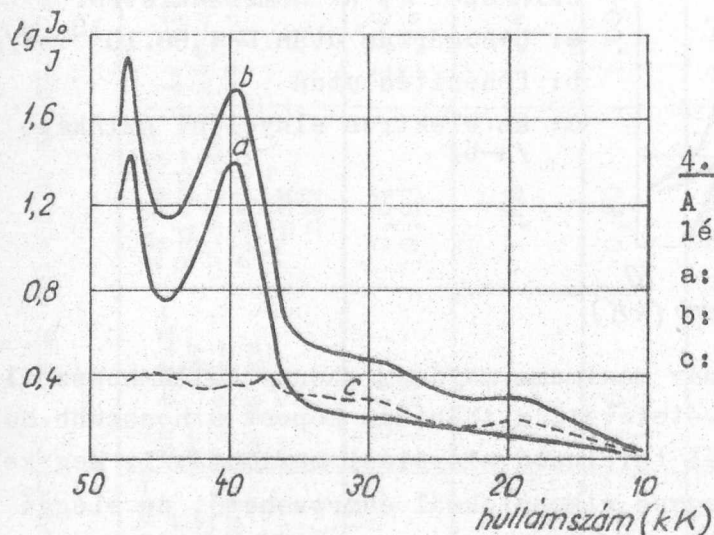
Az OH-csoport hidrogénjének deutériummal történő helyettesítése metanol és etanol esetében az elektron elnyelési sáv formáját megváltoztatta, de a maximum helyét nem. A deuterizált etanol elektron elnyelési sávjának félszélessége észrevehetően csökken a közeli UV-ba átnyúló sáv rész intenzitásának csökkenésével. Metanolnál a deuterizálás hatása mintánkban alig volt észrevehető.



3. ábra

A 10^{-4} M széntettraciklert tartalmazó etanol elnyelési szinképe 77 K° hőmérsékleten.
 a: besugárzás előtt
 b: besugárzás után $D=4,68 \cdot 10^{18} \text{ eV/g}$
 b': besugárzás után $D=6,24 \cdot 10^{18} \text{ eV/g}$
 c: a fehérités okozta változás
 = = = = = eltűnik
 = . = . = . = keletkezik

Adalékanyagok hatására az elektronsáv maximumának intenzitása észrevehetően csökken, míg az adalékanyaghoz tartozó elnyelési sávok intenzitása a gamma-besugárzás hatására emelkedik. A széntetraklorid - amint a 3. ábrából látható - 10^{-4} M koncentrációban már ugyyszólván teljesen megakadályozza az elektronsucs létrejöttét.



4. ábra

A difenilt tartalmazó etanol elnyelési szinképei 77 K^o hőmérsékleten.
a: besugárzás előtt
b: besugárzás után $D=6,24 \cdot 10^{18}$ eV/g
c: a γ -sugárzás hatására létrejött változása /b-a/

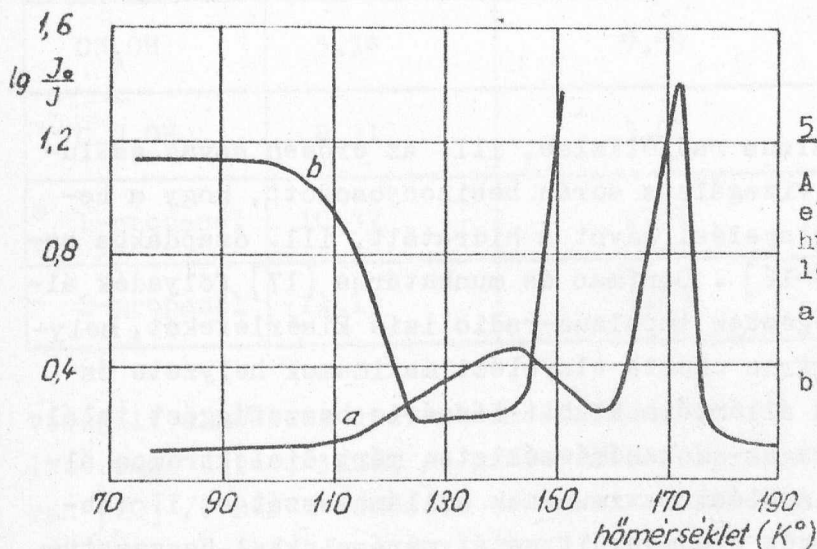
A difenil adalék esetében is jól látható /4. ábra/, hogy az elektronsucs lényegesen kisebb, mint az azonos dózist elnyelt tiszta etanolban, ugyanakkor a difenilre jellemző elnyelési csucok intenzitása megnő. Megjegyzendő, hogy az oldószer elnyelési csucsainak intenzitás-növekedése már a besugárzás közben végbemegy, nemcsak a későbbiekben ismertetett fehérítés hatására.

A fehérítés /bleach/ hatásának vizsgálata

A gamma-forrásban 77 K^o-on besugárzott mintákat wolframlámpa fényével vagy monokromatikus fényvel megvilágítva, kékes-bibor színüket elvesztik és "kifehérednek" /a valóságban átlátszókká válnak/. A gamma-besugárzás és a fehérítés után felvett elnyelési szinképek összevetéséből megállapítható, hogy fény hatására a gamma-besugárzás előtti állapot nem nyerhető vissza teljes egészében; a csapdába fogott elektronoknak tulajdonított aszimmetrikus sáv eltűnése mindig együttjár az alkohol, a benne oldott adalékanyagok, vagy a sugárzás hatására keletkező radiolízis termékek - többnyire a közeli UV-tartományban található - elnyelési sávjainak intenzitás-növekedésével. Ezt a növekedést - amint már említettük - részben közvetlenül a gamma-sugárzás, részben pedig a fehérítés okozza.

A hőmérséklet hatásának vizsgálata

A minták kifehéritése a 77 K^o-on besugárzott alkoholok hőmérsékletének emelésével is elérhető. Az etilalkohol fehéritésének hőmérsékletfüggése az 5. ábrán látható, amely a 19,500 kK hullámszámnál mért fényelnyelés értékének változását mutatja a minta hőmérsékletének függvényében. Látható, hogy az elektron eltűnése 95-100 K^o hőmérsékleten indul meg, s az eltűnés sebessége 120 K^o körül eléri a maximális értékét. Az elnyelés 145 K^o-nál



5. ábra

A 77 K^o-on besugárzott etanol elnyelésének változása 19,500kK hullámszámnál a minta hőmérsékletének függvényében.

a: besugárzatlan 0,1 N NaOH tartalmu minta

b: a besugárzott minta
D = 3,12 · 10¹⁸ ev/g

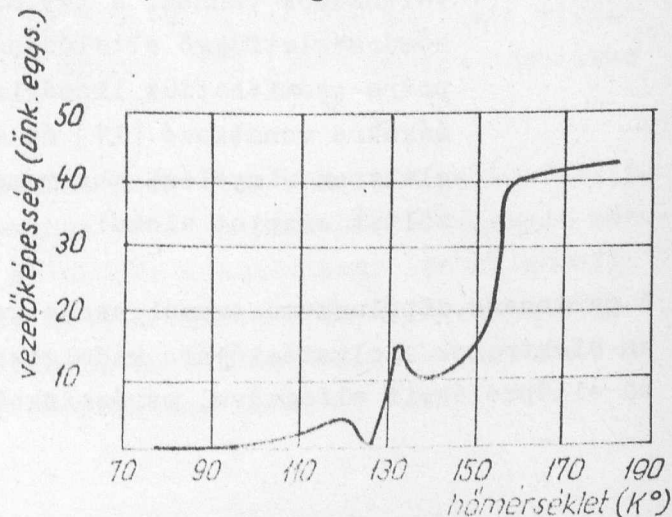
meginduló emelkedését nem az elektronok ismételt megjelenése okozza /mint az a Moorthy és Weiss által tanulmányozott [13] vizes oldatoknál nyert adatok alapján várható lenne/, hanem az e hőmérsékleten meginduló szerkezeti változás során helyenként kiváló fehér kristálykák.

Az elektromos vezetőképesség vizsgálata

A besugárzatlan etanol minta elektromos vezetőképességét a hőmérséklet függvényében ábrázoló görbe /6. ábra/ két ugrásszerű szerkezeti átalakulásról tanuskodik, amelyek a 125-135 K^o, illetőleg a 145-155 K^o hőmérséklettartományban játszódnak le.

6. ábra

A besugárzatlan etanol elektromos vezetőképességének változása a hőmérséklet függvényében.



A minták előéletének és lehütési módjának szinképi hatása

Méréseink szerint az elektronsáv elnyelési maximumához tartozó extinkció értékek azonos elnyelt dózis esetén is jelentékenyen különböztek egymástól. Ez a különbség megfigyeléseink szerint főleg a minták lehütése módjának, szerkezetének és tisztasága eltérésének a következménye: a gyorsan és lassan hűtött, a teljesen egybefüggő és repedezett, az először, illetőleg már több alkalommal besugárzott minták elektronhozamaiban észrevehető különbségek voltak.

Az eredmények értékelése

A vizes oldatok impulzus radiolizise, ill. az erősen savas és lúgos vizes üvegek sugárkémiai vizsgálata során bebizonyosodott, hogy a besugárzás hatására megjelenő elnyelési sávot a hidratált, ill. csapdába befogott elektronok okozzák [14-16]. Dorfman és munkatársa [17] folyadék állapotú alifás alkoholokkal végeztek impulzus-radiolizis kísérleteket, melyek során a szolvatált elektron okozta elnyelési maximumok helyzete és a közeg statikus dielektromos állandója között lineáris összefüggést találtak. Az általunk vizsgált anyagok szobahőmérsékleten mért dielektromos állandóját és az elektronsáv elnyelési maximumának hullámhosszát az I. táblázatban közöltük. Fenti szerzők eredményeit saját méréseinkkel összevetve látható, hogy

- 1/ míg a folyadékállapotú alkoholok egymástól eltérő elektron elnyelési maximummal rendelkeznek, üveg állapotban a különböző alkoholok maximumhelyei közel azonos hullámhossznál vannak,
- 2/ üveg állapotban az elektron okozta elnyelési sáv maximuma rövidebb hullámhossznál van, mint a megfelelő folyadékállapotú alkoholban. Az utóbbi időben végzett [17, 18] és jelen méréseink szerint az üvegállapotban a hőmérséklet csökkenésével a molekulák kölcsönhatásában egyes hőmérsékleteken ugrásszerű változások vannak, s így az elektron elnyelési sáv maximumának hőmérsékletfüggő eltolódását szigorúan véve csak a folyadékállapotra számíthatjuk lineáris összefüggés alapján. Dorfman folyadékokra vonatkozó [17] és a 77 K° -on mért saját adatainkból az elektron elnyelési maximumának eltolódása a II. táblázatban közöltek szerint alakul.

A permanens dipólusmomentummal rendelkező poláros molekulájú folyadékokban az elektronok szolvatációjára kidolgozott elméletek /lásd pl. [19]/alapvető elképzeléseit elfogadva, méréseinkből az következik, hogy az általunk

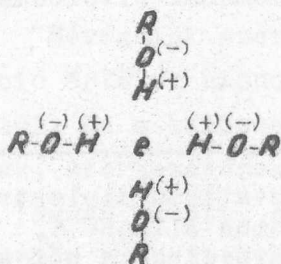
II. táblázat: Az elektron okozta elnyelési sáv maximumának eltolódása a hőmérséklet függvényében

A vegyület neve /képlete/	A maximum eltolódása Å/fok	A fajsúly /g/cm ³ / változása /fs/fok/ 10 ⁴	A statikus dielektromos állandó ϵ_0 /zárójelben a hőfok K ⁰ / [21]
CH ₃ OH	5,34	9,59	82,17 /163,3/
C ₂ H ₅ OH	8,31	9,06	
1-propanol	10,37	9,31	79,8 /121,7/
2-propanol	11,19	4,49	

vizsgált alkoholok dielektromos állandója ϵ_0 nagyobb a víz statikus dielektromos állandójánál /a hidratált elektron elnyelési maximuma 7200 Å-nál van [20] /. Bár a csapdába befogott elektronok stabilitását biztosító hőmérséklettartományban /77- 90 K⁰/ mért ϵ_0 értékeket nem sikerült találnunk, Denney és Cole [21] alacsony hőmérsékleten végzett mérései folyadékállapotban / az első szerkezeti átalakulásig/ igazolják ezt a következtetésünket /lásd a II. táblázatot/.

Üveg állapotban azonban nehéz elképzelni a hidrogénkötések felszakadását és a molekulák forgását, így tehát az elektronok befogását üveg állapotú alkoholokban a megfelelően orientált OH-csoportok biztosítják. Az azonos hullámhossznál megjelenő elektron-elnyelési maximumok arról tanuskodnak, hogy az OH-csoportokban az elektronsűrűség eloszlását az alifás lánc hossza nem, vagy csak alig befolyásolja, tehát az elektronok kötési energiája, valamint az elektronsapdák átlagos mérete és energia szerinti eloszlása a különböző alkoholokban nagyjából azonos. Egy ilyen csapda sematikus ábrázolásban a 7. ábrán látható.

Az elektronokat befogó H-atomok pozitív töltésfeleslegének taszító hatása, a folyadékoktól eltérően üvegekben 77 K⁰-on nem képes a csapda méreteinek növelésére, hiszen az alkohol molekulák mozgása csak 145 K⁰ körüli hőmérsékleten indul meg. Az elektronok okozta elszíneződés viszont már 90-110 K⁰ hőmérséklettartományban eltűnik. Ezt az elektronsapdák fellazulása, esetünkben az OH-csoportok forgásának megindulása idézheti elő.



7. ábra

Az üveg állapotu alkoholokban lévő elektroncsapda sematikus rajza

Ezek alapján valószínű, hogy az alifás alkoholokból készült üvegekben 77 K^o-on az elektroncsapdák már a folyadék lehütésekor az OH-csoportok kedvező orientációjával létrejönnek, tehát nem a besugárzás közben keletkező elektron hozza őket létre, mint pl. poláros folyadékokban. Ezek az eleve létező csapdák 90-110 K^o hőmérséklettartományban minden valószínűség szerint az OH-csoportok forgásának megindulása következtében annyira fellazulnak, hogy az elektronok szabad mozgását gyakorlatilag többé nem gátolják.

Az elektroncsapda szerepét más poláros molekulák és atomcsoportok is betölthetik. Alifás szénhidrogének, halogenidek, éterek és o-terfenil megfelelő keverékeiből képzett üvegek vizsgálatából [22] megállapítottuk, hogy minden aktiv csoporthoz adott meghatározott elektron elnyelési spektrum tartozik. Ezen méréseink alapján az elektron csapdák szempontjától az OH csoport döntő szerepét az alkoholokban bebizonyítottuk tekintjük.

Az elektron elnyelési sáv aszimmetriájának értelmezésére feltételezhető, hogy a magasabb gerjesztett állapotoknak megfelelő átmenetek átfedik egymást, s méréseinkben ezen görbék szuperpozíciójából adódó burkoló görbe jelentkezik. Véleményünk szerint azonban az elektronsáv aszimmetriája valószínű, az elektroncsapda természetéből adódó jelenség. A fenti sematikus csapdafelépítés alapján is jól látható, hogy az elektron minimális energiával a csapda geometriai középpontjában rendelkezne. Az elektronsűrűség maximális értéke azonban, ugyanugy mint a hidrogénatom s pályáján, ettől nagyobb energiaértéknél van. Az elektron maximális energiájú állapota az lenne, ha az őt körülvevő OH-csoport pozitívan polarizált H-atomjába beépülne és így határesetet tekintve -OH⁻ képződményt hozna létre. E modell alapján az elnyelési spektrum alacsony energiájú oldala meglehetősen meredek lefutású, hiszen az elektron legnagyobb valószínűséggel közvetlen a csapdaközéppont környezetében tartózkodik. A magasabb energiájú állapotok - tehát a H-atomok megközelítése, vagy a szomszédos molekulacsoportok elektronfelhőjébe való behatolásának valószínűsége a csapdaközépponttól való távolsággal fokozatosan csökken. Az aszimmetria oka tehát egyrészt ez, másrészt az, hogy az OH-csoportok bizonyos mértékben maguk is forognak, így a csapda méreteit és ezzel az elektron összenergiáját folyamatosan változtatják.

Fénnyel történő megvilágítás hatására az elektronok szintén képesek a csapda elhagyására. A csapda elhagyása azonban a fénykvantumokkal való aktiválás esetén nem jelenti egyuttal szükségszerűen azt, hogy az elektronok és pozitív lyukak egymással rekombinálnak. A 77 K^0 -on megvilágítással szabaddá tett elektronok ugyanis újabb csapdába kerülhetnek, vagy a korábbi állapotukhoz eltérő módon kötődhetnek a molekulákhoz, ill. molekulacsoportokhoz. Az a tény, hogy a megvilágítással kifehéritett és fénnyel nem kezelt metanol-üveg minták vezetőképességét a hőmérséklet függvényében ábrázoló görbéken [18] az elektronoknak megfelelő csucs mindkét esetben azonos hőmérséklettartományban jelenik meg,

- 1/ kizárja az elektron pozitív ion rekombinációt /ebben az esetben ugyanis csak a molekulák mozgásának megindulásakor lenne vezetőképességváltozás/,
- 2/ és ezzel együtt valószínűsíti, hogy a $h\nu$ fényenergia elnyelésére az elektronok továbbra is gyengén kötött állapotban, tehát csapdákból maradnak, azonban olyan kötőmód jön létre, amelynek energiaátmenetei már nem a látható tartományban, hanem feltehetőleg az infravörös tartományban vannak. Ilyen kötőmód lehet pl. két elektron egy csapdában, vagy a csapdában maradt elektron kölcsönhatása egy pozitív lyukkal, stb.

Az adalékanyagot tartalmazó üvegekben részben már a besugárzás folyamán az elektronokat az oldott anyag fogja be. Minél nagyobb az illető anyag elektronaffinitása, annál nagyobb a befogott elektronhányad. Ez a mechanizmus viszont amellettszól, hogy az elektronok a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén is mozoghatnak, tehát az adalékanyag környezetéből bizonyos távolságról inkább az adalékanyaghoz, mint az -OH-csapdákhöz vonzódnak. Valóban az általunk használt anyagok elektronaffinitása nagyobb, mint az OH-elektroncsapdák mélysége. Ennek alapján a levegőt /oxigént/ tartalmazó minták viselkedése is érthetővé válik: az O_2 molekulák effektív elektroncsapdaként viselkednek.

Az isopropanolnak a többi alkoholtól való eltérő viselkedésének magyarázatára fel kell tételeznünk, hogy a két metilcsoport sajátos polarizáló hatása miatt ebben a molekulában az OH-csoport elektronsűrűség eloszlása nagyobb csapdatérfogatot eredményez, vagy - amit éterekkel végzett méréseink megerősíteni látszanak -, hogy ebben a molekulában besugárzás hatására $-\text{O}-$ vagy O^- keletkezik. Az OH sajátos polarizációs viszonyaira utaló eltérések más iso-alkoholoknál nem voltak megfigyelhetők, ez szintén az éter-kötés kialakulásának valószínűségét erősíti.

I r o d a l o m

- [1] Taub, I.A., Sauer, M.C. and Dorfman, L.M.: Disc. Faraday Soc. 36,
206 /1963/
- [2] Sauer, M.C., Arai Jr. S. and Dorfman, L.M.: J. Chem. Phys. 42,708 /1965/
- [3] Arai, S. and Dorfman, L.M.: J. Chem. Phys. 41, 2190 /1964/
- [4] Alger, R.S., Anderson, T.H. and Webb, L.A.: J. Chem. Phys. 30,695 /1959/
- [5] Dainton, F.S., Salmon, G.A. and Teply, J.: Proc. Roy. Soc. A, 286,
27 /1965/
- [6] Ronayne, M.R., Guarino, J.P. and Hamill, W.H.: J. Am. Chem. Soc. 84,
4230 /1962/
- [7] Blandamer, M.J., Shields, L. and Symons, M.C.R.: J. Chem. Soc.
4352 /1964/
- [8] Chachaty, C. et. Hayon, E. J. Chim. Phys. 61, 1115 /1964/
- [9] Kiss I., Jáklí Gy., Jancsó G. Illy J., Poros K.: Magy. Szabadalom
MA-1478
- [10] Kósa Somogyi, I. and Groh, R.: 2. Internationales Symposium "Reinst-
stoffe in Wissenschaft und Technik" Akademie-Verlag
Berlin, 1966. 457 old.
- [11] Kósa Somogyi, I.: Proc. "Symposium on Radiation Chemistry and Biology"
Newcastle upon Tyne 1966. Közlés alatt
- [12] Kósa Somogyi, I. Gécs, M. and Vizesy, M.: Proc. II. Tihany Symposium
on Radiation Chemistry, Akadémiai Kiadó Budapest
1967. 275 old.
- [13] Moorthy, P.N. and Weiss, J.J.: Nature 204, 776 /1964/
- [14] Brown, D.M. and Dainton, F.S.: Химическая кинетика и цепные реакции,
Изд. "Наука" Москва 1966. 457.
- [15] Solvated Electron. Advances in Chemistry Series 50. Am. Chem.Soc.
Washington, D.C. 1965
- [16] Walker, D.C.: Quart. Rev. 21, 79 /1967/
- [17] Dorfman, L.M.: Lásd a[15]alatt, 36. old.
- [18] Kósa Somogyi I., Balog J. és Vértessy Zs.: Magy.Kém.F. Közlés alatt.
- [19] Jortner, J. and Rice, S.A.: Lásd [15] alatt, 7. old.
- [20] Matheson, M.S.: Lásd [15] alatt, 45. old.
- [21] Denney, D.J. and Cole, R.H.: J. Chem. Phys. 23, 1767 /1955/
Dannhauser, W. and Cole, R.H.: J. Chem. Phys. 23, 1762 /1955/
- [22] Kósa Somogyi I.: Közlés alatt.

Érkezett: 1967. jun.6.
KFKI Közl. 15.évf. 4.szám, 1967.

SZERVES ANYAGOK RADIOLIZISEKOR KELETKEZETT GYÖKÖK VIZSGÁLATA ESR MÓDSZERREL

Írta: Erő Jánosné

Összefoglalás

Szerves anyagok radiolizisekor keletkező gyöktermékeket vizsgáltunk ESR módszerrel. Az anyagok négy csoportjára: aromás ill. telített gyűrűt, mindkét típusu gyűrűt, valamint aromás gyűrűt és telített láncot tartalmazó vegyületekre azonosítottuk a gyököket és meghatároztuk a sugárkémiai hozamot. A különböző típusu komponensek bomlásának ismeretében vizsgáltuk az additivitástól való eltérést, azaz az energia átadás mértékét, és több esetben megállapítottuk ezen módszer használhatóságának korlátait.

1. Bevezetés

Szerves anyagok sugárkémiai viselkedésének egyik vizsgálati módszerre a besugárzás hatására keletkezett gyök típusu termékek mennyiségének és minőségének meghatározása. Jóllehet a gyökök jelenléte nem bizonyítja kizárólagosan a bomlás gyökös mechanizmusát, vizsgálatuk a legtöbb esetben felvilágosítást ad a főfolyamatok lefolyásáról. Mivel a gyöktermékek páratlan elektront tartalmazó molekulák, a paramágneses tulajdonságon alapuló elektronspin rezonancia /ESR/ módszerrel megfelelő feltételek mellett vizsgálhatók. A sugár bomlási gyöktermékek általában nagyon reakcióképesek [1], detektálásukat szükségképpen befagyasztott állapotban kell végezni a további, ill. rekombinációs folyamatok kizárása céljából.

Ebben a munkában néhány aromás és telített, valamint mindkét típusu gyűrűt vagy alkil láncot tartalmazó szerves vegyület sugár bomlása során keletkezett gyöktermék ESR vizsgálatának eredményeit ismertetjük.

2. Kísérleti rész

A mérésekhez a spektroszkópiai tisztaságu vegyszereken kívül laboratóriumunkban előállított anyagokat használtunk fel [2]. A megfelelő tisztaságot szublimálással és/vagy zónázással biztosítottuk és gázkromatográfiás módszerrel ellenőriztük. A deuterizálási eljárásokról szintén beszámoltunk.

Anyagmintáinkat szovjet gyártmányu "Lucs" speciális üveg mintatartóba helyeztük, ami besugárzás hatására nem ad paramágneses centrumokat, és leszívással küszöböltük ki a levegő oxigénjének hatását. A minták térfogatát /4 mm átmérő, 20 mm hossz/, a mérőüreg méretei korlátozták.

A besugárzást ^{60}Co γ -forrással végeztük cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén maximálisan $5 \cdot 10^{20}$ eV/ml abszorbeált dóziséig. A dózisteljesítményt $-1.7 \cdot 10^{17}$ eV/ml perc - Fricke-féle doziméterrel határoztuk meg.

A gyökök vizsgálatát JES 3BX típusu ESR spektrométerrel végeztük -150 C° hőmérsékleten. A spektrométer 9,6 kMC frekvencián dolgozik 3300 G térerősség mellett. A tér modulálása az üreg belsejében és a jelek detektálása 100 kC frekvencián történik. A berendezés érzékenysége $2 \cdot 10^{11}$ spin/gauss, felbontóképessége 10^{-5} nagyságrendű. Az alacsony hőmérséklet előállítása - csak az üreg belsejében az anyagminta helyén - cseppfolyós nitrogén forralásával nyert gáz átfuvarásával történik. A hőmérséklet szabályozásához és stabilizálásához NV-218 típusu visszacsatolt rendszert használtunk.

A gyökök számának meghatározása relatív módszerrel történt: a minták spektrumának felvétele után ismert mennyiségű paramágneses centrumot tartalmazó $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristály-standard jelét vettük fel azonos hőmérséklet és egyéb /moduláció, teljesítmény, stb./ körülmények között. Mivel a keskenysávu detektálási rendszer differenciált jelet ad, a gyökkoncentrációt az integrált görbék területének arányából számoltuk. Tekintetbe vettük a mintatér fogatban változó és a centrálisan elhelyezett, pontszerűnek tekinthető standard helyén lévő mikrohullámu tér közti különbséget. A négyszög keresztmetszetű TE_{102} üreg ismert téreloszlását átlagolva, a minta helyén kettes faktossal kisebb tér adódik. A gyökkoncentráció mérés relatív pontossága, szórása, ami a 4-6 jelterület kiértékeléséből adódik, $\pm 5\%$. Az abszolút gyökkoncentráció érték pontossága, a mérendő és összehasonlító standard egymásutáni behelyezése - nem azonos dielektromos veszteségek, elhangolás - miatt, irodalmi becslések [1] alapján $\pm 40\%$ -ra tehető.

3. Mérések

A mérések az alábbi vegyülettipusok bomlásának jellemzésére és a keletkezett gyöktermékek kvalitatív azonosítására irányultak.

A sugárállóságot a sugárkémiai méréseknél szokásos 100 eV elnyelt dózusra kapott gyökhozammal jellemezhetjük: $G_R = \frac{\text{gyökszám}}{100 \text{ eV}}$. A G_R értékeket a gyökfelhalmozódási görbe - a dózis függvényében kapott gyökszám - iránytangenséből határoztuk meg.

A kvalitatív azonosításhoz segítséget nyújt a jelek hiperfinom felhasadása, amit a páratlan elektron és a mágneses nyomatékkal rendelkező magok kölcsönhatása okoz. Ez a jelenség a szabad elektron energianívóit

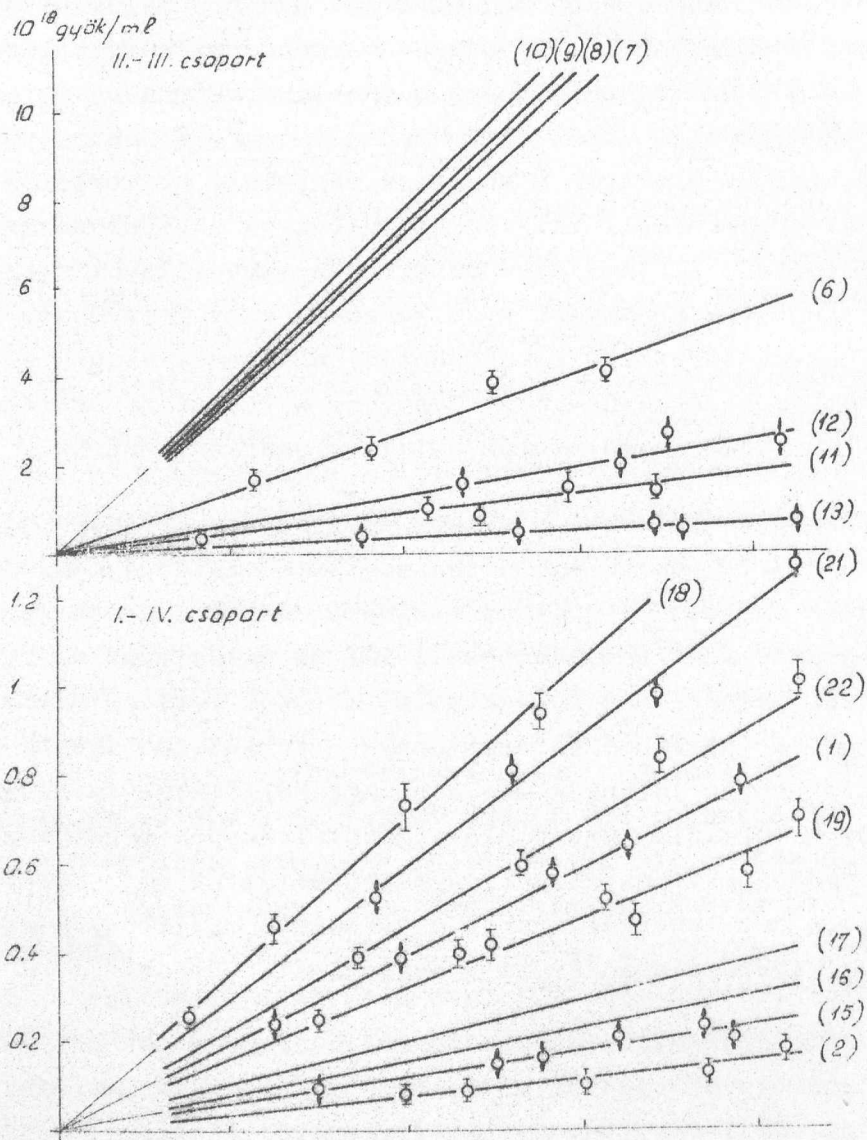
$\Sigma A_i SI_i$ taggal módosítja /ahol A_i és I_i az i . mag kölcsönhatási állandója és spinje/, ami az elektron átmenetnek megfelelő abszorpciós görbe vonalfelhasadását eredményezi. Pl. n kémiaiilag is ekvivalens mag esetén $/2nI + 1/$, ekvidisztans A_i távolságu vonalra, a magbeállások gyakoriságának megfelelő intenzitás aránnyal. A_i a gaussban vagy frekvencia dimenzióban kísérletileg meghatározható kölcsönhatási állandó a szabad elektronnak az illető mag helyén lévő sűrűségével arányos. A kapott hiperfinom felhasadás így a páratlan elektron molekulán belüli eloszlását tükrözi.

Befagyasztott mintákban a gyökök azonosítása a fenti ugynevezett kontakt, izotróp hiperfinom kölcsönhatás segítségével több nehézséggel jár. Egyfelől a vonalak szélessége szilárd fázisban sokkal nagyobb /szénhidrogéneknél ~ 10 gauss/ mint folyadékokban, ami az egyes vonalak felbontását lehetetlenné teszi. Másfelől a kontakthatás mellett fellépő anizotróp [3] kölcsönhatás - ami a jelalakot eltorzíthatja - tekintetbe vétele polikristályos anyagminta esetén jelenleg még nem megközelíthető. További nehézséget jelent, hogy a molekula sugárbojlása többféleképpen mehet végbe, és a többféle gyöktermék spektruma átfedi egymást, valamint még cseppfolyós, levegő hőmérsékleten sem lehet elkerülni a leszakadt mozgékony H-atomok telítetlen gyűrűvel történő másodlagos gyökképzését.

A többféle gyök megkülönböztetésére a hőmérséklet növelésével próbálkoztunk, de csak kevés esetben várható az egyes gyökök különböző hőmérsékleten elkülönülten lejátszódó és jól követhető jelalak-változással kísért rekombinációja. Végeztünk szelektív deuterizálást a proton molekulán belüli helyzetének megkülönböztetésére, a D-atom ugyanis kisebb mágneses momentuma és $I = 1$ spinje miatt $\sim 6,5$ -szer kisebb felhasadást ad azonos szabad elektronsűrűség mellett. Azonban ez a módszer nem minden esetben vezet egyértelmű eredményre. Így a kvalitatív azonosításnál egyes szilárd fázisban végzett mérések jellemző vonalaira, valamint folyékony szénhidrogénekben traziens módszerrel kapott jól felbontott spektrumokra szorítkozunk [4].

A vizsgált anyagokat négy csoportba osztottuk, aszerint, hogy telített vagy telítetlen gyűrűket, ill. aromás gyűrű mellett alifás láncot vagy telített gyűrűt tartalmaznak.

A gyökfelgyűlemlés - dózis-görbéket az 1. ábrán tüntettük fel, a gyökhozamok értékét az I. táblázatban foglaltuk össze.



1. ábra


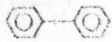
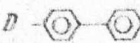



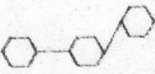

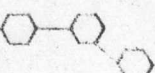
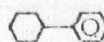
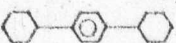
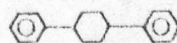

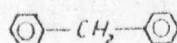
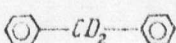
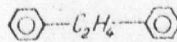
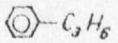
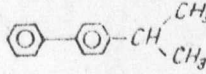
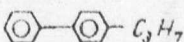
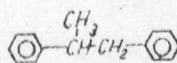
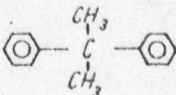
I. táblázat. II-III. és I-IV. csoport vegyületeinek gyökhozama a dózis függvényében. /A mérések statisztikus hibáit a közelfekvő görbénél nem tüntettük fel./

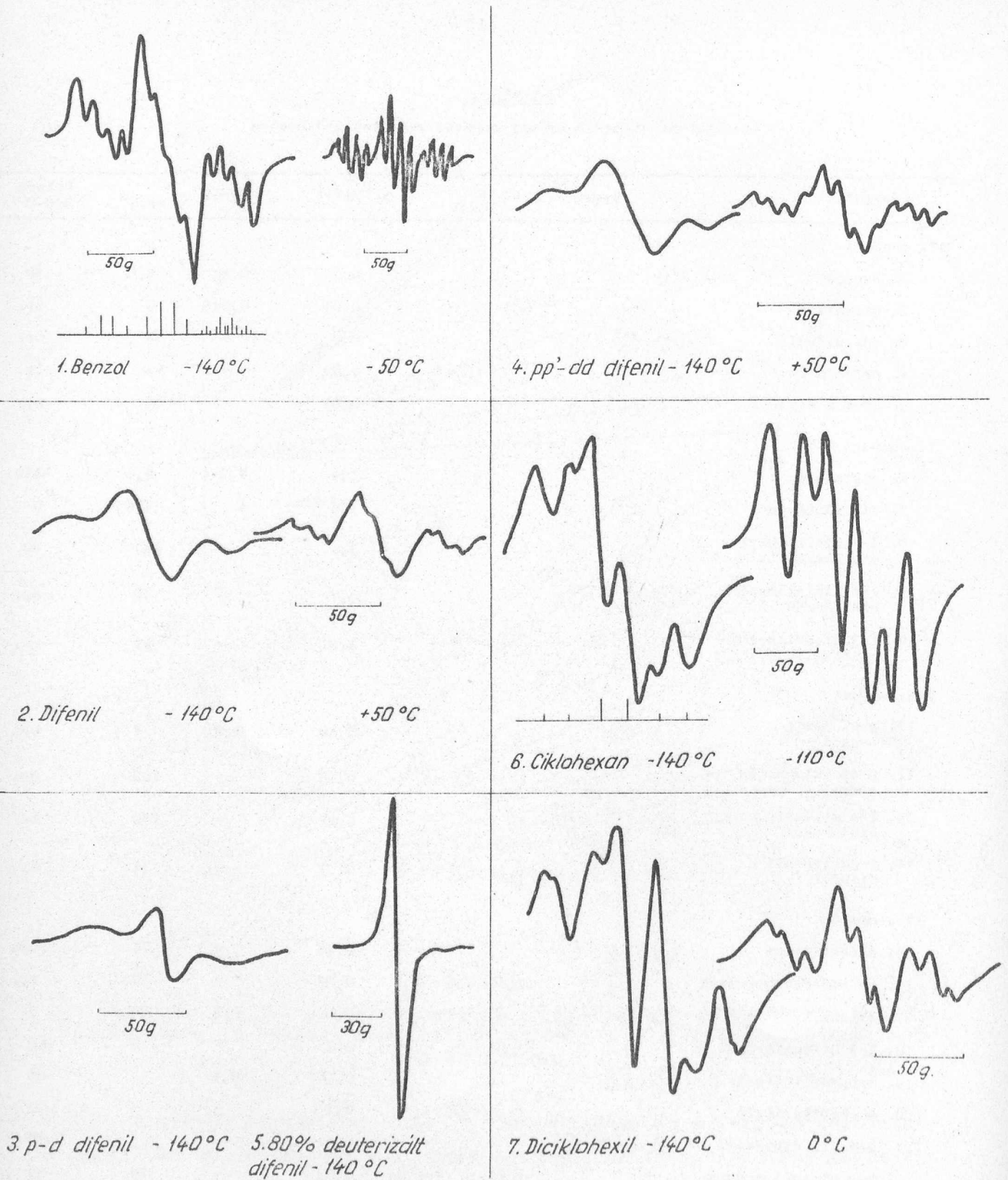
A gyökök spektrumát -140 C° hőmérsékleten és a legjobb felbontásnak megfelelő hőmérsékleten a 2. ábra mutatja, az I. táblázatnak megfelelő számozással.

Az I. csoportban az aromás vegyületekkel kapott eredményeket foglaltuk össze.

I. táblázat

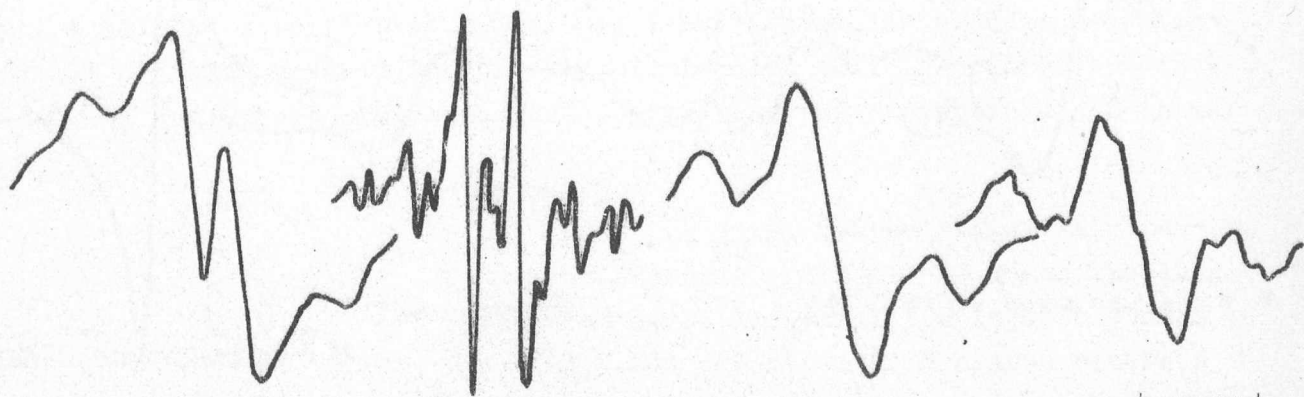
Az általunk vizsgált néhány szerves vegyület gyökhozama

Vegyület	Szerkezet	$G_{Rmért}$	$G_{Rírod}$	op. G°	Rekomb hőm. G°
I. csoport					
1. benzol		0,2	0,23	5,5	-50
2. difenil		0,04	0,045	70	op.
3. pd. difenil	<i>D</i> 	0,04	-	69	op.
4. pp'dd difenil	<i>D</i> 	0,03	-	69	op.
5. 80 % d difenil		0,02	-	69	op.
II. csoport					
6. ciklohexán		1,4	1,2-4	6,4	-110
7. diciklohexán		3,5	4	3,6	0
8. 1-4 diciklohexil- ciklohexán		3,6	-	165	60
9. 1-4 diciklohexil- ciklohexán		3,7	-	52	op.
10. 1-3 diciklohexil- ciklohexán		3,8	-	62	op.
III. csoport					
11. ciklohexil- benzol		0,48	0,55	7	op.
12. p-diciklohexil- benzol		0,68	-	102	op.
13. 1-4 difenil ciklohexán		0,21	-	170	op.
14. p-ciklohexil difenil		0,23	-	74	op.
IV. csoport					
15. difenilmetán		0,06	-	27	op.
16. α -dd difenilmetán		0,08	-	23	op.
17. dibenzil		0,1	0,1	52	0
18. 1-3 difenilpropán		0,35	-	6	-90
19. izopropildifenil		0,16	0,1		-80
20. n. propildifenil		0,3	-		-70
21. 1-metil dibenzil		0,3	-		-70
22. 2-2 difenil propán		0,23	-	29	-20



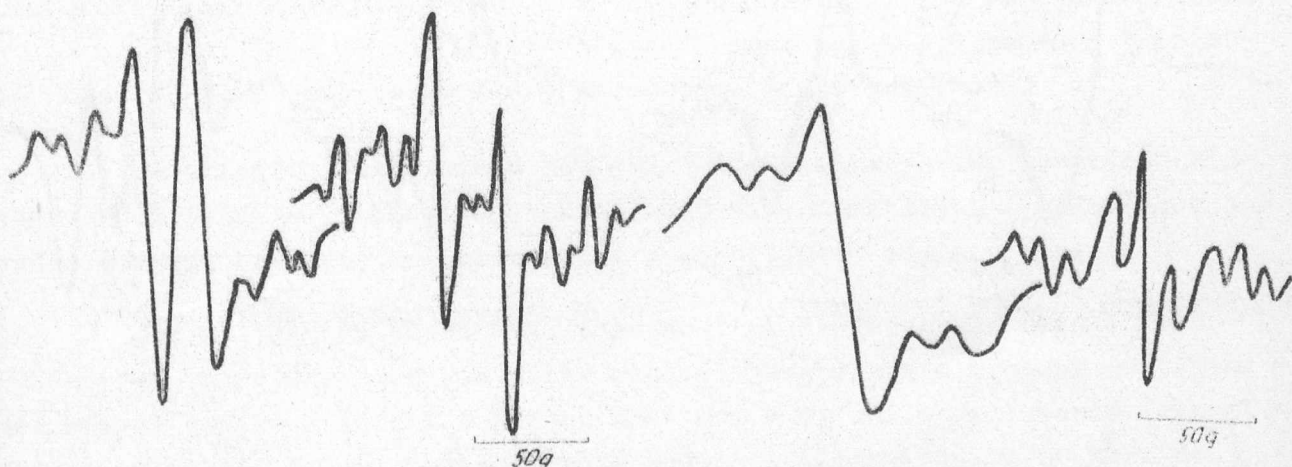
2. ábra

Gyökök spektruma /I. táblázat 1-22 jelölésével/ alacsony hőmérséklete és a legjobb felbomlásnak megfelelő hőmérséklete



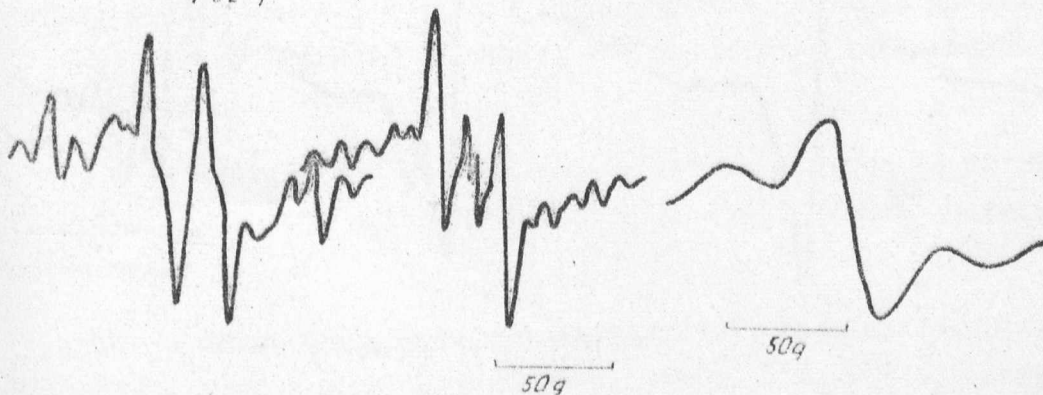
8. 1-4 diciklohexil ciklohexán -140°C +60°C
165°

11. Ciklohexil benzol -140°C 0°C
50g



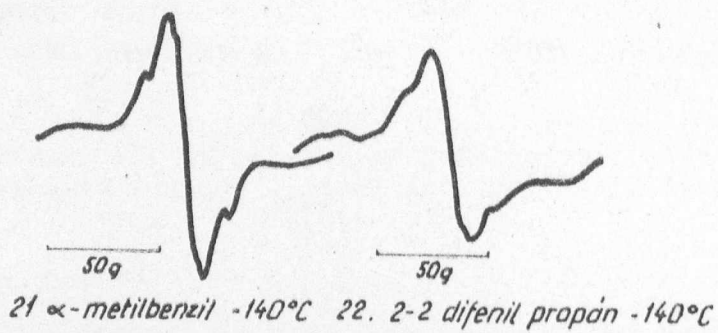
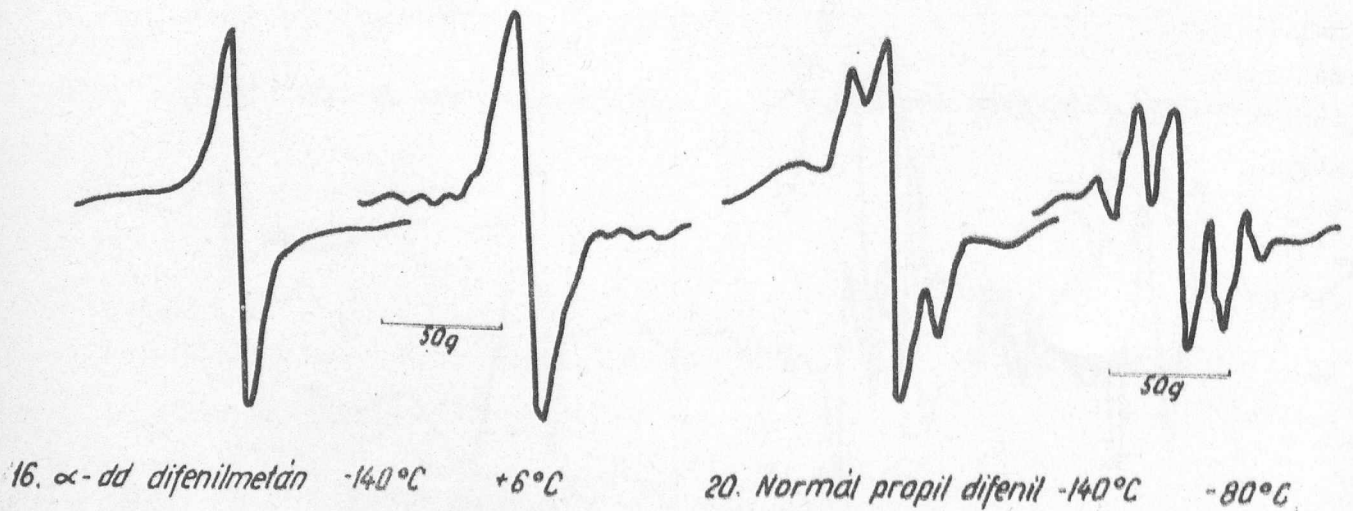
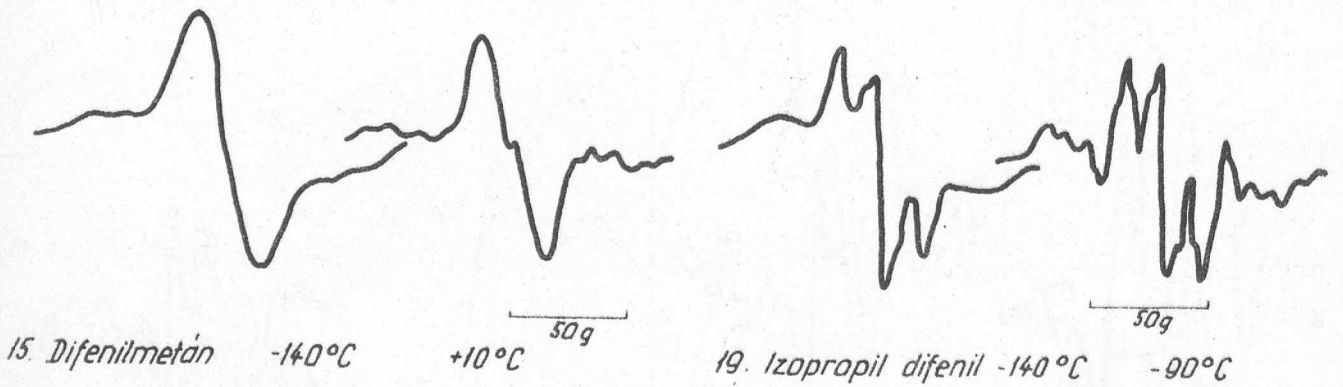
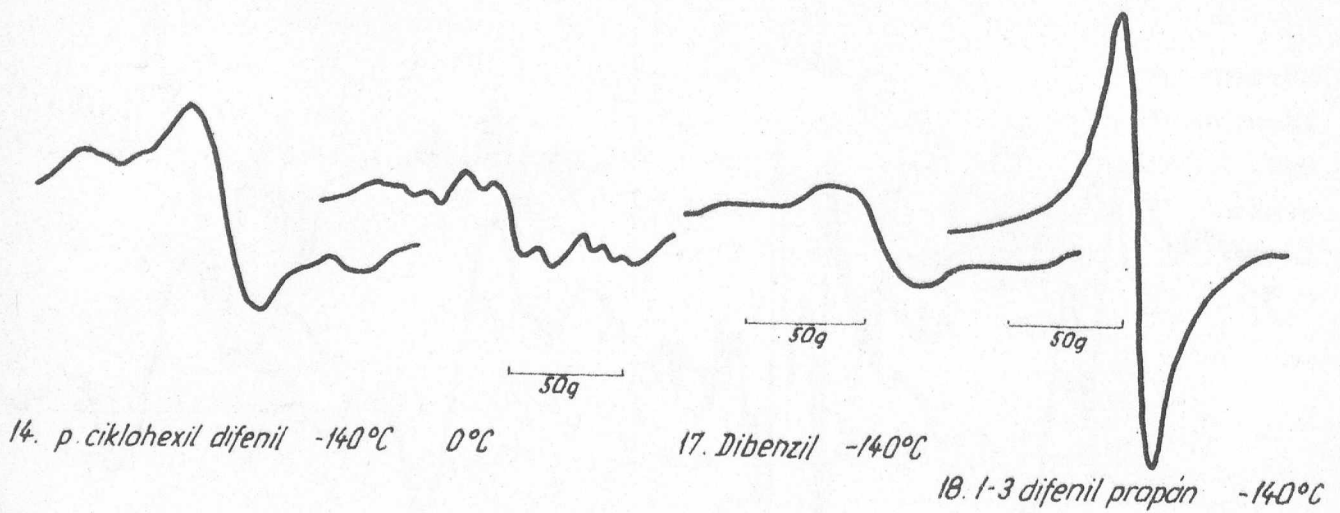
9. 1-4 diciklohexil diciklohexán -140°C +30°C
152°

12. 1-4 diciklohexil benzol -140°C +40°C
50g

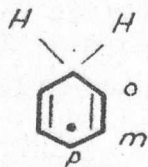


10. 1-3 diciklohexil ciklohexán -140°C +40°C
162°

13. 1-4 difenil ciklohexán -140°C



A benzol G_R értékének meghatározása a más körülmények között történt mérések reprodukálhatóságának ellenőrzésére szolgált; mint a táblázatban látható, a hibahatáron belül megközelítettük a 0,23 irodalmi értéket. A jelalak a telítetlen gyűrűre jellemző típusu. Az elsődlegesen leszakadt H-atomok ugyanis további benzolmolekulán addíciós reakciót hoznak létre [5]. A kapott ciklohexadienil-gyök /3. ábra/ /továbbiakban D-típus/ C_6H_7 .



3. ábra
Ciklohexadienil /D-típusu/ gyök.
je csak a $-50\text{ }^\circ\text{C}$ -nál bekövetkező rekombináció előtt látható.

A két H-atom rendkívül magas felhasadást okoz, a ~ 48 gauss távolságban megjelenő triplet a legtöbb aromás gyöknél jelentkezik. A szabad elektron molekulán belüli eloszlása okozza az orto- és para-helyzetű protontól származó kvadrupletet, $A_{o,p} \sim 10$ gauss. A meta-helyzetű protonok $\sim 3,5$ gaussos tripletje

A difenil gyökhozama a két gyűrű konjugáltsága következtében alacsonyabb értékű [6]. Spektruma szinténa D-típust mutatja, a másodlagos hasadás azonban triplet, ami orto- vagy para-helyzetű addícióra utal.

Az addíció helyének megállapítását részlegesen deuterizált származékokkal végeztük. Az egyik, ill. mindkét parahelyzetű protont deutériummal helyettesítve a kapott D-típusu spektrum a difeniléhez hasonló felhasadást mutatott, ami az orto-helyzetű addíciót bizonyítja. A 80 %-ra deuterizált termék keskeny jelszélessége viszont arra utal, hogy a kevésbé mozgékony D-atom nem képez dienil típusu gyököt, ugyanis az előbbi 45 gaussos triplet helyett várható 1:2:3:2:1 arányú 7gauss felhasadású kvintet nem jelenik meg.

A deuterizált származékok G_R értéke a difenilénél kisebb, ez várható a C-H és C-D kötés között lévő 1,3 kcal/mol kötési energia különbség következtében [7].

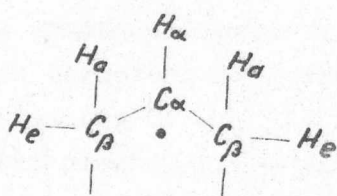
A másodlagos addíció mechanizmusát, az elsődleges szakadástól elkülönítve, kémiai uton történő H-rávitellel fogjuk tisztázni.

A II. csoportba soroljuk a telített gyűrűket tartalmazó vegyületeket.

A legegyszerűbb, egy-gyűrűs ciklohexán bomlása irodalomból ismertes [4], a továbbiak megértése céljából részletesen ismertetjük.

A gyökhozam G_R értéke erősen függ a befagyasztás módjától, a kristályos fázis strukturájától. Hirtelen befagyasztás esetén 4, lassu hűtésnél 1,2 gyök/100 eV értéket kaptak eredményül [8]. Gyors kristályosítási folyamatoknál ugyanis nagy a rácshibák száma, és a szabad gyökök ezeken befogódnak, míg több órán keresztül -80 C° -on tartva a mintát, kialakul az alacsonyabb hőmérsékleten egyensúlyban lévő kristályos fázis, és reprodukálható hozam-értékeket lehet mérni. Ezek figyelembevételével, mintánkat több órás előzetes hűtéssel készítve $G_R = 1,4$ értéket kaptunk.

A telített gyűrűk sugárbojlása során H-leszakadással ciklohexil-gyök /CH-típus/ keletkezik /4. ábra/.

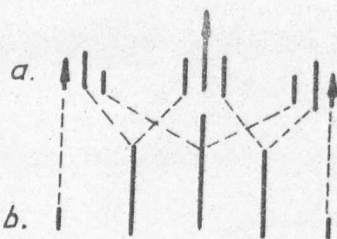


4. ábra

Ciklohexil-gyök /CH-típusu/

A \mathcal{T} -típusu szabad elektron lokalizáltnak tekinthető, az α -helyzetű, σ -kötésű H_α -atommal spinpolarizáció következtében lép kölcsönhatásba és ~ 22 gauss hasadást hoz létre [9]. A β -protonokkal való kölcsönhatás erősen függ ezek kötési szögétől [10]: a $C_\alpha - H_\alpha$ kötésre merőleges \mathcal{T} -pálya, valamint a $C_\alpha - C_\beta$ és

$C_\beta - H_\beta$ kötés által definiált sík közötti szög \cos -ával arányos. Ennek következtében a C_β -n ekvatoriálisan elhelyezkedő két H_e kisebb hasadást ad, mint két axiális párja. Így a β -protonok kölcsönhatása következtében - a H_α miatt fellépő dubletet elhagyva - 3×3 vonal várható 1:2:1:2:4:2:1:2:1 intenzitás eloszlással. Ezzel szemben a kapott spektrumok 1:4:1 arányu β -hasadást mutatnak. Fessenden [4] értelmezése szerint a jelenséget a molekula belső átrendeződése: interkonverzió okozza, amely felcseréli az ekvivalens protonpárokat. Merev elrendeződés esetén az axiális és ekvatoriális protonok különböző felhasadása várható /5a ábra/, gyors interkonverziónál a négy β -proton ekvivalens /5b ábra/. Közbülső esetben a "vándorló" vonalak kiszélesednek, nem detektálhatók, így csak a nyíllal jelzett helyben maradó vonalak észlelhetők.



5. ábra

Ciklohexán elméleti spektruma.

a/ merev elrendeződés,

b/ gyors interkonverzió esetén.

Ciklohexánál ez az átmeneti spektrum a hőmérséklet növelésével keveset változik, csak a hőmérsékletfüggő mozgási keskenyedés lép fel.

A gyors interkonverzióknak megfelelő jelalak nem jelenik meg, mivel a gyökök $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál rekombinálnának a szilárd fázisban bekövetkező változás miatt.

Két gyűrű esetén, diciklohexilnél a G érték magas, a jelalak szintén a fenti redukált vonalszámot mutatja, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál a CH-típusú gyökök rekombinálódása mellett egy másfajta spektrum jelenik meg, ez a gyök az op.-ig fennmarad. A 3×3 vonalszám csak úgy magyarázható, ha feltételezzük, hogy a gyűrűk kötése melletti H_{α} -atom szakad le és az 5.a. ábrának megfelelő, H_{α} dublet nélküli merev elrendeződésű β -hasadás lép fel. Erre utal a ~ 42 gauss nagyságú főhasadás is.

Két gyűrű esetén, diciklohexilnél a G_R érték magas, a jelalak szintén a fenti redukált vonalszámot mutatja, ami a hőmérséklet növelésével keveset változik. A gyökök $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál rekombinálnának.

A vizsgált háromgyűrűs terciklohexil vegyületek szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotúak. Gyökhozamuk lassu befagyasztás esetén is 3,5 körüli érték. Jelalakjuk a ciklohexánétól eltérő, bár feltétlenül CH-típusú gyökök keletkeznek. A két para- és meta-izomér spektruma egymástól kismértékben különbözik, mindegyiknek fő jellegzetessége, hogy az ekvatoriális β -protonok hasadása is jelentkezik, tehát az interkonverzió be van fagyva. Ugyancsak egyértelműen megállapítható, hogy a H-leszakadás nem a szélső gyűrűk végén következik be, ekkor ugyanis mindhárom esetben azonos jelalakot kapnánk. A gyök helyzetére polikristályos mintán mérve több következtetést levonni nem lehet; egykristály minták irányfüggő mérése szükséges annak eldöntésére, hogy a leszakadás melyik gyűrűn milyen helyzetben következik be, részt vesznek-e benne a cisz-és transz kötéshez közeli CH_2 csoportok, vagy a belső mozgások különbözősége és a szilárd fázis eltérő tulajdonságai okozzák a különbségeket. - A hőmérséklet növelésével is eltérő az izomerek spektrumának változása, a magasabb olvadáspontú p-izomérnél a gyökök 100 ° -kal az op. alatt rekombinálnának.

A III. csoport vegyületei aromás és telített gyűrűket tartalmaznak. G_R értékük a két alkotó komponens gyökhozama közé esik, függ az aromás gyűrűk számától, ami ezek védőhatására utal.

Ciklohexilbenzolnál a jelalak tisztán D-típusú, magasabb hőmérsékleten jól látható a másodlagos hasadás kvadrupletje, ami m-helyzetű addíciót bizonyít [7].

1-4 diciklohexilbenzolnál, ahol a két szélső gyűrű telített, jól követhető kétféle gyök típus keletkezése. Alacsony hőmérsékleten a CH-típus

jelalakja dominál, +40 °C-nál erős gyökszámcsökkenés mellett jelalak változás lép fel: a CH-gyök eltűnésével egy 3x3-as spektrum alakul ki, - 42 gauss a főtriplet hasadása, - ami az op.-ig fennmarad. Ez a gyök a diciklohexilhez hasonlóan, a H_α leszakadással keletkezik, mivel a középső aromás gyűrű telítésével adódó D-típusú gyök, jöllehet a két o ill. p-helyzetű proton miatt vonalszámra hasonló spektrumot adna, főhasadása ~ 48 gauss lenne.

A két aromás gyűrűt tartalmazó vegyületeknél a gyökhozam az 1-4 diciklohexilbenzolénál jelentősen kisebb. p-ciklohexil-difenil esetén szintén kétféle gyök keletkezik: - 30°C-nál, a CH-típusú gyök rekombinációja után a 3x3 vonalszámú triplet jel egészen az op.-ig stabil marad. Itt is felmerül az alternatíva, hogy a difenil csoporton addíció útján keletkezett D-típusú gyök, vagy a diciklohexil tripletje alakult-e ki. Ismét a ~42 gauss körüli főhasadás szól az utóbbi mellett, mivel a difenil C₁₂H₁₁-gyök tripletje ~ 38 gauss távolságu.

Az 1-4 difenil ciklohexánál a gyűrűk helyzete miatt csak D-típusú gyök keletkezik, ami a hőmérséklettel nem változik, az op.-n rekombinálódik.

Ermolaev és Buben mérései szerint [12] a szilárd fázisban bekövetkező rekombináció nem a keletkezett gyökök kémiai tulajdonságaitól függ, hanem a szilárd fázis változásaitól. Olyan anyagoknál, ahol nincs polimorf átmenet, a gyök az op., ill. amorf anyagoknál a lágyulási pontig megmarad. Polimorf átalakulás esetén, ami magas latens hő felszabadulással jár, NMR mérések tanúsága szerint a rács fellazulását kísérő öndiffúzió okozza a gyors rekombinációt /pl. ciklohexán és ciklopentánál/. Ismét más esetben, pl. hexametilbenzolnál a molekula hatfogású tengelye körüli forgás kifagyása indítja meg a részleges rekombinációt olyan hőmérséklet tartományban, ahol nincs fázisváltozás és öndiffúzió.

Az itt vizsgált op. előtt rekombinálódó gyökök esetére a fázisváltozás, ill. molekuláris mozgás szerepét szélessávu NMR jelek hőmérsékletfüggő sáv szélesség-változásának mérésével kívánjuk tisztázni.

A IV. csoportban foglaltuk össze az aromás gyűrűk és alifás láncból álló molekulák vizsgálatát. G_R értékük /0,06-0,4/ az alifás lánc hosszától függő növekedést mutat.

Difenilmetánál a jelalak nagyrészt H-leszakadással keletkező -CH- és D-típusú gyök keveréke. Magasabb hőmérsékletnél a D-oldalsáv hasadása

kvadruplet, amiből m-helyzetű addícióra lehet következtetni. A CH₂-csoport deuterizálásával a D-típust jellemző oldalsáv lecsökken, a jelalak az addíció helyzetére nem ad újabb információt. Kétségtelen, hogy a leszakadt D-atom nem ad -HD összetételű dienil gyököt, tehát mint a teljesen deuterizált difenil esetében, feltételezhető, hogy a kevésbé mozgékony D-atom nem addicionál.

A lánchossz növelésével dibenzil és 1-3 difenil-propán esetén, egyre inkább a lánchról történő H-szakadás, az alkil-gyökök keletkezése a főfolyamat; a hőmérséklet növelése nem ad további felhasadást és információt. n-propil és izopropil difenil esetén is, jól látható az alkil-gyök jelenléte a D-típus mellett, a rekombináció hőmérsékletéig nem különíthető el a kétféle gyök. - Az α-metil-benzil és 2-2-difenilpropán hasonlóan egymásra szuperponált jeleket ad, a hőmérséklet emelésével ezek sem változnak és nem választhatók szét.

4. Diszkusszió

A hozamok értékét vizsgálva látható, hogy a telített láncok és gyűrűk G_R értéke nagyságrendekkel nagyobb, mint a tisztán aromás vegyületeké, mindkét komponenst tartalmazó molekulánál a bomlás a két szélső érték közé esik. Az aromás gyűrűk védőhatása a telített csoportokra ismeretes, és intramolekuláris energiaátadással magyarázható. Ennek fonomenológikus leírása α-energiaátadási faktor segítségével lehetséges [13].

Ha G_A az aromás acceptor és G_D a telített donor komponens hozama kölcsönhatás nélkül, e_A és e_D az elektronarányuk, additivitást feltételezve G = G_Ae_A + G_De_D hozam lenne várható a különböző típusú csoportból álló molekulánál. D-ről A-ra α-valószínűségű molekulán belüli energiaátadás mellett

$$G_{AD} = G_A/e_A + \alpha e_D/ + G_D e_D/1 - \alpha / \text{ az AD molekula bomlása.}$$

Ebből

$$\alpha = \frac{G - G_{AD}}{G_D - G_A/e_D}$$

látható, hogy teljes energiaátadásnál α = 1, ennek hiányában α = 0.

Vegyületeinknél G_A-ra a benzol, G_D-re a ciklohexán, ill. a megfelelő alifászlánc hozamát használva, a III. csoportban az aromás gyűrűk számának növelésével 0,8 - 0,97 értéket kapunk, megegyezésben a gázhozamokra

vonatkozó mérésekkel [14]. Ezzel szemben a IV. csoportbeli molekulák hozamait rendszerezve a leírás korlátaira bukkanunk; a lánc hosszát növelve /I. táblázat, 15, 17, 18. sz. vegyületeknél/ valóban nőnek a gyökhozamok, de a benzol hozama nem használható az α -érték számolására, mivel a benzolénál kisebb G_R érték esetén $\alpha > 1$ nem értelmezhető értéket ad. Mint már rámutattunk [14], ez csak a gyűrűk között fennálló konjugációval magyarázható. Ugyanezt támasztja alá, hogy azonos lánchossz esetén /I. táblázat 18, 21, 22 számú molekula/ szintén függ a bomlás a gyűrűk között lévő C-atomok számától. Hasonlóképpen ismeretes [5] a toluol, az o- és p-ditolilnál fennálló ellentmondás: ezek az AD-típusú vegyületek 0,3; 0,11 és 0,08 gyök/100 eV hozamot adnak. A két utóbbi, a benzolénál a mérési hibahatáron kivüleső szignifikánsan alacsonyabb értékről a fenti egyszerű leirással számot adni nem lehet.

Véleményünk szerint ez a leirási módszer csak kizárólag a primer folyamatok vizsgálata esetén adna közelítést. Jelen esetben már a számolásnál felhasznált benzol G_A érték is tartalmazza a H-leszakadással keletkezett fenil, és a másik molekulára addicionált D-típusú gyökök számát, tehát egy másodlagos állapotot rögzít. Ugyancsak az AD molekula G_{AD} értéke még több folyamat végeredménye, mert a leszakadt H-atomok az addición kívül az alifás csoportról újabb H-leszakítással további gyököt hoznak létre. Hasonló a helyzet a gáztermékek vizsgálatánál is. Éppen ezért az energiaátadásnak fenti közelítő leírása csak kvalitatív tájékozódó jellegű, főleg arra mutat rá, hogy milyen esetekben nem szabad egyes molekulák tulajdonságait, az additív felépítésből kiindulva magyarázni, hanem csak az egyedi molekulában fennálló kölcsönhatások tekintetbevétele alapján. Különböző molekulák bomlásánál kapott α -értékek abszolút értékének összehasonlítása pedig - nemcsak a hibahatárok, hanem - az alapfeltételezések miatt sem megengedhető.

Köszönet illeti a Sugárkémiai Csoport tagjait, akik a problémára a figyelmet felhívták, a kísérleti anyagokat előállították, és Tóth Gyulát a mérések kivitelezésében nyújtott segítségéért.

I r o d a l o m

- [1] Воеводский, В.В., Blumenфельд, Л.А., Семенов, А.Г.: Применение электронного парамагнитного резонанса в химии
Издательство Сибирского Отделения АН СССР,
Новосибирск 1962

- [2] Heidt, J., Patent MA 1344 1965
Kósa Somogyi, I., Groh, R.: International Symposium "Reinstoffe in
Wissenschaft und Technik", Dresden 475 Akademie Verlag
Verlin, 1966
Groh, R.: Beszámoló 1962.
- [3] Abragam, A., Pryce, M.H.: Proc.Roy.Soc., London A 205, 135 /1951/
[4] Fessenden, R.W., Schuler, R.H.: J.Chem.Phys. 39, 2147 /1963/
[5] Molin, Yu.N. и др.: ДАН СССР 141, 911. /1961/
Vojevodskij, V.V.: Radiation Research 17, 366 /1962/
Fischer, H.: J. Chem. Phys. 37, 1094 /1962/
Fischer, H.: Kolloid Z. 180, 64 /1962/
[6] Buben, N.ЯА и др.: ДАН СССР 130, 1291 /1960/
[7] Scarborough, J.M. et al.: J.Phys. Chem. 64, 1367 /1960/
[8] Marx, R.: J. Chimie Physique, 57, 6800 /1960/
[9] Mc Connel et al.: J.Chem. Phys. 28, 107 /1958/
Mc Connel et al.: Mol. Phys. 2, 129 /1959/
[10] Mc Connel et al.: J. Chem. Phys. 32, 1535 /1960/
[11] Onishi, S. et al.: J. Chem. Phys. 37, 2402 /1962/
[12] Ермолаев, В.К и др.: Кинетика и Катализ, 3, 58. /1962/
[13] Тчейдзе, И.И. и др.: Кинетика и Катализ, 2, 192, /1961/
[14] Roder, M. et al.: Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry.
391. o. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966
Kules, I. et al.: Second Tihany Symposium on Radiation Research
319 o. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966.

Érkezett: 1967. máj. 5.

KFKI Közl. 15.évf. 4.szám, 1967.

GAMMA - SUGÁRZÁS HATÁSÁRA KELETKEZŐ HIDROGÉNATOMOK TÉRBELI ELOSZLÁSÁNAK VIZSGÁLATA 77 K⁰ - ON

Irta: Zádor Erika

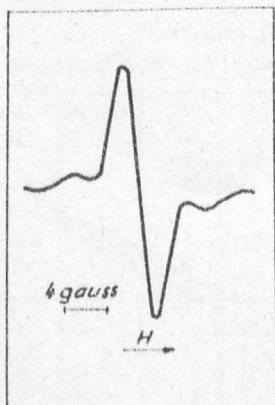
Összefoglalás

Vizsgáltuk a perklórsav befagyasztott vizes oldatában, 77 K⁰ hőfokon γ -sugárzás hatására keletkezett H-atomok térbeli eloszlását ESR spektrumok segítségével. Elméleti megfontolások és a kísérleti eredmények összevetése után arra a feltevésre jutottunk, hogy a H-atomok térbeli eloszlása kis dózisos esetében inhomogén.

Bevezetés

Livingstone és munkatársai [1] megállapították, hogy egyes savak /H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄/ befagyasztott vizes oldatában /mind polikristályos, mind üveges állapotban/ 77 K⁰-on γ -sugárzás hatására H-atomok keletkeznek és stabilizálódnak. A H-atomokat ESR spektrumok alapján azonosították. További vizsgálatok során Kevan és munkatársai [2] megállapították, hogy a fenti körülmények között más anyagok /Lewis-féle savak/ vizes oldatában is keletkeznek H-atomok, de a sugárkémiai hozam jóval kisebb mint a fenti három sav esetében.

A H-atom ESR spektruma dublet, a komponensek felhasadása 500 gauss, ami gyakorlatilag független a matrixtól. /Sáv szélességen esetünkben az első derivált extrémumainak egymástól való távolságát értjük./ A komponensek intenzitása és sáv szélessége megegyezik, mindkettőnek szimmetrikus szatellitjei vannak /1. ábra /.



1. ábra

A H-atom ESR spektrumának egyik komponense

A perklórsav sugárkémiajával részletesen foglalkozott Bugajenko [3], az ESR spektrumokat pedig Belevszkij [4] vizsgálta. Vizsgálataik során több érdekes jelenséget észleltek, amelyek nem értelmezhetők, ha a H-atomok eloszlását homogénnek tételezzük fel.

Az egyik ilyen jelenség az ESR spektrumok vonalainak anomális sáv szélessége. A másik jelenség a H-atomok eltűnésének kinetikája. A H-atomok kb.

60 %-a [1, 4] másodrendű reakcióban rekombinálódik H_2 molekulává, ami csak az esetben lehetséges, ha a H-atom egy része közelebb van egymáshoz, mint a többi szintén jelenlévő gyökhöz. Miután a H-atomok 60 %-a eltűnt, a reakció elsőrendűvé degenerálódik [5], mert a H-atomok a továbbiakban a viszonylag nagy koncentrációban jelenlévő más gyökökkel lépnek reakcióba.

Hasonló vizsgálatokat folytattak Kevan és munkatársai is [11]. Megállapításuk szerint lugos üvegekben a szolvatált elektron eloszlása inhomogén, savas üvegekben a H-atomok eloszlása pedig homogén.

Ebben a munkában a fenti jelenségek közelebbi vizsgálatának eredményeit ismertetjük. Vizsgálataink jelen esetben a sáv szélességre korlátozódtak. /Bővebben lásd [5], [6]/.

Kísérleti rész

A vizsgálatokat Merck-féle p.a. $HClO_4$ 5, 2,5 és 1 mól-os vizes oldatában végeztük. Az oldatokat háromszor desztillált vízzel készítettük, koncentrációjukat titrálással határoztuk meg.

A besugárzást szovjet "Lucs-2" jelű üvegből készült, 4 mm átmérőjű ampullákban végeztük el, a bemért anyag térfogata 0,08 ml volt.

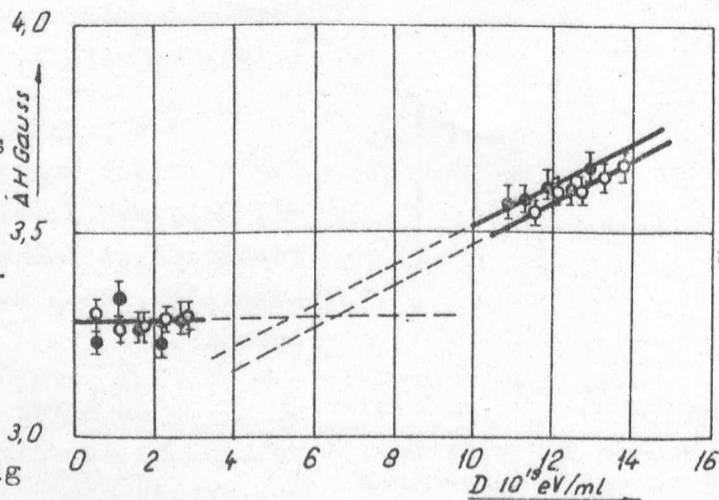
A besugárzás a Magkémia I. Laboratórium Co-60 sugárforrásával történt. A forrás teljesítménye 10^{17} eV/ml min.

Az ESR spektrumokat JES-3BX típusu, japán gyártmányú spektrométerrel vettük fel.

A mintákat mind a besugárzás, mind a mérés folyamán cseppfolyós nitrogénnel töltött Dewar-palackban tartottuk.

Vizsgáltuk a sáv szélességnek a H-atomok koncentrációjától való függését. A koncentráció az általunk alkalmazott sugárdózis /max. $12 \cdot 10^{19}$ eV/ml/ esetén arányos a dózissal [1, 2]. Ezért a sáv szélesség-dózis koordinátarendszert alkalmaztuk /2. ábra/.

Mint az ábrából látható, kis dózisos / $2,5 \cdot 10^{19}$ eV/ml-ig/ esetében a sáv szélesség nem nő, míg a nagyobb dózisosnál a vizsgált szakasz meredeksége pozitív.



2. ábra

A sáv szélesség / ΔH / változása a sugárdózis / D / függvényében

Δ : 2,5 m $HClO_4$, \circ : 5 m $HClO_4$

Kilenc párhuzamos mérést végeztünk, mind a $0-2,5 \cdot 10^{19}$, mind a $10-12 \cdot 10^{19}$ eV/ml dózistartományban. Az egyenesek iránytangensét a legkisebb négyzetek módszerével határoztuk meg. A mérés hibáját két módon számítottuk: meghatároztuk a 9 párhuzamos vizsgálat során kapott meredekség értékek átlagát, majd ezeknek standard deviációját; meghatároztuk a mérés reprodukálhatóságának standard deviációját és ebből számítottuk a meredekségét. A fenti két módszer segítségével meghatározott értékek nem különböznek szignifikánsan egymástól.

A továbbiakban számítottuk, hogy m_I és m_{II} eltér-e egymástól szignifikánsan. Ezt az ugynevezett t kritérium segítségével állapítottuk meg. A számítások szerint m_I és m_{II} valóban szignifikánsan különbözik legalább 99 % valószínűséggel. /A statisztikai számításokat lásd pl. [7]./

A meghatározott értékek:

$$0-2,5 \cdot 10^{19} \text{ eV/ml: } m_I = /-2,54 \pm 2,64/.10^{-21} \text{ gauss/eV}$$

$$10-12 \cdot 10^{19} \text{ eV/ml: } m_{II} = /3,34 \pm 1,92/.10^{-21} \text{ gauss/eV}$$

/A szemléletesség kedvéért: ez azt jelenti, hogy a kb. 3,4 gauss sávszélesség $10 \cdot 10^{19}$ eV/ml dózis hatására 10 %-kal nő./

Diszkusszió

A fenti mérések és számítások alapján megállapíthatjuk, hogy a H-atomok ESR spektrum-vonalainak sávszélessége $2,5 \cdot 10^{19}$ eV/ml dóziséig nem változik, majd valamilyen átmeneti szakasz után lineárisan függ a dózistól. Korábbi mérések kimutatták [6], hogy a linearitás a dózis és a sávszélesség között $100 \cdot 10^{19}$ eV/ml. sőt ennél magasabb dózisok esetén is fennáll.

Vizsgáljuk ennek a jelenségnek fizikai tartalmát. A sávszélesség a H-atom páratlan elektronjának a környezettel való kölcsönhatásaiból tevődik össze.

$$\Delta H = \Delta H_{ss} + \Delta H_{dd} + \Delta H_{sr} + \Delta H_f$$

ahol ΔH_{ss} spin-spin kölcsönhatás a gyökök páratlan elektronjaival,
 ΔH_{dd} dipol-dipol kölcsönhatás a környező vízmolekulák H-atomjaival,
 ΔH_{sr} spin-rács kölcsönhatás,
 ΔH_f a nem felbontott finomszerkezet által okozott kiszélesedés.

Az /1/ egyenletben található ΔH_{dd} , ΔH_{sr} , ΔH_f nem függ a gyökök egymástól való távolságától csak a ΔH_{ss} , és mivel a mi esetünkben a H-atomok koncentrációja jóval nagyobb mint a többi gyöké /pl. [6], ΔH_{ss} arányos lesz a H-atomok koncentrációjával, vagyis azok egymástól való távolságával, tehát felírhatjuk

$$\Delta H_{SS} \sim [H] = \frac{1}{r^3} \quad /2/$$

ahol $[H]$ a H-atomok koncentrációja,
 r egymástól való távolságuk.

Az /1 /-t pedig felírhatjuk ilyen formában

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta H_{SS} \quad /3/$$

Ha a dózist /D/, azaz a H-atom koncentrációt $[H]$ növeljük, akkor ΔH -nak a dózissal /4a. ill. 4b./ szerint kellene változnia:

$$\Delta H(D) = \Delta H_0 + \Delta H_{SS}(D) \quad /4a/$$

vagy

$$\Delta H([H]) = \Delta H_0 + \Delta H_{SS}([H]) \quad /4b/$$

A fenti egyenletek egy egyenest irnak le, a kapott empirikus egyenlet azonban

$$\Delta H(D) = \begin{cases} \Delta H_0 + \Delta H_{SS^0} & D' < \sim 2.5 \cdot 10^{19} \text{ eV/ml} \\ \Delta H_0 + \Delta H_{SS}(D) & D > \sim 8 \cdot 10^{19} \text{ eV/ml} \end{cases} \quad /5/$$

Felmerül, hogy ennek az az oka, hogy a spin-spin kölcsönhatás a H-atomok között már kezdetben igen nagy. Kis dózisos esetében azonban a H-atomok átlagkoncentrációja olyan kicsi, hogy nem léphet fel ilyen nagy effektus. Fel kell tételeznünk, hogy a H-atomok lokális koncentrációja meghaladja - esetleg nagyságrendekkel is - az átlagkoncentrációt.

Modellünket a következő módon képzelhetjük el. A besugárzott anyagban H-atomok képződnek /lásd pl. [1, 2]/, ezek azonban - a tiszta jégben keletkezettekkel ellentétben - nem mozgékonyak, a jelenlévő csapdába befogódnak, stabilizálódnak, és pedig keletkezésük helyén, magában a halmazban.

A fenti modell alapján magyarázhatjuk a dózis-sávszélesség görbemenetét. Kis dózis esetén kevés H-atom képződik, de ezek közel lesznek egymáshoz, a halmaz belsejében helyezkednek el. A spin-spin kölcsönhatás ezek között a H-atomok között igen nagy lesz, míg a nem azonos halmazban keletkezettek között kicsi /lásd /2/ /. Ez addig igaz, míg a halmazok méretét a közöttük lévő távolság jóval meghaladja. A dózis növelésével a halmazok koncentrációja növekszik, ezzel egyidejűleg az interspurok kölcsönhatása is. Görbénken ennek az átmeneti szakasz felel meg. Valamilyen, elég nagy dózistól kezdve a halmazok már érintkeznek, sőt átfednek. Ez esetben a H-atomok

eloszlása homogénné válik, és az interspur és intraspur kölcsönhatás azonos nagyságrendű lesz.

A fenti megfontolásokat számításokkal is alátámaszthatjuk. Tétélezzük fel, hogy a halmazok sugárkémiai hozama és mérete megegyezik a folyékony vízben mért értékekkel és $G_{\text{halmaz}} = 3-3,5/100$ eVml és sugaruk $\sim 40 \text{ \AA}$ [8]. A halmazokat 80 \AA élhosszusú kockának véve, ezek érintkezni fognak $(8 \cdot 10^{-7})^{-3} \approx 2 \cdot 10^{18}/\text{ml}$ koncentráció esetén. Ezt $\sim 5 \cdot 10^{19}$ eV/ml dózissnál érjük el. A fenti számítás jól egyezik a mért értékekkel.

Előzetes mérések [6, 9] alapján megbecsültük a spin-spin kölcsönhatást és empirikus formulák segítségével kiszámítottuk a H-atomok lokális koncentrációját /lásd pl. [10] /, majd ennek alapján a halmazok méretét. A kapott $40-50 \text{ \AA}$ sugár jó egyezésben van az elméleti megfontolásokkal.

Kevan és munkatársai [11] a H-atomok eloszlására vonatkozó vizsgálataik során olyan nagy dózistól kezdtek kísérleteiket, amelynél az eloszlás már homogénné válik, s így az inhomogén eloszlást nem is észlelhatték. Az alkalmazott nagy dózist nem indokolták meg.

Tehát a kísérleti eredmények és az elméleti megfontolások alapján feltételezzük, hogy a H-atomok keletkezésük helyén, a halmazban stabilizálódnak, eloszlásuk az anyag egész térfogatában - kis dózisek esetében - nem egyenletes.

Ezuton szeretnék köszönetet mondani Erőné Gécs Máriának, hogy munkámat hasznos tanácsaival segítette.

I r o d a l o m

- [1] Livingstone, R., Zeldes, H., Taylor, E.H.: Disc. Faraday Soc. 19, 166 /1955/
- [2] Kevan, L., Moorthy, P.H., Weiss, J.J.: J. Am. Chem. Soc. 86, 271 /1964/
- [3] Бугаенко, Л.Т.: Труды П.Всесоюзного Совещания по радиационной химии, 144 /1962/
- [4] Белевский, В.Н., Бугаенко, Л.Т.: ЖФХ 39. 2589 /1965/
- [5] Белевский, В.Н., Бугаенко, Л.Т., Голубев, В.Б.: ДАН СССР 168, 122 /1966/
- [6] Zádor E.: Szakdolgozat, Moszkva, 1966
- [7] Налимов: Применение Математической Статистики. Физматгиз, Москва, /1960/
- [8] Бяков, В.М.: ДАН СССР 153, 1356 /1963/
- [9] Белевский, В.Н.: Kandidátusi disszertáció, Moszkva, 1966.
- [10] Smith, D.r., Pierony, J.J.: Can. J. Chem. 43, 876 /1965/
- [11] Kevan, L., Zimbrick, J., Viswanathan, N.S.: Ion Chemistry, Technical Report, Nov. 1966.

Érkezett: 1967. máj. 5.

KFKI Közl. 15. évf. 4. szám. 1967

SZILIKOKLOROFORM NYOMSZENNYEZŐINEK MEGHATÁROZÁSA NEUTRONAKTIVÁCIÓS MÓDSZERREL

Irta: Rausch Henrik, Csada Imréné és Szabó Elek

Összefoglalás

A félvezető szilícium gyártás alapanyagaként szereplő szilikoklór-származékok / SiHCl_3 , SiCl_4 / nyomszennyezőinek meghatározására aktivációs analitikai módszert dolgoztunk ki. Az eljárásban egyaránt alkalmaztuk a rongcsolásmentes technikát / γ -spektrometria és koincidencia számlálás/ és a kémiai elválasztást. A Cu, As, Sb és P nyomszennyezők elválasztására gyors extrakciós eljárást dolgoztunk ki. A módszer egyaránt alkalmas trifenilklorometánnal dúsított mintára és tiszta szilikoklór-származék mintára is.

Mint ismeretes, a félvezető tisztaságu szilícium egykristály elektromos jellemzőit nagymértékben befolyásolják az ugynevezett "kritikus" nyomszennyezők /Cu, As, Sb, P, B/. A félvezető szilíciumban e szennyező elemek koncentrációja nagymértékben függ a szilícium előállításához kiinduló alapanyagként használt szilikokloroform és szilíciumtetraklorid szennyezettségétől. Tekintettel arra, hogy a szilikoklór-származékokban a szennyező elemek nagyobb részt ugyancsak illékony kloridok formájában vannak jelen, így a szilikokloroformnak desztillációval való tisztításánál ezek csak adott megoszlási határig távolíthatók el. E körülmény tette szükségessé a legfontosabb szennyezőknek a szilikokloroformban és szilíciumtetrakloridban való meghatározását.

A szilikokloroformban lévő bór szennyezés meghatározására Vecseryés L. és Hantos I. [1] emissziós spektrográfias eljárást dolgozott ki. Eljárásukban a bór elődusításához trifenilklorometán /TKM/ hordozót alkalmaztak. Célszerűnek láttuk ezt a módszert továbbfejleszteni az arzén, antimon és foszfor szennyezők aktivációs analitikai meghatározására is. A TKM jól oldódik a szilikoklór-származékokban, és erős komplexképző tulajdonsága folytán az anion-típusú szennyezőket stabil komplex formában megköti [2]. A TKM klór tartalmából, gyorsneutronok hatására lejátszódó $^{35}\text{Cl}/n, \alpha$ / ^{32}P mag-

reakcióban keletkező ^{32}P zavaró hatását a foszfor meghatározásban, az ismert kadmium borításos technikával figyelembe vettük. A kevésbé illékony fémszennyezők /Cu, Au, Na/ meghatározására hordozómentes γ -spektrometriás eljárást dolgoztunk ki.

Mintaelőkészítés

Az arzén, antimon és foszfor szennyezők komplex formában való megkötéséhez és dusicításához 50 ml szilikokloroformból indultunk ki, melyet 0-5 C^o hőmérsékleten, megfelelő nagyságu teflon edénybe vittünk, és 50 mg TKM hordozót adtunk hozzá. A TKM oldódása után a szilikokloroformot exszikkátorban 50 C^o alatti hőmérsékleten a levegő nedvességtartalmának kizárása mellett, enyhe leszívással elpárologtattuk. A bepárlási maradékot 70 C^o-on száritottuk és achát-mozsárban homogenizáltuk. Aktiváláskor 10-20 mg anyagot mértünk be.

A szilikokloroform fémszennyezőinek meghatározásához 10 ml hordozómentes kloroform-mintát mértünk be, közvetlenül a besugárzandó kvarcedénybe, és az előzőekben ismertetett módon elpárologtattuk.

Az ilymódon előkészített mintákat 24 órás neutronbesugárzással aktiváltuk a KFKI VVR-Sz kísérleti reaktorában kb. $1,5 \cdot 10^{13}$ n/cm²,sec termikus neutronfluxus mellett.

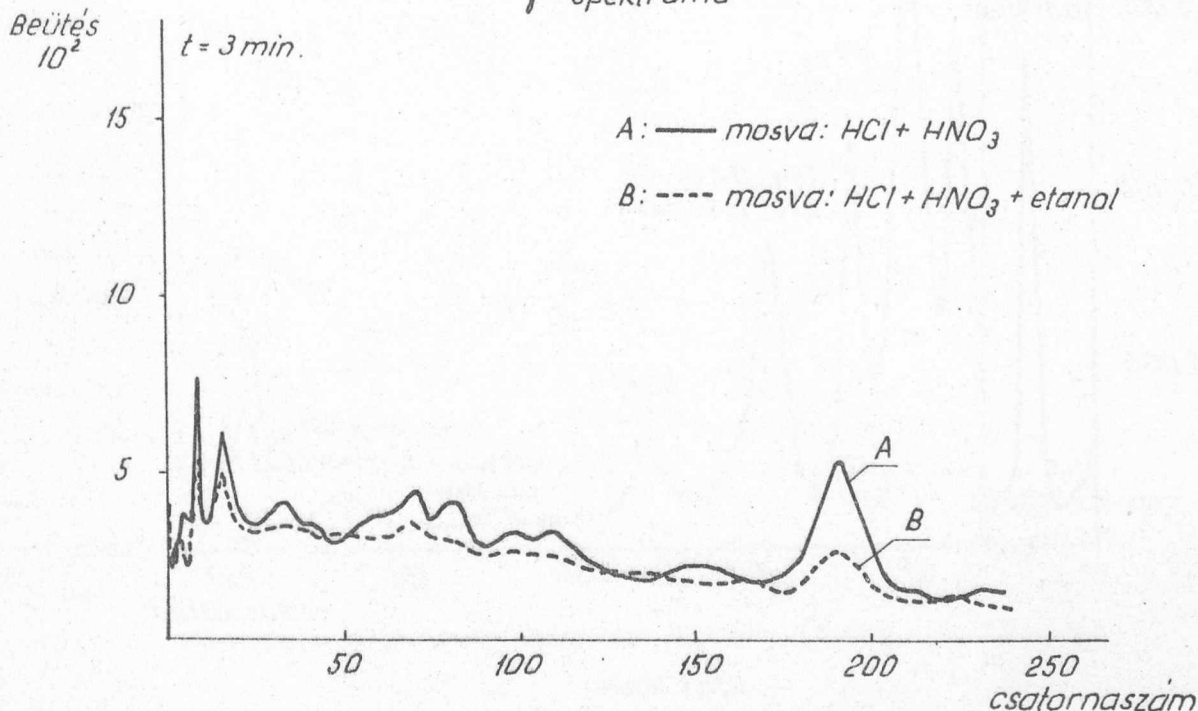
Mérési eredmények

A szennyező elemek aktiv izotópjainak azonosítását és mennyiségi meghatározását részben roncsolásmentes γ -spektrometriás módszerrel, részben pedig gyors kémiai elválasztással végeztük. A γ -spektrometriás vizsgálatokhoz a TKM-el elődusított mintát 10 mm magas és 6 mm átmérőjű danamid műanyagtokban sugároztuk be, amelyet a besugárzás időtartamára külön kvarcedénybe helyeztünk. A mintával párhuzamosan üres műanyagtokot is besugároztunk, a tok szennyezettségéből származó zavaró háttérsugárzás kompenzálására, amely a belső "anyagi" szennyezettségen kívül nagymértékben függ a felületen adszorptive kötött szennyezőktől is.

A legjobb hatásfoku felülettisztítást olyan savkeverékkel értük el, amely a felület jobb nedvesítése céljából, mintegy 5-10 % etilalkoholt is tartalmazott.

Az 1. ábrán két különböző oldószer-eleggyel tisztított üres danamid-tok γ -spektruma látható 12 órával a besugárzás után mérve.

Különbözőképpen tisztított danamid tok
 γ -spektruma



1. ábra

A: 2N HCl + HNO₃-as mosás, éteres szárítás
B: 2N HCl + HNO₃ + 10 % etilalkoholos mosás,
éteres szárítás. Aktiválási idő 24 óra.

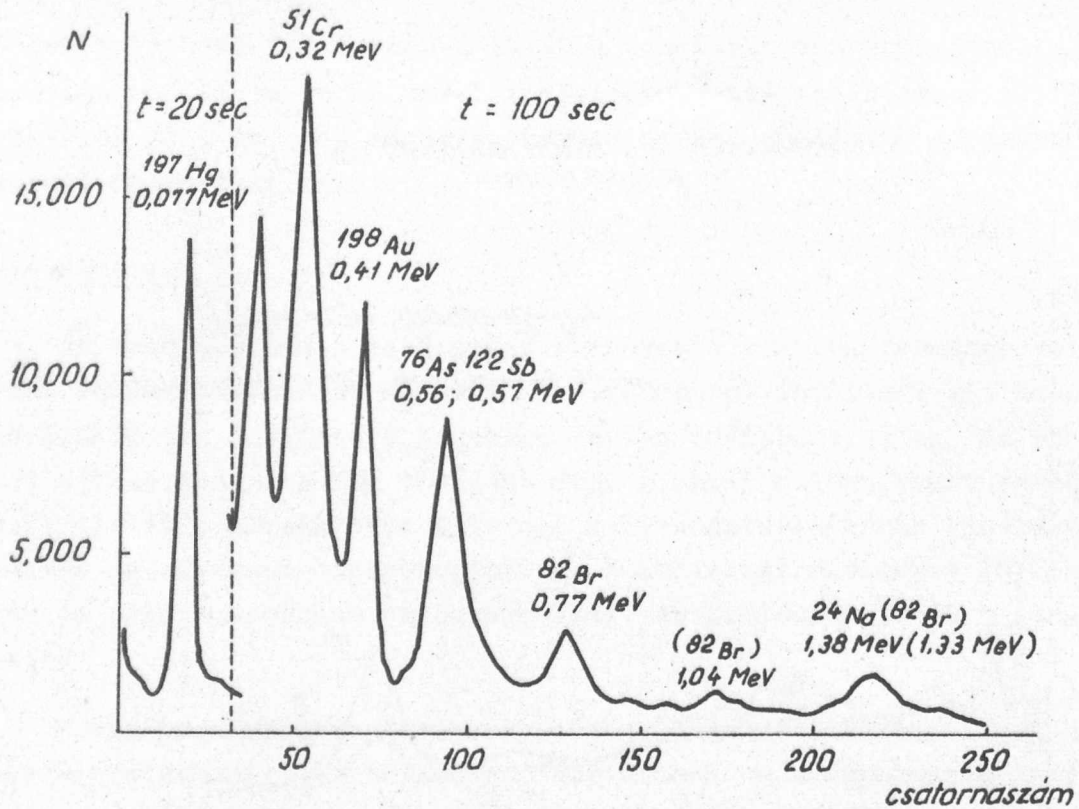
Az energiaspektrumokat NTA-256 csatornás amplitúdó analizátorral és 3x3"-es Nuclear Enterprises NaJ/Tl/ szcintillációs kristállyal vettük fel.

A TKM-al dúsított minta 24 órás besugárzás után felvett γ -spektrumait a 2/a, b, c ábrák szemléltetik. A méréseket 72 óra, 192 óra és 360 óra hütési időtartam után végeztük.

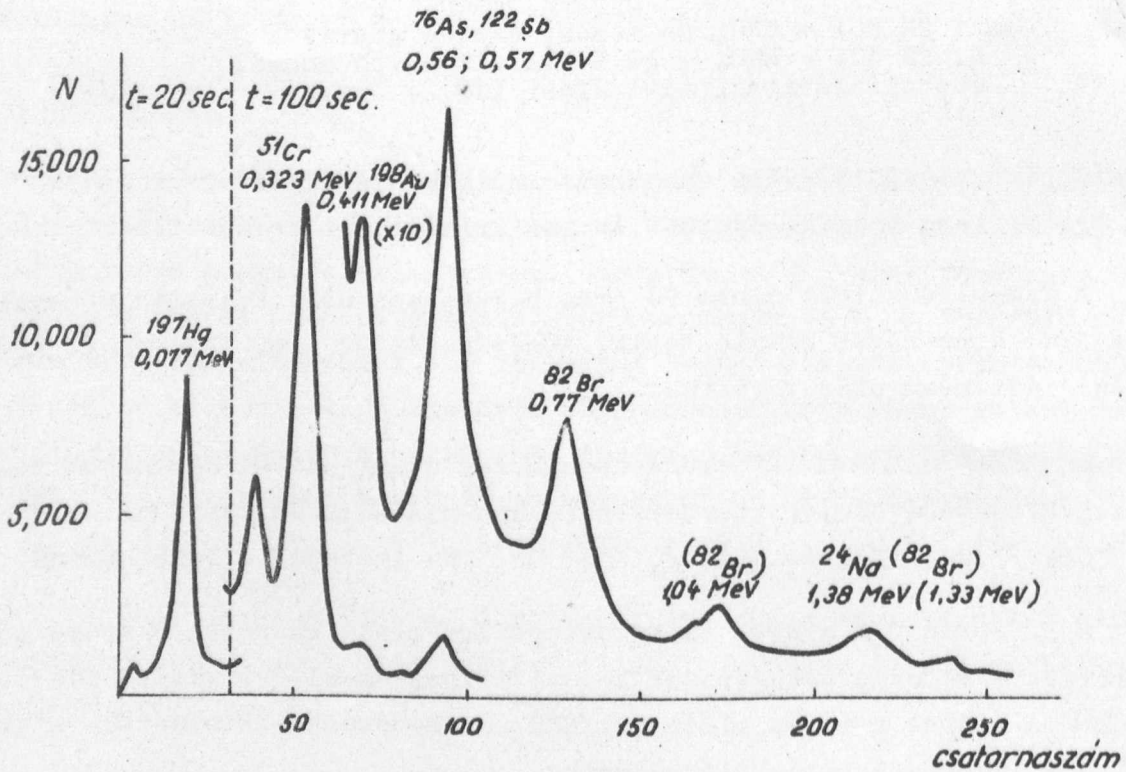
Amint az ábrákból látható, a besugárzás utáni hütési időtartam megfelelő megválasztásával jól kiértékelhető energiacsucokat kaptunk a ¹⁹⁷Hg, ¹⁹⁸Au, ⁵¹Cr, ⁶⁴Cu, ⁷⁶As és ¹²²Sb/, ⁸²Br és ²⁴Na izotópokra vonatkozóan.

A 3. ábrán TKM mentes szilikokloroform-minta energiaspektruma látható, amelyet a 24 órás besugárzást követő 17 óra és 81 óra hütési idő után vettünk fel. A mintát a mérés előtt HCl/HNO₃ savkeverékkel kioldottuk a kvarcedényből egy lezárható polietilén-edénybe.

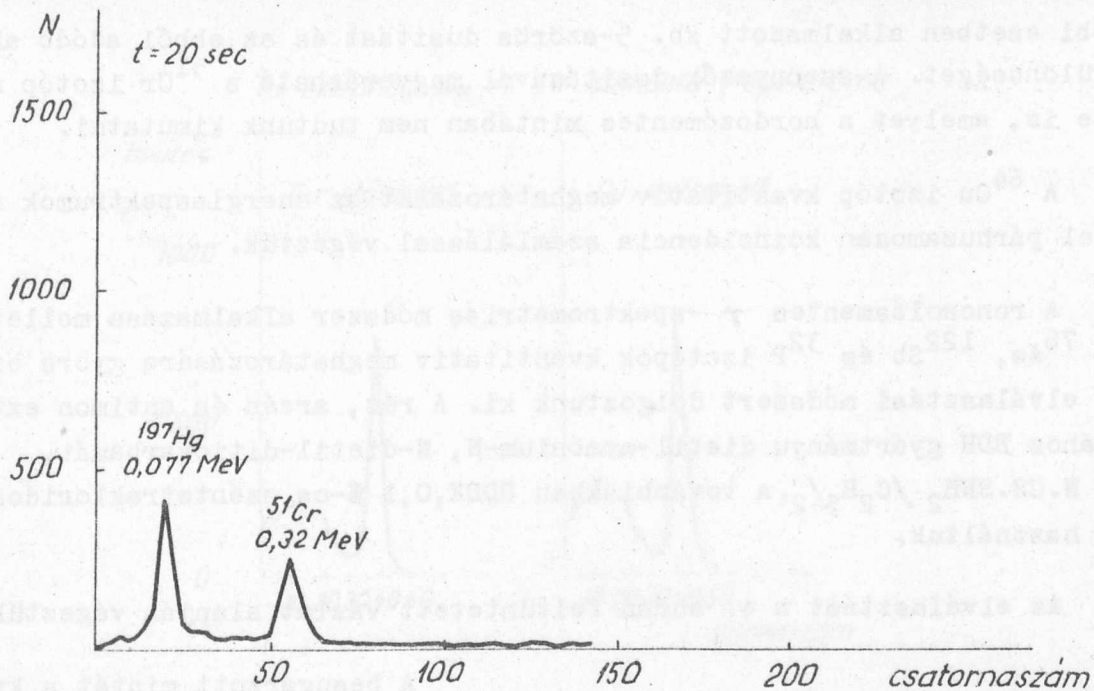
A spektrumából nagyjából ugyanazon izotópok energiacsucjai azonosíthatók, mint a TKM-al elődúsított minta energiaspektrumából, figyelembe véve



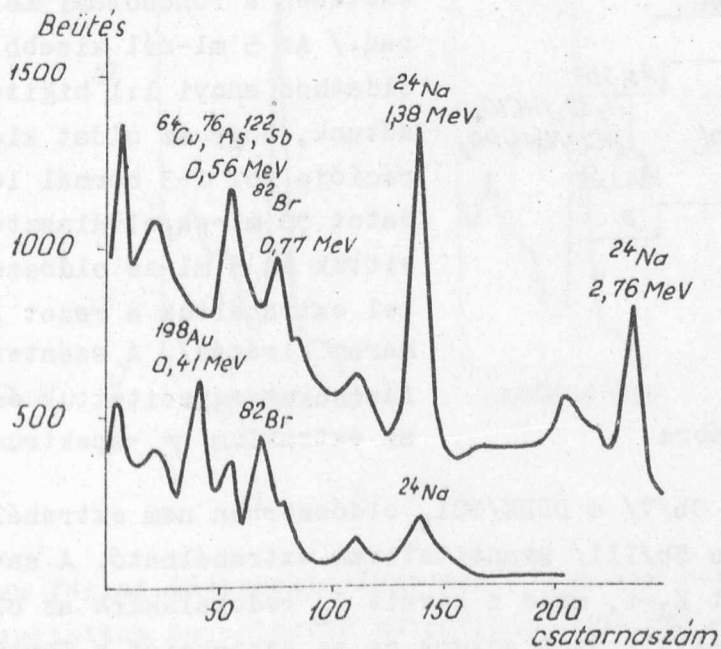
2/a. ábra



2/b. ábra



2/c. ábra



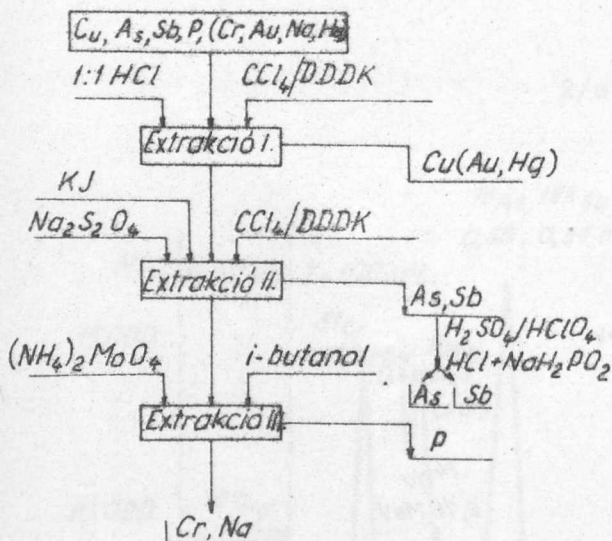
3. ábra

az utóbbi esetben alkalmazott kb. 5-szörös dusicitást és az ebből adódó aktivitás különbséget. A szennyezők dusicitásával magyarázható a ^{51}Cr izotóp megjelenése is, amelyet a hordozómentes mintában nem tudtunk kimutatni.

A ^{64}Cu izotóp kvantitatív meghatározását az energiaspektrumok felvételével párhuzamosan koincidencia számlálással végeztük.

A roncsolásmentes γ -spektrometriás módszer alkalmazása mellett a ^{64}Cu , ^{76}As , ^{122}Sb és ^{32}P izotópok kvantitatív meghatározására gyors extrakciós elválasztási módszert dolgoztunk ki. A réz, arzén és antimon extrakciójához BDH gyártmányú dietil-ammónium-N, N-dietil-ditiokarbamát, $/\text{C}_2\text{H}_5/2$ N.CS.SNH₂ $/\text{C}_2\text{H}_5/2$, a továbbiakban DDDK, 0,1 %-os széntetrakloridos oldatát használtuk.

Az elválasztást a 4. ábrán feltüntetett vázlat alapján végeztük.

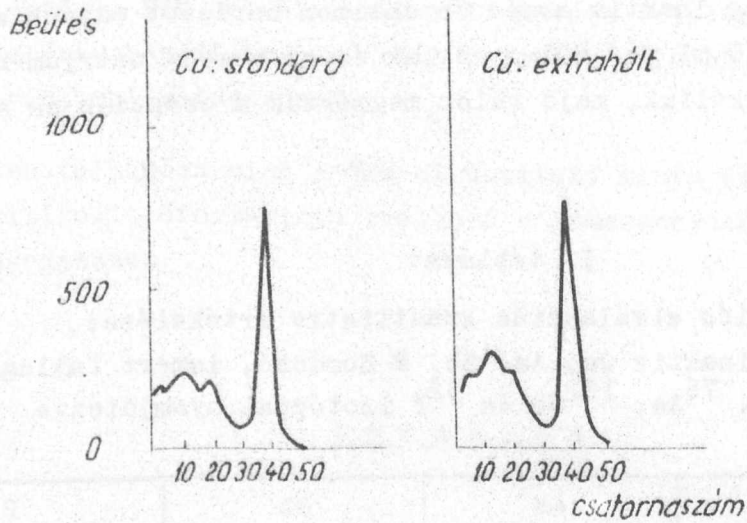


4. ábra

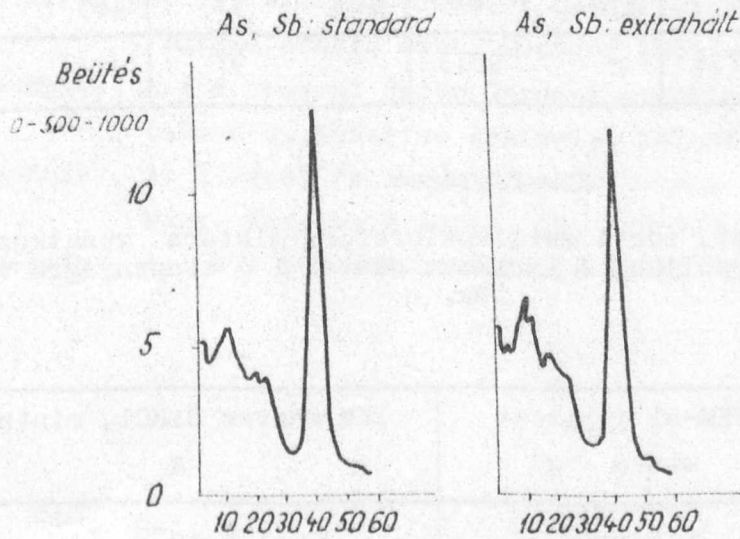
A besugárzott mintát a kvarcedényből éterrel telített HCl/HNO₃ oldószerkeverékkel kioldottuk, majd a vizsgált szennyező elemekből 0,5 mg inaktív hordozót hozzáadva cc. H₂SO₄ és HClO₄-el elroncsoltuk a TKM hordozót. /TKM mentes besugárzott minta esetében a roncsolási folyamat elmarad./ Az 5 ml-nél kisebb térfogatu oldathoz annyi 1:1 higitásu sósavat adtunk, hogy az oldat kloridkoncentrációja kb. 2-3 normál legyen. Az oldatot 50 ml-es elválasztó tölcsérbe vittük és 5 ml-es oldószer részletekkel extraháltuk a rezet /legfeljebb három kirázás/. A széntetrakloridos fázisokat egyesítettük és felvettük az extraktum γ -spektrumát.

Az As/V/ és Sb/V/ a DDDK/CCl₄ oldószerben nem extrahálódik, ezzel szemben az As/III/ és Sb/III/ kvantitatívan extrahálható. A savas oldathoz redukálószer gyanánt K_J-t, majd a kivált J₂ redukálására az oldat elszintelenedéséig nátrium-ditionitot adtunk és az extrakciót a fenti oldószer 5 ml-es részleteivel folytattuk. A szerves fázisokat egyesítettük és ugyancsak felvettük az extraktum γ -spektrumát.

Az extrahált Cu és Cu-standard γ -spektruma



5. ábra



6. ábra

A savas fázist kéntrioxid-füst megjelenéséig bepároltuk, vízzel kb. 20 ml-re hígítottuk és választó tölcserben 5 ml 2,5 %-os ammónium-molibdát reagens hozzáadása után kétszer 10 ml izobutil-alkohollal extraháltuk a foszfort. A szerves fázisokat egyesítettük és folyadékos GM-csővel mértük a ^{32}P aktivitását. Az extraktum radiokémiai tisztaságát felezési idő méréssel ellenőriztük.

Az arzén és antimon egymástól való elválasztására a széntetrakloridos fázist elpárologtattuk, az As- és Sb-kelátkomplexeket cc. $H_2SO_4/HClO_4$ -el elroncsoltuk és 5 mg inaktív arzén és antimon hordozót adtunk az oldathoz. Az oldathoz kb. 10 ml cc. HCl-t adtunk és az arzént nátrium-hipofoszfittal fémarzéné redukáltuk, majd külön megmértük a csapadék és a szűrlet aktivitását.

I. táblázat

Az extrakciós elválasztás kvantitatív értékelése:

Standard: 500 μg inaktív Cu, As, Sb, P hordozó, ismert fajlagos aktivitású ^{64}Cu , ^{76}As , ^{122}Sb és ^{32}P izotóppal nyomjelezve

Mérések száma	Cu		As		Sb		P	
	talált kihozat μg	%	talált kihozat μg	%	talált kihozat μg	%	talált kihozat μg	%
1	493	98	478	95	483	96	479	95
2	487	97	486	97	490	98	487	97
3	489	97	474	94	489	97	485	97
átlag érték	-	97,6	-	95,3	-	97	-	96,6

II. táblázat

Mérési eredményeinket, adott szilikokloroform-mintára vonatkoztatva, a II. táblázatban közöljük. A táblázat adatai 1 g alapanyagra vonatkoznak.

Vizsgált szennyező	TKM-al dúsított minta g	TKM mentes $SiHCl_3$ minta g
Cu	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Sb	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$
As	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$0,8 \cdot 10^{-8}$
P	$6,5 \cdot 10^{-8}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
Cr	$7,5 \cdot 10^{-7}$	-
Au	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
Na	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
Hg	$4,5 \cdot 10^{-8}$	-

A kapott eredményeket értékelve megállapíthatjuk, hogy a TKM-nos dúsítási eljárás jól alkalmazható szilikoklór-származékok nyomszennyezőinek

meghatározására. Az arzén, antimon és foszfor szennyezők esetében, amelyek az alapanyagban AsCl_3 , SbCl_3 és PCl_3 , ill. PCl_5 formában vannak jelen, különösen jelentős a TKM, mivel komplexáló hatása folytán megakadályozza a besugárzás előtti bepárlásnál a fenti szennyező elemek illékony klór-származékainak részbeni eltávozását.

Ezen túlmenően mind a TKM-al dúsított minta esetében, mind pedig a tiszta szilikokloroform-minta esetében a fémszennyezőkre kapott eredmények jól megegyeznek.

I r o d a l o m

- [1] Vecsernyés L., Hangos I.: SiHCl_3 és SiCl_4 nyomszennyező bórtartalmának spektrokémiai meghatározása, *Magy. Kém. Folyóirat*, 71, 231 /1965/
- [2] Winslow, F.H.: U.S. Patent 2,812.235 /1957/
- [3] Milton, R.F., Waters, W.A.: *Methods of Quantitative Micro-Analysis* /Edmond Arnold Publ. London/ 1955, 49. és 291. old.
- [4] Schneer-Erdey, A.: A General Paper Chromatographic Method for Orientative Qualitative Analysis, *Talanta*, 10, 591-595 /1963/
Schneer-Erdey, A.: A kőzet és ásványelemzés néhány újabb módszere. *Magy. Kémikusok Lapja*, 19, 325-329 /1964/
Schneer-Erdey, A.: *MTA Kém. Tud. Oszt. Közl.* 76-77 /1964/

Érkezett: 1967. máj. 9.

KFKI Közl. 15.évf. 4.szám, 1967.

DIGITIZÁLT MIKROSKÓP ADATAINAK FELDOLGOZÁSA ELEKTRONIKUS SZÁMOLÓGÉPEN

Írta: Surányi György és Telbisz Ferenc

Összefoglalás

Algol eljárásokat dolgoztunk ki, amelyek a KFKI-ban készült digitizált mikroszkópokkal kimért buborékkamra felvételek mérési adatainak előkészítését végzik a további feldolgozás számára. Az információk gyors és egyszerű megadására "autolabelling" rendszert dolgoztunk ki. Megadjuk az információk közlésének módját, valamint a feldolgozást végző két eljárás rövid leírását.

1/ Bevezetés

A Kozmikus Sugárzási Laboratóriumban a buborékkamra felvételek kiméréséhez egy digitizált mikroszkópot készítettünk [1]. A berendezés lehetővé teszi, hogy a felvételeken végzett koordináta mérések eredményeit vizuális leolvasás nélkül, lyukszalagon lehessen rögzíteni, amelyet a továbbiakban közvetlenül elektronikus számológépen lehet feldolgozni. A koordináta méréseken kívül bizonyos mennyiségű egyéb információ is szükséges a feldolgozáshoz, amely a digitizált mikroszkópok vezérlő pultjáról szintén digitizált formában lyukszalagra vihető.

A feldolgozáshoz szükséges manuálisan megadandó információnál az volt a célunk, hogy annak mennyiségét lehetőleg a minimálisra csökkentsük. Ez két előnnyel jár:

- 1/ a manuális információbeadás meglehetősen időrabló és így az ehhez szükséges idő jelentős mértékben csökkenthető,
- 2/ ilyen módon a hibás adatbeadás lehetőségét is csökkentjük.

2/ "Autolabelling" rendszer

A felvételek feldolgozásához az egyes kölcsönhatási pontokhoz, illetve nyomokhoz azonosítókat kell rendelni ahhoz, hogy az esemény struktúráját leírassuk /pl. sorszámozhatjuk a kölcsönhatási pontokat és a nyomo-

kat/, ill. megadhatjuk azt, hogy a koordináta mérések melyik nyomhoz tartoznak. Ha ezt a megjelölést nem önkényesen csináljuk, hanem valamilyen rendszer szerint, úgy az egész munkát az eseményeket feldolgozó számológépre bízhatjuk: autolabelláló rendszert vezethetünk be [2, 3]. A jelen rendszernél a kölcsönhatási pontokat 0-tól 9-ig folyamatosan számozzuk, míg a szekundér nyomok sorszámozását minden kölcsönhatási pontnál 1-től újra kezdjük. Ilyen módon minden nyomot egy háromjegyű decimális számmal jellemezhetünk, ahol az első jegy adja meg a kölcsönhatási pont sorszámát, míg a második és harmadik jegy a nyom sorszámát a szekundér karok között.

3/ Információközlés a mikroszkóp vezérlő pultjáról

Minden információ perforálása a mikroszkóp vezérlő pultjáról indítható. A közlemények betűkből és számjegyekből állnak, amelyek "szavakba" vannak csoportosítva. Négyféle szótipus áll rendelkezésre:

- 1/ Felvétel szám: hat decimális jegyet tartalmaz.
- 2/ Koordináta: egy kimért pont x és y koordinátáit tartalmazza, hat-hat oktális jegy.
- 3/ Információs szó: minden egyéb információ közlésére szolgál. Egy betűt és egy kétjegyű decimális számot tartalmaz.
- 4/ Törlés: hibás mérések utólagos törlésére szolgál.

Méréseknél csak a következő információkat kell a papírszalagra rávinni:

a felvétel száma,
a felvevő fényképezőgép/nézet/ száma,
az első kimérendő nézetben sorrendben minden egyes kölcsönhatási pontra meg kell adni a szekundér karok számát, a kölcsönhatás primérfjének típusával együtt /töltött, vagy semleges primér/, azon karokat, ahol a részecske a kamrában megállt.

Miután a fenti információt megadtuk, a koordináta mérések következnek sorba véve sorszám szerint az egyes kölcsönhatási pontokat a hozzájuk tartozó szekundér karokkal együtt, sorrendben haladva az óramutató járásával ellenkező irányban.

Ha hibás koordináta mérések történtek, ezek törlésére utólag adható utasítás a három törlőgombbal. Az utolsó koordináta mérés, az utolsó nyomon mért minden koordináta, ill. egy nézetben mért összes koordináta törölhető.

A függelékben megadjuk egy esemény kimérésének lyukszalagon rögzített jegyzőkönyvét.

4/ A mérési adatok feldolgozása

A mérési adatok feldolgozása során először az események térbeli rekonstrukcióját kell elvégezni, majd ezután az eseményt jellemző fizikai mennyiségeket kell kiszámítani, amelyek a további statisztikai elemzéshez szükségesek. Ezeket a feladatokat két nagy program: az un. geometriai, ill. a kinematikai program végzi el. Ehhez a további feldolgozáshoz az adatok előkészítése két lépésben történik:

- a/ az adatok formális rendezése és az eseménytípus jellemzőinek a megállapítása
- b/ a durva mérési hibák kiszűrése, az adatok további rendezése.

Ezt az előzetes feldolgozást két különálló eljárás végzi el, amelyeknek rövid leírását az alábbiakban adjuk meg:

- 1/ Adatok bevitele a számítógépbe
 - a/ Eljárásfej, paraméterek:

```
procedure digest (nviews, npmaxv);  
value nviews, npmaxv; integer nviews, npmaxv;
```

nviews: a kimérésre kerülő nézetek száma

npmaxv: az egy nézeten kimérhető pontok maximális száma.

- b/ Az eljárásnak kimenő paraméterei nincsenek, a kimenő értékeket globális változókon keresztül szolgáltatja.

Ezek a következők:

integer

no: a felvétel száma

ve: a kölcsönhatási pontok /vertexek/ száma

db: az alakzatok száma: kölcsönhatási pontok + nyomok.

real array

ksi, eta [0:nviews * npmaxv]

a kimért koordináták tárolására szolgál. Egy nézetről legfeljebb npmaxv darab koordináta-párt képes elfogadni. A j-edik nézeten mért első koordináta-pár a $(j-1) * npmaxv$ indexű elemekbe kerül, a többi sorban ez után a növekvő index irányában.

integer array

ab [0:40, 0: nviews]

az egyes alakzatok sorszámokat kapnak.

A sorszámok kiosztása az alábbi sorrendben történik:

- i/ a referencia pontok 0 sorszámot kapnak
- ii/ primér nyom /ha ilyen van/
- iii/ primér kölcsönhatási pont
- iv/ primér kölcsönhatásból kijövő részecskék
- v/ első szekundér kölcsönhatási pont
- vi/ első szekundér kölcsönhatási pontból kijövő részecskék
- vii/ második szekundér kölcsönhatási pont

s.i.t.

legfőljebb 40 alakzat befogadására képes a program, az esemény leírását szolgáló információ az ab mátrixba kerül az alábbi elrendezésben:

első oszlop: ab [k,0] négy decimális jegye:

$d_4 d_3 d_2 d_1$

$d_4 d_3$ -ből álló kétjegyű szám az alakzatot jellemzi az alábbi táblázat szerint:

Alakzat

$d_4 d_3$

- 01 kölcsönhatási pont, látható primér részecskével
- 07 kölcsönhatási pont, nem látható primér részecskével
- 06 kamrában megálló részecske pályája
- 11 kamrából kirepülő részecske pályája
- 13 referencia pont

$d_2 d_1$ nyomok esetében a kölcsönhatási pont sorszáma ahonnan a részecske kijött, egyébként 0,

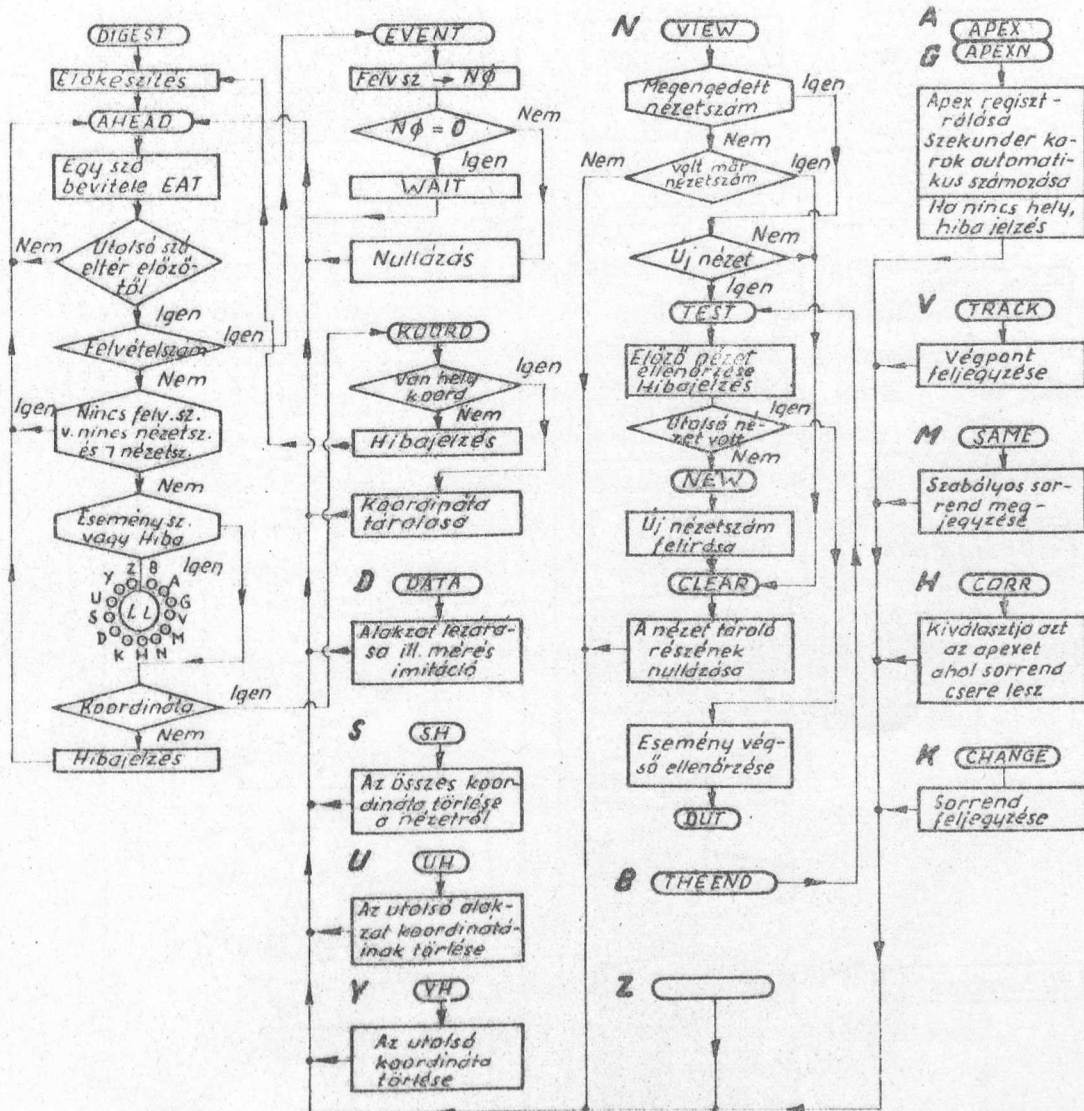
j-edik oszlop:

ab [k, j] elem ($j > 0$) öt decimális jegye: $d_5 d_4 d_3 d_2 d_1$ $d_5 d_4$: a k -edik alakzatra j-edik nézetbeli képen kimért pontok száma.

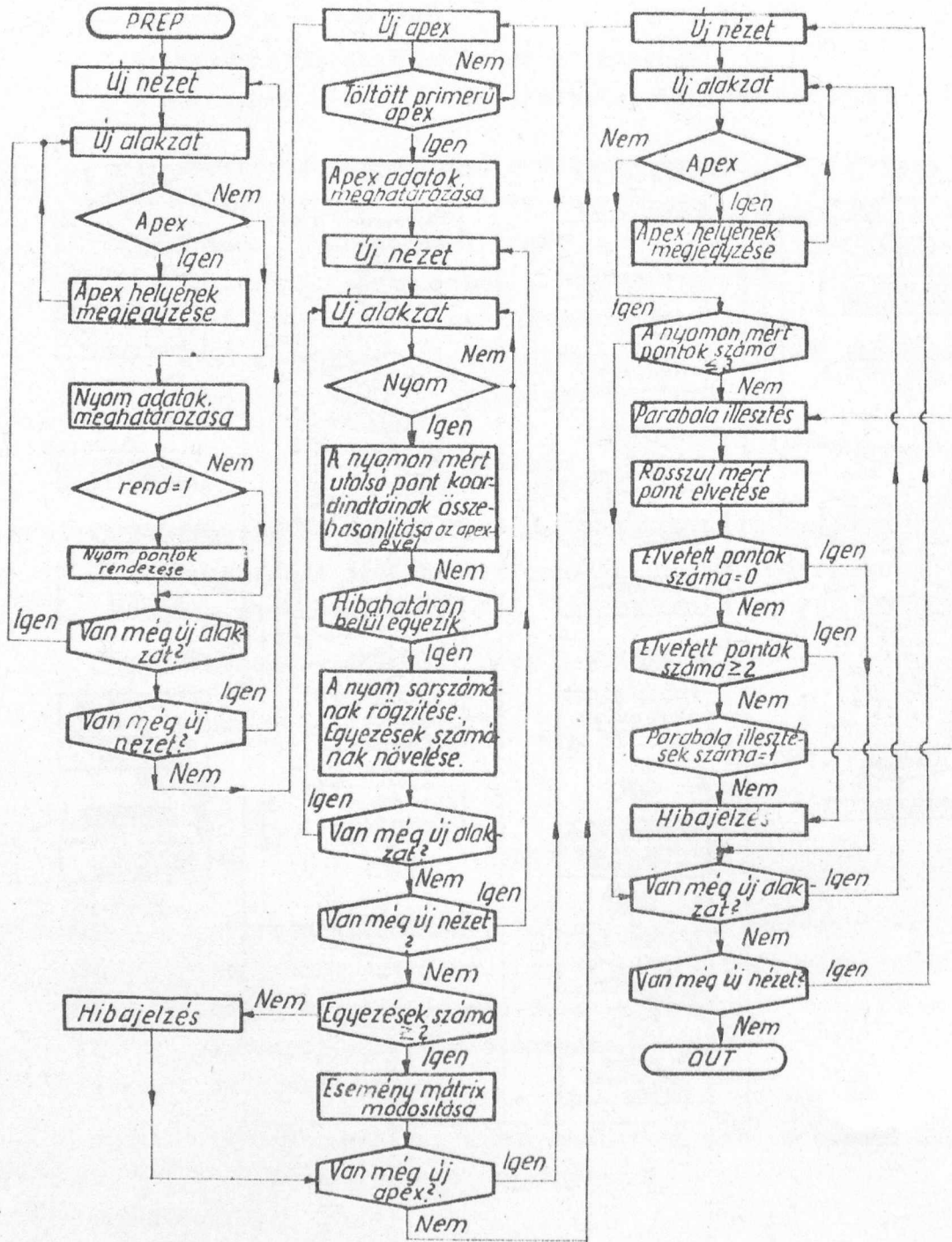
$d_3 d_2 d_1$ ezen alakzat j-edik képen kimért első pont koordinátáinak indexe a ksi, eta tömbökben.

aa [0:9] :

aa [f] az f-edik kölcsönhatási pont sorszáma.



1. ábra



2. ábra

npv [1:nviews] :

npv [j] a j-edik nézetten kimért pontok száma.

Boolean

good: true ha az esemény mérése elfogadható volt,
false egyébként.

c/ Az eljárás blokkdiagramja az első ábrán látható. Működése során kitölti a b/ pontban leírt változókat és tömböket, ill. ellenőrzi a beérkező adatokat mind formai helyesség, mind pedig teljesség szempontjából. Ha formálisan hibás, vagy kétértelmű információt talál az adatszalonon, a kérdéses eseményt elveti és egy hibajegyzéket ad ki a talált hibákról. Az eljárást úgy készítettük el, hogy hibás és kétértelmű információkkal ne lehessen az eljárás működését olyan mértékben megzavarni, ami a program futásának felfüggesztéséhez vezetne. Ilyen esetekben az eljárás csak hibajegyzéket állít össze, a globális változók információtartalma azonban megbízhatatlan.

2/ Beérkezett adatok rendezése, ellenőrzése mérési pontosság szempontjából.

a/ Eljárásfej, paraméterek:

```
procedure prep ( rend,eps,eps1 );
```

```
value rend, eps, eps1 ;
```

```
integer rend; real eps, eps1 ;
```

rend: rendezési paraméter

eps, eps 1 : abszolút hibakorlátok /lásd alább/.

b/ Az eljárásnak kimenő paraméterei nincsenek, a kimenő értékeket globális változókon keresztül szolgáltatja. Ezek a következők:

```
real array ksi, eta [ 0:nviews * npmaxv ]
```

```
integer array ab [ 0:40,0:nviews ]
```

/a fenti globális változókra nézve lásd 4/1/b.

c/ Az eljárás blokkdiagramja a második ábrán látható.
Az eljárásnak három fő feladata van:

- i/ Az egyes nyomokon mért pontokat a nyomhoz tartozó kölcsönhatási ponttól mért távolságuk alapján sorrendbe rendezi, ha a rendezési paraméter aktuális értéke 1.
- ii/ Szekundér kölcsönhatásoknál megkeresi a kölcsönhatást létrehozó nyomot. Ha a megfelelő nyomot legalább két nézetben megtalálja /a nyom végpontjának a kölcsönhatási ponttól mért távolsága kisebb mint ϵ s/, akkor az ab mátrix nulladik oszlopában a szekundér kölcsönhatási pontnak megfelelő elemhez hozzáadja a befutó nyomnak a sorszámát, ellenkező esetben hibajelzést ad.
- iii/ A háromnál több mért pontból álló nyomhoz legkisebb négyzetek módszerével parabolát illeszt. Megvizsgálja a pontoknak a parabolától való távolságát és ha ez az előre megadott hibakorlátnál nagyobb, a megfelelő pontot elveti és a parabolaillesztést megismétli. Ha egy nyomon két, vagy több hibás pontmérést talál, akkor a megfelelő nézetben a nyomot törli és hibajelzést ad. Ha az illesztett parabola négyzetes tagjának együtthatója legalább két nézetben kisebb, mint ϵ s 1 /azaz a nyom bizonyos közelítésben egyenesnek tekinthető/, akkor az ab mátrix nulladik oszlopában a nyomnak megfelelő elem értékét 100-al csökkenti.

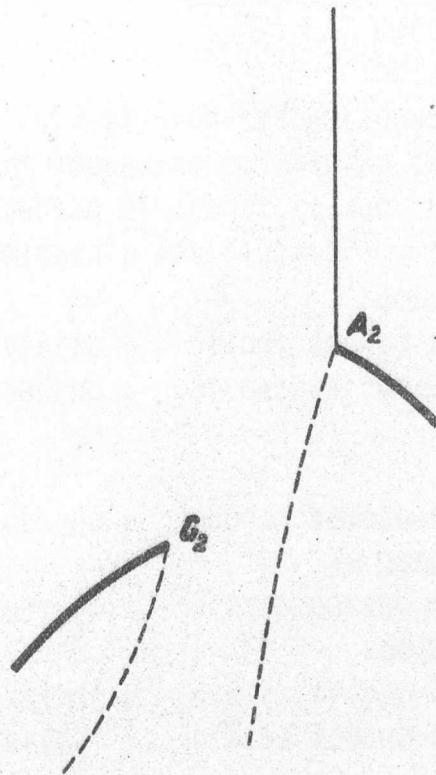
Az eljárások Algol nyelven készültek el és kipróbálásuk a Nehézipari Minisztérium Elliott 803 típusú számológépén, illetve a Központi Statisztikai Hivatal Számítástechnikai és Ügyvitelszervezési Vállalatának Gier típusú számológépén történt. A két eljárás együttes helyfoglalása a Gier számológépre írt változatban kb. 3000 szó.

Ezúton szeretnénk köszönetet mondani a Nehézipari Minisztérium Elektronikus Számológéppontjának, valamint a KSH dolgozóinak a program kipróbálása során nyújtott segítségért.

Függelék

Példaképpen tekintsük a 3. ábrán vázlatosan megadott esemény kimérése során készült mérési jegyzőkönyvet. Az esemény az A_2 pontban létrejött primér kölcsönhatásból, illetve az ebből kirepülő két szekundér részből, valamint a G_2 -vel jelzett pontban bekövetkezett semleges részecskebomlásból áll. Az elbomló részecske valószínűleg a primér kölcsönhatásban keletkezett.

A mérési jegyzőkönyv a 4. ábrán látható. Minden információ d betűvel kezdődik, ami a mérőberendezés azonosítási jele. A jegyzőkönyvben



3. ábra

található információk jelentése a következő:

df	felvétel száma
dn01	első nézet
da02	első kölcsönhatási pont, látható primér és két szekundér kar
dv02	a második szekundér részecske a kamrában lefékeződik
dg02	második kölcsönhatási pont, nem látható primér és két szekundér kar.

Ezután következnek a koordináta mérések /a koordináták oktális számok/, minden egyes alakzat végét dd00 jelzi. A mérés az alábbi sorrendben történt:

- 1/ referencia pontok
- 2/ primér kölcsönhatás
- 3/ primér nyom
- 4/ szekundér nyomok /2 db/
- 5/ szekundér kölcsönhatási pont
- 6/ ebből kifutó nyomok /2 db/

df 911822

dn01 da02 dv02 dg02

d 065732 737013 d 066122 737673 d 053732 737554 dd00
d 062474 735004 dd00 du
d 062457 735004 dd00
d 063362 735004 d 063650 735004 dy
d 063370 735004 d 064056 735004 dd00
d 062263 736000 d 062133 736431 d 062061 736634 dd00
d 061661 736572 d 057224 041226 d 024310 677631 dd00
d 031361 674441 dd00
d 034311 667420 d 040723 700112 d 043577 106351 dd00
d 030517 110705 d 027325 110776 d 023266 113703 dd00

dn02 dm02

d 062244 075472 d 062262 100640 d 055230 101552 dd00
d 056715 101653 dd00 ds
d 062242 675430 d 062260 077032 d 050250 101503 dd00
d 056714 100534 dd00
d 057576 100516 d 057777 137275 d 060321 137276 dd00
d 056603 641102 d 056464 641670 d 056432 642067
d 056377 642253 dd00
d 056127 641727 d 053456 641707 d 020407 641551 dd00
d 025632 641127 dd00
d 030375 632432 d 035017 637740 d 037443 633414 dd00
d 024752 644010 d 023504 644165 d 017647 667564 dd00
db00

4. ábra

A második adatsorozatban a primer kölcsönhatási pont kimérését a mérő törölte du-val és a mérést megismételte, a negyedik sorban dy-al az utolsó koordináta-mérést törölte a mérő

dn02 : második nézet

dm02 : az itt látható kép topológiai szempontból nem tér el az első nézeten látott képtől.

Ezután következnek a koordináta-mérések. A második sorban a ds-vel a mérő törölte az összes koordináta-mérést a nézeten és a mérést újra kezdte.

db00 : az esemény mérésének befejezését jelzi.

I r o d a l o m

- [1] Gémesy T., Koch J., Telbisz F., Thaler Gy.: /Megjelenés alatt/
- [2] Benot M.: Doktori disszertáció /La Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble 1963/
- [3] Hovie J.M.: CERN 63-34. p.111 /1963/

Érkezett: 1967. január 24.

KFKI Közl. 15.évf. 4.szám, 1967.