

Vol. 14. No. 2. 1966

**KEFI**

**KÖZLEMÉNYEK**

СООБЩЕНИЯ ЦЕНТРАЛЬНОГО ИНСТИТУТА ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

REPORTS OF THE CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS

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

A KÖZPONTI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZET KIADÓI CSOPORTJA  
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА ЦЕНТРАЛЬНОГО ИНСТИТУТА ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
PUBLISHING GROUP OF THE CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS  
BUDAPEST, 114. POB 49.

Technikai szerkesztő: Nagy Imréné  
Megjelent: 1966. ápr. 5.

Példányszám: 320  
Rotaszám: 2549

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. Lee Anna: Páronként felcserélhető operátorok közös  
hajátvektorrendszerének meghatározásáról . . . . . 63
2. Tóth Kálmán: Mátrix  $\nu$ -edik hatványa spurjának a  
kiszámítása . . . . . 73
3. Dézsi István, Keszthelyi Lajos, Kiss Ádám és Pócs  
Lajos: Belső mágneses tér hőmérsékletfüggése . . . . . 77
4. Kardon Béla és Kiss Dezső: Izomér hatáskeresztmet-  
szet viszony mérése neutronokkal ak-  
tívált  $Sr^{85,85m}$ ,  $Sb^{122,122m}$  és  $Re^{188,188m}$   
magokon . . . . . 85
5. Vizesy Mária és Kozmann György: Zárt alakban in-  
tegrálható függvény aszimmetrikus  
kísérleti szinképsávok alakjának le-  
írására . . . . . 93
6. Hegyháti Magdolna: Nitrogénen kötött metilcsoport  
hiperkonjugációja . . . . . 99
7. Fehér István és Nagy G. Ágnes: JG 01/59 típusu  
 $^{132}\text{I}$ -generátor vizsgálata . . . . . 107
8. Nagy G. Ágnes: Papir-elektroforézis alkalmazása  
nyomjelzőként használt radioaktív  
jód-izotópok analízisére . . . . . 113

### K i s é r l e t i t e c h n i k a

9. Bakos József, Nagy György és Szigeti János:  
Vékony rétegnek rezgőkvarccal va-  
ló vastagságmérésénél feltapadási  
jelenségek miatt fellépő látszó-  
lagos rétegvastagságanomáliákról . . . . . 119



## Резюме

### 1. Об определении общей системы собственных векторов попарно коммутирующих операторов

Анна Ли

Показывается метод для определения общей системы собственных векторов попарно коммутирующих операторов (т.е. матриц) простой структуры. Методом предполагается знание спектральных разложений отдельных операторов (т.е. матриц). Задача сводится к решению однородных линейных систем уравнений. Метод иллюстрируется численным примером.

### 2. Вычисление следа $\nu$ -ой степени матрицы

К. Тот

Доказывается, что след  $S_\nu$   $\nu$ -ой степени любой матрицы с  $n$  рядами и  $n$  столбцами равняется сумме  $x_1^\nu + x_2^\nu + \dots + x_n^\nu$ , где  $x_1, x_2, \dots, x_n$  — корни характеристического уравнения матрицы  $A$ .  $S_\nu$  может быть вычислено при помощи рекуррентных соотношений:

$$S_\nu + a_1 S_{\nu-1} + \dots + \nu a_\nu = 0 \quad \text{если } \nu \leq n$$

$$S_\nu + a_1 S_{\nu-1} + \dots + a_n S_{\nu-n} = 0 \quad \text{если } \nu > n$$

где числа  $a_1, \dots, a_n$  являются коэффициентами характеристического уравнения  $x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_n = 0$  матрицы  $A$ .

При изучении симметрий элементарных частиц часто могут быть применены эти формулы.

### 3. Температурная зависимость внутреннего магнитного поля

И.Дежи, Л.Кестхеи, А.Кишш и Л.Поч

Была исследована температурная зависимость внутреннего магнитного поля, находящегося на месте ядра  $Pt^{194}$ , образующегося бета-распадом ядра  $Jr^{194}$  в 1%-ном ферромагнитном сплаве Fe.-Jr, с помощью метода возмущенной гамма-гамма-корреляции.

Измерения были проведены при трех температурах: 24, 70K, 737°C. Результаты были сопоставлены с линией кривой намагниченности сплава. По измерениям температурная зависимость внутреннего поля, по сути дела, равна ходу кривой намагниченности.

4. Измерение отношения изомерного эффективного сечения на ядрах  $Sr^{85,85m}$ ,  $Sb^{122,122m}$  и  $Re^{188,188m}$ , активированных нейтронами

Б.Кардон и Д.Кишш

Было измерено отношение изомерного эффективного сечения на ядрах  $Sr^{85,85m}$ ,  $Sb^{122,122m}$  и  $Re^{188,188m}$ , активированных с помощью тепловых нейтронов реактора ВВР-С. Для соотношения  $\sigma_m/\sigma_g$  получились следующие значения:  $2,12 \pm 0,08$ ;  $(8,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$ ;  $(8,5 \pm 2,5) \cdot 10^{-2}$ .

5. Зависимость, интегрирующая в закрытой форме, для описания формы асимметрических экспериментальных спектральных полос

М.Визеши и Г.Козманн

Для описания формы экспериментальных спектральных полос в настоящее время располагает только приблизительными зависимостями. В случае асимметрических полос в областях ультрафиолетовой и видимой используется зависимость Гаусса, а в инфракрасной области зависимость Лоренца, дают формы полос отличающиеся в большой степени от настоящей формы. Авторами предлагается новая эмпирическая зависимость, которая дает возможность разложения на компоненты не только всего спектра, но и отдельных полос. Полная асимметрическая площадь полосы определяется суммой площадей компонентов полосы, получаемой прямым интегрированием.

6. Гиперконъюгация метильной группы, связанной с азотом в свободных радикалах алкил-фенил-пикрил-гидразила

М. Хедьхати

Квантохимическое объяснение спектров ЭПР свободных радикалов алкил-фенил-пикрил-гидразила было сделано при использовании расчета гиперконъюгационной модели метильной группы, связанной с азотом, несущим свободный  $\pi$ -электрон.

Исходя из полученных расчетных данных, на протоны метильной группы приходится примерно 12 % плотности спина, что дает право сделать вывод о применении метода МО для описания гиперконъюгации свободных радикалов алкил-фенил-пикрил-гидразила.

В настоящее время ведутся расчеты свободных радикалов алкил (метил-этил-диэтил)-фенил-пикрил-гидразила с помощью электронной вычислительной машины.

7. Исследование генератора  $^{132}\text{I}$  типа ЖГ ОI/59

И. Фехер и А.Г.Надь

Элюированный дистиллированной водой или изоосмотическим раствором поваренной соли генератор йода (типа ЖГ ОI/59) производит различное по генераторам количество  $\text{IO}_3^-$  при химической форме  $\text{I}^-$  иона, соответствующей описанию. Взятые в различные времена  $\text{IO}_3^-$  содержание элюатов - за  $\text{IO}_3^-$  дней наблюдения - приблизительно удвоилось. Элюированный раствор  $^{132}\text{I}$  с 5 мг/мл аскорбиновой кислотой легко можно превращать в  $\text{I}^-$ . По нашим опытам можно предположить, что отношение  $\text{I}^-/\text{IO}_3^-$  определяется процессами, происходящими не в растворе, а в ионо-обменной смоле.

8. Применение бумажного электрофореза для анализа радиоактивных йод-изотопов, использованных в качестве меченых атомов

А.Г.Надь

Разработали метод бумажного электрофореза для анализа химических форм йода в препаратах без носителя. Подробно описан метод и идентификация различных химических форм йода с ультрамикрokonцентрацией.

9. Об аномалиях при измерении толщины тонкого слоя, проводимом пьезокварцем

Й.Бакош, Г.Надь и Я.Сигети

Были проведены измерения конденсации тонких слоев  $\text{ZnS}$  и  $\text{MgF}_2$  на стеклянной поверхности и конденсации  $\text{ZnS}$  на тонком слое  $\text{MgF}_2$  и наоборот, причем с помощью пьезокварца были контролированы скорость испарения и толщина слоя, была определена отражающая способность слоев. Было установлено, что конденсация паров на разных поверхностях происходит с разной скоростью. Это явление при измерении, проводимом пьезокварцем, приводит к ошибкам.

## S u m m a r i e s

### 1. On the Determination of the Common Eigenvector System of Operators Commuting in Pairs

Anna Lee

A method is given for determining the common eigenvector system of operators /or matrices/ of simple structure which are commutable in pairs. A spectrum of each operator /or matrix/ is assumed to be known. The method leads to solving systems of linear homogeneous equations. The procedure is illustrated on a numerical example.

### 2. Evaluation of the Trace of the $\nu$ -th Power of a Matrix

K.Tóth

It is shown, that the trace  $S_\nu$  of the  $\nu$ -th power of any matrix  $A$  having  $n$  rows and  $n$  columns equals  $x_1^\nu + x_2^\nu + \dots + x_n^\nu$  where  $x_1, x_2, \dots, x_n$  are the roots of the characteristic equation for  $A$ . If the characteristic equation is written in the form  $x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_n = 0$  the evaluation of  $S_\nu$  can be performed with the use of the recursion relations:

$$S_\nu + a_1 S_{\nu-1} + \dots + \nu a_\nu = 0 \quad \text{if } \nu \leq n$$

$$S_\nu + a_1 S_{\nu-1} + \dots + a_n S_{\nu-n} = 0 \quad \text{if } \nu > n$$

These relations are useful for the study of internal symmetry groups of elementary particles.



3. Temperature Dependence of Internal Magnetic Field

I. Dézsi, L. Keszthelyi, Á. Kiss and L. Pócs

The temperature dependence of the internal magnetic field at Pt<sup>194</sup> produced by beta decay from Ir<sup>194</sup> in ferromagnetic 1% Fe-Ir alloy has been investigated by perturbed gamma-gamma singular correlation experiments.

Measurements were performed at three values of temperature, namely 24°, 70°, 737°C. The results were compared with the magnetization versus temperature curve of the alloy and the temperature dependence of the internal field was found to be essentially of the same shape as that of magnetization.

4. Measurement of the Isomeric Cross-Section Ratio on Neutron

Activated Sr<sup>85,85m</sup>, Sb<sup>122,122m</sup> and Re<sup>188,188m</sup>.

B. Kardon and D. Kiss

Isomeric cross-section ratios were measured on the nuclei Sr<sup>85,85m</sup>, Sb<sup>122,122m</sup> and Re<sup>188,188m</sup> activated by thermal neutron from the VVRS reactor, the values of  $\sigma_m/\sigma_g$  found to be  $2,12 \pm 0,08$ ;  $/8,3 \pm 0,9 / \cdot 10^{-3}$ ;  $/8,5 \pm 2,5 / \cdot 10^{-2}$ , respectively.

5. A Function Integrable in Closed Form for Describing Asymmetric Spectral Band Shapes

Maria Vizesy and Gy. Kozmann

The functions available to date for describing the shape of experimental bands are only approximate. In the case of asymmetric bands both the Gaussian /used in the UV and visible region/ and the Lorentzian distributions yield shapes which are quite different from the experimental curves. Authors propose a new empirical function using it not only for the analysis of the whole curve but also for resolving the components of the individual bands appearing in the spectrum. The asymmetric band areas can be evaluated by summing over the component band areas computed by direct integration.

6. Hyperconjugation of the Methyl Group through Nitrogen in Methyl Phenyl Picryl Hydrazyl Free Radicals

M. Hegyháti

Quantum chemical treatment of the ESR spectra of the alkyl-phenyl-picryl-hidrazyl free radicals is attempted by calculating the model of hyperconjugation of the methyl group coupled to nitrogen heteroatom having an odd pi-electron. As a result of the calculation it can be inferred from the about 12% methyl proton spin density obtained that the total spectrum of alkyl-phenyl-picryl-hidrazyl free radicals can be accounted for by the molecular-orbital picture of hyperconjugation. Calculations on computer covering the alkyl /methyl, ethyl, diethyl/ phenyl picryl hydrazyl free radicals are going on.

7. On the  $^{132}\text{I}$ -generator. Type JG 01/59

I. Fehér and Agnes G. Nagy

The iodine generator /Type JG 01/59/ eluted with distilled water or isotonic sodium chloride solution yields in addition to the specified  $\text{I}^-$  ion form,  $\text{IO}_3^-$  in quantities varying from generator to generator. The  $\text{IO}_3^-$  content of eluates obtained at different periods was found to increase by a factor of about 2 over 10 days of observation. The  $^{132}\text{I}$  eluate can be easily converted to  $\text{I}^-$  with the use of 5 mg/ml ascorbic acid. It seems from the experimental evidence that the value of the ratio  $\text{I}^-/\text{IO}_3^-$  is determined rather by processes occurring in the ion exchange resin than by those in the solution.

8. Analysis of Radioactive Iodine in Isotopic Tracers by Paper Electrophoresis

Agnes G. Nagy

A method based on paper electrophoresis has been developed for the determination of chemical forms of carrier free iodine isotopes. The method and the identification of the chemical forms of iodine are described in detail.

9. Apparent Film Thickness Anomalies Observed in Thickness Measurements by Quartz Oscillator

J. Bakos, Gy. Nagy and J. Szigeti

Measurements have been performed to observe the vacuum deposition of ZnS and MgF<sub>2</sub> thin films on glass surface and on each other, using quartz oscillator for monitoring the evaporation rate and film thickness, while measuring simultaneously their optical reflections too.

It has been found that in the thickness measurement by quartz oscillator, owing to unusual deposition phenomena, there are errors which lead to apparent anomalies in film thickness.



# PÁRONKÉNT FELCSERÉLHETŐ OPERÁTOROK KÖZÖS SAJÁTVEKTORRENDSZERÉNEK MEGHATÁROZÁSÁRÓL

Irta: Lee Anna

## Összefoglalás

A dolgozat egy módszert mutat be, amely egyszerű szerkezetű, páronként felcserélhető operátorok /ill. mátrixok/ közös sajátvektorrendszerének meghatározására szolgál. A módszer feltételezi az egyes operátorok /ill. mátrixok/ egy-egy spektrálfelbontásának ismeretét és homogén lineáris egyenletrendszerek megoldásához vezet. Az eljárást numerikus példa illusztrálja.

## Bevezetés

Ismeretes, hogy a  $K$  komplex számtest felett definiált  $n$ -dimenziós lineáris tér bármely két egymással felcserélhető  $A, B$  operátorának mindig van egy közös sajátvektora /lásd [1], 249. oldal/. Ha az  $L_n$  tér egyszerű szerkezetű operátoraira szorítkozunk, akkor tetszőleges véges számú, vagy végtelen sok  $A, B, C, \dots$  páronként felcserélhető operátornak létezik közös  $z_1, z_2, \dots, z_n$  sajátvektorrendszere. Ez a közös sajátvektorrendszer normális operátorok esetén ortonormálnak választható. /Az  $A$  lineáris operátort egyszerű szerkezetűnek mondjuk, ha mindegyik sajátértékéhez annyi lineárisan független sajátvektor tartozik, amennyi a sajátérték multiplicitása. Az  $A$  lineáris operátort normálisnak nevezzük, ha transzponált konjugáltjával felcserélhető.

Egyszerű szerkezetű operátornak az  $L_n$  tér bármely bázisa mellett egyszerű szerkezetű mátrix felel meg, - azaz olyan mátrix, amelyik hasonlósági transzformációval diagonalizálható - és megfordítva /lásd [1] 69. oldal/. Ilyen módon az egyszerű szerkezetű operátorok és az egyszerű szerkezetű mátrixok vizsgálata egymással teljesen ekvivalens. A páronként felcserélhető egyszerű szerkezetű operátorok közös sajátvektorrendszerének egzisztenciátétele mátrixokra a követ-

kezőképpen is megfogalmazható: az  $A, B, C, \dots$  tetszőleges véges számú vagy végtelen sok páronként felcserélhető egyszerű szerkezetű mátrixok ugyanazon hasonlósági transzformációval egyidejűleg diagonalizálhatók.

Megjegyezzük, hogy a közös sajátvektorrendszer egzisztenciátételét általában csak normális operátorokra szokták kimondani. Könnyen belátható azonban, hogy egyszerű szerkezetű operátorok esetén is érvényes. A közös sajátvektorrendszer meghatározására szolgáló eljárások ismertetése során is a szerzők rendszerint szűkebb operátorosztályokra - például hermitikus operátorokra - szorítkoznak /lásd például [2] 11. oldal/, noha ezek az eljárások rendszerint minden változtatás nélkül átvihetők egyszerű szerkezetű operátorok esetére is.

Fizikai és műszaki problémák megoldása gyakran igényli páronként felcserélhető operátorok közös sajátvektorrendszerének meghatározását, ill. páronként felcserélhető mátrixok egyidejű diagonalizálását. Az alábbiakban bemutatunk egy eljárást páronként felcserélhető egyszerű szerkezetű operátorok, ill. mátrixok közös sajátvektorrendszerének meghatározására. Az itt bemutatásra kerülő eljárás feltételezi a szóban forgó operátorok invariáns altereinek - azaz a nekik megfelelő mátrixok egy spektrálfelbontásának - ismeretét. Így olyan esetben alkalmazható előnyösen, amikor a szóban forgó operátorok invariáns alterei - azaz a nekik megfelelő mátrixok egy-egy spektrálfelbontása - egyszerűen megkapható. /Ilyen például a permutáló mátrixok esete, lásd [3] /. Az eljárás végrehajtása során viszont csak homogén lineáris egyenletrendszereket kell megoldanunk. Ez pedig lényegesen egyszerűbb feladat, mint a sajátértékek és sajátvektorok meghatározása, amit más módszer alkalmazása során szükségképpen el kell végezni /lásd például [2] 11. oldal/.

Módszer a közös sajátvektorrendszer meghatározására.

1/ Jelölje  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r$  ill.  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_s$  az  $L_n$  tér  $A$  ill.  $B$  egyszerű szerkezetű operátorának különböző sajátértékeit. Az  $n_i$  multiplicitású  $\alpha_i$  ill. az  $m_j$  multiplicitású  $\beta_j$  sajátértékhez tartozzon az  $A^{(i)}$  ill.  $B^{(j)}$  invariáns altér, amelyeknek egy bázisát az

$$\alpha_1^{(i)}, \alpha_2^{(i)}, \dots, \alpha_{n_i}^{(i)} \quad i = 1, 2, \dots, r; \quad \sum_{i=1}^r n_i = n$$

ill. a

$$b_1^{(j)}, b_2^{(j)}, \dots, b_{m_j}^{(j)} \quad j=1, 2, \dots, s; \quad \sum_{j=1}^s m_j = n$$

vektorok alkotják.

Ha A és B egymással felcserélhető, akkor az egzisztencia-tétel alapján van közös  $z_1, z_2, \dots, z_n$  sajátvektorrendszerük. E rendszer bármelyik  $z_k$  ( $k=1, 2, \dots, n$ ) vektora - minthogy sajátvektora az A operátornak - szükségképpen benne van valamelyik  $A^{(i)}$  invariáns altérben, tehát ezen  $A^{(i)}$  altér bázisvektorainak lineárkombinációjaként előállítható:

$$z_k = \alpha_1 a_1^{(i)} + \alpha_2 a_2^{(i)} + \dots + \alpha_{n_i} a_{n_i}^{(i)} \quad /1/$$

Hasonló megfontolással a  $z_k$  benne van a B operátor valamelyik  $B^{(j)}$  invariáns altérében, tehát ezen altér bázisvektorainak lineárkombinációjaként is előállítható:

$$z_k = \lambda_1 b_1^{(j)} + \lambda_2 b_2^{(j)} + \dots + \lambda_{m_j} b_{m_j}^{(j)} \quad /2/$$

Látjuk, hogy ha a  $z_k \neq 0$  közös vektora az  $A^{(i)}$  és a  $B^{(j)}$  altérnek, akkor a  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{n_i}; \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{m_j}$  ( $\sum_{\nu=1}^{n_i} \alpha_\nu^2 + \sum_{\mu=1}^{m_j} \lambda_\mu^2 \neq 0$ ) együtthatók kielégítik a

$$\alpha_1 a_1^{(i)} + \alpha_2 a_2^{(i)} + \dots + \alpha_{n_i} a_{n_i}^{(i)} - \lambda_1 b_1^{(j)} - \lambda_2 b_2^{(j)} - \dots - \lambda_{m_j} b_{m_j}^{(j)} = 0 \quad /3/$$

összefüggést. Megfordítva, ha  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{n_i}; \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{m_j}$  nem-triviális megoldása a /3/ lineáris egyenletnek, akkor az  $A^{(i)}$  és  $B^{(j)}$  invariáns altereknek van zérustól különböző közös vektora. Rendezzük át ugyanis a /3/ egyenletet a

$$\alpha_1 a_1^{(i)} + \alpha_2 a_2^{(i)} + \dots + \alpha_{n_i} a_{n_i}^{(i)} = \lambda_1 b_1^{(j)} + \lambda_2 b_2^{(j)} + \dots + \lambda_{m_j} b_{m_j}^{(j)} \quad /4/$$

alakra, látható, hogy ha például valamelyik  $\alpha_\nu \neq 0$ , akkor az  $a_1^{(i)}, a_2^{(i)}, \dots, a_{n_i}^{(i)}$  vektorok lineáris függetlensége miatt a /4/ egyenlőség baloldala zérustól különbözik, így szükségképpen a jobboldal nem lehet zérus, és megfordítva. Az is nyilvánvaló a /3/ és /4/ képletek alapján, hogy ha a /3/ egyenletnek csak triviális megoldása van, akkor az  $A^{(i)}$  és  $B^{(j)}$  altérnek nincs zérustól különböző közös vektora.

2/ Az előzőek alapján, ha ismerjük az  $A$  és  $B$  egyszerű szerkezetű, egymással felcserélhető operátorok  $A^{(i)}$  ( $i=1,2,\dots,r$ ) és  $B^{(j)}$  ( $j=1,2,\dots,s$ ) invariáns altereit, akkor közös sajátvektorrendszerük meghatározása céljából a /3/ alatti egyenletet minden  $i, j$  ( $i=1,2,\dots,r; j=1,2,\dots,s$ ) indexpárra fel kell írni és meg kell oldani. Azután a megoldásként kapott  $x_1, x_2, \dots, x_{n_i}, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{m_j}$  együtt-hatók segítségével az /1/ vagy a /2/ formula alapján előállítjuk az  $A^{(i)}$  és  $B^{(j)}$  altér közös vektorait. Mint látható, egy közös vektor előállításához elég a /3/ egyenlet megoldása során vagy csak a  $x_1, x_2, \dots, x_{n_i}$  vagy csak a  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{m_j}$  ismeretlenek effektív meghatározására szorítkozni. Rögzített  $i, j$  esetén a /3/ egyenlet lineárisan független megoldásaival előállított /1/ vagy /2/ alatti vektorok az  $A^{(i)}$  és  $B^{(j)}$  altér lineárisan független közös vektorai, ezek tehát az  $A$  és  $B$  operátor egy közös invariáns alterének bázisát képezik.

Ha több  $A, B, C, \dots$  páronként felcserélhető operátor közös sajátvektorrendszerét akarjuk meghatározni, akkor eljárásunkat úgy folytatjuk, hogy az  $A$  és  $B$  operátor már meghatározott közös invariáns altereinek és egy további  $C$  operátor  $C^{(l)}$  invariáns altereinek keressük meg a közös vektorait. Ujabb és újabb operátorokat figyelembe véve az eljárást mindaddig folytathatjuk, amíg a kapott közös invariáns alterek már mind egydimenziósak.

A most ismerttetett eljárás végrehajtása során a szóban forgó operátorokat az  $L_n$  tér egy rögzített bázisában kell felírunk, vagyis át kell térnünk az operátorokat e bázisban ábrázoló mátrixokra. A megoldandó /3/ egyenletek ekkor  $n$  egyenletből álló és  $n_i + m_j$  ismeretlent tartalmazó homogén lineáris egyenletrendszerek lesznek. Ezek megoldására igen alkalmas például az együtthatómátrixok Hermite-féle normálalakra való transzformálásának módszere, mert e módszer automatikusan különválasztja a szabad paraméternek választható ismeretleneket és így a lineárisan független megoldások nagyon egyszerűen nyerhetők /lásd [4] 186 oldal/.

Megjegyezzük még, hogy konkrét esetekben rendszerint nincs szükség mind az  $r, s$  számú /3/ alatti egyenletrendszer megoldására. Különösen egyszerűsödik a feladat, ha az  $A$  és  $B$  operátorok sajátértékein kívül a  $AB(=BA)$  operátor sajátértékeit is ismerjük. Jelölje ezeket  $\sigma_k$  ( $k=1,2,\dots,t$ ). A  $\sigma_k$  sajátértékek  $\sigma_k = \alpha_{i_k} \beta_{j_k}$  alakú szorzatok, így ismerve mindhárom operátor sajátértékeit, minden  $\sigma_k$  értékről eldönthető, hogy mely  $i, j$  indexű  $\alpha_i$  és  $\beta_j$  sajátértékek szorzataként állhat elő. A /3/ egyenletrendszerek felírásánál



elég csak ezen  $i, j$  indexpárokra szoritkozunk.

Példa

A fent leirt eljárás illusztrálására meghatározzuk az alábbi permutáló mátrixok közös sajátvektorrendszerét:

$$A = \left[ \begin{array}{cccccc|cccc} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{cccc|cccc} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 1 & \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & & \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & & \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & & \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & & \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & & \end{array} \right] \left[ \begin{array}{cccccc|cccc} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & & & & & & \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & & & & & & \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & & & & & & \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & & & & & & \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & & & & & & \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & & & & & & \end{array} \right]$$

$$B = \left[ \begin{array}{cccccc|cccc} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{cccc|cccc} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 1 & \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & & \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & & \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & & \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & & \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & & \end{array} \right] \left[ \begin{array}{cccccc|cccc} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & & & & & & \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & & & & & & \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & & & & & & \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & & & & & & \end{array} \right]$$

$$C = \left[ \begin{array}{cccccc|cccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{cccc|cccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & & \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & & \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & & \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & & \end{array} \right] \left[ \begin{array}{cccccc|cccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & & & & & & \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & & & & & & \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & & & & & & \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & & & & & & \end{array} \right]$$

Az A, B, C mátrixok - tehát az általuk ábrázolt operátorok is - páronként felcserélhetők. Célszerűnek látszik előbb az A és

**B** mátrix közös sajátvektorait meghatározni, mert a /3/ egyenletrendszereket felírva az ismeretlenek maximális száma e két mátrix esetén lesz a legkisebb. Mindenekelőtt láthatjuk, hogy a

$$\begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{ill.} \quad \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{bmatrix} \quad /5/$$

vektor az **A** mátrix  $\alpha_1=1$  és a **B** mátrix  $\beta_1=1$  illetve az **A** mátrix  $\alpha_2=-1$  és a **B** mátrix  $\beta_2=-1$  sajátértékéhez tartozó közös sajátvektorok. Így a /3/ egyenletrendszerek felírásánál ezen oszlopvektorokat elhagyhatjuk.

Az  $\alpha_1=1, \beta_1=1$ ;  $\alpha_1=1, \beta_2=-1$ ;  $\alpha_2=-1, \beta_1=1$  ill.  $\alpha_2=-1, \beta_2=-1$  sajátérték párokhoz tartozó közös sajátvektorok meghatározására tehát a következő egyenletrendszereket kell megoldani:

$$\left[ \begin{array}{cc|cc} A^{(1)} & -B^{(1)} & & \\ \hline \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{array} \right] \begin{bmatrix} x_1 \\ x_3 \\ \lambda_1 \\ \lambda_3 \end{bmatrix} = 0 ; \quad \left[ \begin{array}{cc|cc} A^{(1)} & -B^{(2)} & & \\ \hline \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{array} \right] \begin{bmatrix} x_1 \\ x_3 \\ \lambda_1 \\ \lambda_3 \end{bmatrix} = 0$$

$$\left[ \begin{array}{cc|cc} A^{(2)} & -B^{(1)} & & \\ \hline \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{array} \right] \begin{bmatrix} x_1 \\ x_3 \\ \lambda_1 \\ \lambda_3 \end{bmatrix} = 0 ; \quad \left[ \begin{array}{cc|cc} A^{(2)} & -B^{(2)} & & \\ \hline \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{array} \right] \begin{bmatrix} x_1 \\ x_3 \\ \lambda_1 \\ \lambda_3 \end{bmatrix} = 0.$$

Az  $[A^{(i)}, -B^{(j)}]$  mátrixokat a következőképpen bonthatjuk bázisfaktorokra, azaz olyan szorzatalakra, amelyben a baloldali tényező oszlopai, ill. a jobboldali tényező sorai lineárisan függetlenek:

$$[A^{(1)}, -B^{(1)}] = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}; \quad [A^{(1)}, -B^{(2)}] = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix};$$

$$[A^{(2)}, -B^{(1)}] = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}; \quad [A^{(2)}, -B^{(2)}] = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

Akkor az  $[A^{(i)}, -B^{(j)}]x = 0$  ( $i, j = 1, 2$ ) egyenletrendszerek megfelelően ekvivalensek a következő egyenletrendszerekkel

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_3 \\ \lambda_1 \\ \lambda_3 \end{bmatrix} = 0; \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_3 \\ \lambda_1 \\ \lambda_3 \end{bmatrix} = 0;$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_3 \\ \lambda_1 \\ \lambda_3 \end{bmatrix} = 0; \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_3 \\ \lambda_1 \\ \lambda_3 \end{bmatrix} = 0$$

A megoldások rendre  $\lambda_2=1, \lambda_1=1, \lambda_3=1, \lambda_1=-1, \lambda_3=1, \lambda_1=-1$  és  $\lambda_3=1, \lambda_1=1$ . Ezen együtthatókkal a következő normált közös sajátvektorokat állíthatjuk elő:

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} \\ 0 \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} \\ 0 \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ 0 \\ -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} \\ 0 \\ -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \\ 0 \\ -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ 0 \\ -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

Hozzávéve az /5/ alatti két közös sajátvektort az **A** és **B** mátrix közös sajátvektoraiból álló **Z** mátrix a következőképpen particionálható:

$$Z = \left[ \begin{array}{cc|cc|cc} \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{array} \right] = [Z^{(11)}, Z^{(12)}, Z^{(21)}, Z^{(22)}],$$

/6/

ahol a  $Z^{(ij)}$  blokkok az **A** és **B** mátrix által ábrázolt operátorok közös invariáns altereinek egy bázisát ábrázolják.

Láthatjuk, hogy az **A** és **B** mátrixnak - pontosabban az általuk ábrázolt operátoroknak - négy közös invariáns altere van. Ezek közül kettő - a  $Z^{(12)}$  és a  $Z^{(21)}$  által ábrázolt - már egydimenziós, tehát ha második lépésként a **C** mátrix figyelembevételével folytatjuk az eljárást, akkor már csak a  $Z^{(11)}$  és  $Z^{(22)}$  által ábrázolt kétdimenziós alterek további felbontására kell szoritkoznunk.

A **C** mátrix spektrálfelbontását figyelembevéve könnyen beláthatjuk, hogy mindkét /5/ alatti vektor sajátvektora a **C** mátrixnak is;

mégpedig egyikük a  $C$  mátrixnak  $\gamma_2 = -1$  egyszeres sajátértékéhez tartozik. Ilyen módon a  $Z^{(22)}$  által ábrázolt altér automatikusan - a  $Z^{(22)}$  mátrix particionálásával - bontható le két invariáns altérre. A  $Z^{(11)}$  által ábrázolt kétdimenziós altér közös invariáns altere az  $A, B$  és  $C$  mátrix által ábrázolt mindhárom operátornak, sőt az eljárás első lépésénél kapott bázisvektorok is változatlanul megmaradnak a második lépés után.

A /6/ alatti  $Z$  mátrix tehát egyidejűleg diagonalizálja az  $A, B$  és  $C$  mátrixot:

$$A = Z \langle 1, 1, 1, -1, 1, -1 \rangle Z'$$

$$B = Z \langle 1, 1, -1, 1, -1, -1 \rangle Z'$$

$$C = Z \langle 1, 1, 1, 1, 1, -1 \rangle Z'$$

ahol  $\langle \lambda_1, \dots, \lambda_6 \rangle$  a sajátértékekből álló diagonálmátrixot  $Z'$  pedig a  $Z$  mátrix transzponáltját jelöli.

#### I r o d a l o m

- [1] Gantmacher, F.R., Matrizenrechnung, I.: Berlin, 1958.
- [2] Corson, E.M.: Perturbation Methods in the Quantum Mechanics of n-electron Systems, Blackie and Son Limited, London and Glasgow.
- [3] Lee A.: Note on the spectra of finite permutation matrices, Publicationes Mathematicae, Debrecen /sajtó alatt/
- [4] Rózsa P.: Matematika, Országos Atomenergia Bizottság Atomtechnikai Tanfolyam jegyzet.

Érkezett: 1965. okt. 25.

KFKI Közl. 14.évf. 2.szám, 1966



## MÁTRIX $\nu$ -EDIK HATVÁNYA SPURJÁNAK A KISZÁMITÁSA

Irta: Tóth Kálmán

### Összefoglalás

Megmutatjuk, hogy bármely  $n \times n$ -es  $A$  mátrix  $\nu$ -edik hatványának spurja  $S_\nu = x_1^\nu + \dots + x_n^\nu$  ahol  $x_1, \dots, x_n$   $A$  karakterisztikus egyenletének gyökei. Ezen hatványösszeg kiszámítása, ha a karakterisztikus egyenlet  $x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_n = 0$  a következő rekurziós képletek segítségével történhet:

$$\begin{aligned} S_\nu + a_1 S_{\nu-1} + \dots + a_{\nu-1} S_1 + \nu a_\nu &= 0 & \nu \leq n \\ S_\nu + a_1 S_{\nu-1} + \dots + a_{n-1} S_{\nu-n+1} + a_n S_{\nu-n} &= 0 & \nu > n \end{aligned}$$

Az elemi részek belső szimmetriacsoportjainak vizsgálatakor gyakran szükséges ezen formulák használata.

Az elemi részeknek az unitér szimmetriacsoportokat alapul vevő - az utóbbi években sok jelentős eredményt elért - vizsgálata közben felmerül a következő feladat: meg kell határozni  $B = b_i \lambda_i$  az  $SU(3)$  csoport  $\lambda_i$  generátorainak [1] lineárkombinációjaként felírt mátrix tetszőleges hatványának spurját. /A  $b_i$  számok komplexek is lehetnek;  $B = b_i \lambda_i$  -ben összegezést értünk  $i$ -re 1-től 8-ig./ Pl. tiszta valószínű  $b_i$ -k esetén a feladat megoldása közismert: a  $\lambda_i$ -k hermitikusak lévén  $B$  főtengelekre transzformálható, és így  $S_p B^\nu = x_1^\nu + x_2^\nu + x_3^\nu$ , ahol  $x_1, x_2, x_3$   $B$  sajátértékei. Egy mátrixelméleti tételre hivatkozva megmutatjuk, hogy ugyanez fennáll függetlenül attól, hogy  $B$  diagonalizálható-e vagy sem, azaz tetszőleges komplex  $b_i$ -kre.

Legyen  $A$  egy tetszőleges,  $n \times n$ -es mátrix. Legyen  $A$ -nak  $k$  számu  $(k \leq n)$  lineárisan független sajátvektora. Ezeknek feleljen meg  $A$ -nak a  $k$  darab  $x_1, \dots, x_k$  sajátértéke. /Az itt felsorolt sajátértékek nem feltétlenül különbözök. Azonos sajátértékekhez tartozó sajátvektorok lehetnek lineárisan függetlenek./

Fennáll a következő tétel /bizonyítása lásd [2]-ben/: A hasonlósági transzformációval mindig az ugynevezett Jordan-féle normálalakra hozható:  $\tilde{A} = CAC^{-1}$ .

Az  $\tilde{A}$  normálalak a következő:

$$\tilde{A} = \begin{pmatrix} A_1 & \tilde{O} & \dots & 0 \\ \tilde{O} & A_2 & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \tilde{O} & \dots & & A_k \end{pmatrix}$$

ahol

$$A_i = \begin{pmatrix} x_i & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & x_i & 1 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & 1 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & x_i \end{pmatrix}$$

$n_i \times n_i$ -s mátrix,  $\tilde{O} n_i \times n_j$ -s nullmátrix, és  $\sum_{i=1}^k n_i = n$ . Az  $A$  mátrix szempontjából tehát az  $n$ -dimenziós tér  $n_i$ -dimenziós invariáns alterekre bomlik. Ha  $n_i = 1$  minden  $i = 1, 2, \dots, k$ -ra, ekkor természetesen  $k = n$ , a Jordan-féle normálalak éppen a diagonális alakot jelenti. Nyilvánvaló, hogy

$$\tilde{A}^v = \begin{pmatrix} A_1^v & \tilde{O} & \dots & \tilde{O} \\ \tilde{O} & A_2^v & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \tilde{O} & \dots & & A_k^v \end{pmatrix}$$



Mint hogy hasonlósági transzformáció esetén egy mátrix spurja invariáns:

$$\text{Sp}A^\nu = \text{Sp}\tilde{A}^\nu = \sum_{i=1}^k \text{Sp}A_i^\nu$$

$\text{Sp}A_i^\nu$  kiszámításához vegyük észre, hogy  $A_i$  un. trianguláris mátrix /azaz főátlója alatt csupa nulla áll/. De bármely két  $C, D$  trianguláris mátrix szorzata is trianguláris, és a főátlóban a két mátrix megfelelő diagonális elemeinek a szorzatai állnak:

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \\ 0 & c_{22} & & c_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & c_{nn} \end{pmatrix} \quad D = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & \dots & d_{1n} \\ 0 & d_{22} & \dots & d_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & & d_{nn} \end{pmatrix}$$

$$CD = \begin{pmatrix} c_{11}d_{11} & & & \\ 0 & c_{22}d_{22} & & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & c_{nn}d_{nn} \end{pmatrix}$$

/a főátló feletti elemeit  $CD$ -nek nem írtuk ki/. Így nyilván  $\text{Sp}A_i^\nu = n_i x_i^\nu$ , azaz

$$\text{Sp}A^\nu = \sum_{i=1}^k n_i x_i^\nu$$

Ez éppen azt jelenti, hogy  $\text{Sp}A^\nu$  kiszámításához  $A$  sajátértékei  $\nu$ -edik hatványának összegét kell vennünk. /A többszörös sajátértékeket annyiszor, amennyi a multiplicitásuk./

A sajátértékeket az  $A$  mátrix karakterisztikus egyenletének gyökei adják, az  $n$ -edfoku egyenlet megoldását azonban elkerülhetjük. A karakterisztikus egyenletet írjuk ilyen alakban:

$$x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_{n-1} x + a_n = 0$$

Gyökei  $\nu$ -edik hatványának az összege:  $\text{Sp}A^\nu = S_\nu = x_1^\nu + \dots + x_n^\nu$ . Egyszerűen belátható a következő rekurziós formulák helyessége [3] :

$$S_\nu + a_1 S_{\nu-1} + \dots + a_{\nu-1} S_1 + \nu a_\nu = 0 \quad \nu \leq n$$

$$S_\nu + a_1 S_{\nu-1} + \dots + a_{n-1} S_{\nu-n+1} + a_n S_{\nu-n} = 0 \quad \nu > n$$

Ezen formulák alkalmazásához csupán a karakterisztikus egyenlet együtthatóit kell meghatároznunk.

Térjünk vissza a kiindulásként említett feladathoz. B  $3 \times 3$ -as mátrix, karakterisztikus egyenlete:

$$x^3 + b_1' x^2 + b_2' x + b_3' = 0$$

Először is nyilvánvalóan  $b_3' = -D = -\det B$ ,  $S_1 = 0$  mert  $S_p \lambda_i = 0$  ( $i = 1, 2, \dots, 3$ ), úgyhogy  $b_1' = 0$ ,  $b_2' = -\frac{1}{2} S_2$ . Így a karakterisztikus egyenlet:

$$x^3 - \frac{1}{2} S_2 x - D = 0$$

$D$  a  $b_i$ -k megadása után a  $\lambda_i$ -k konkrét alakját ismerve [1] egyszerűen adódik, a  $\lambda_i$ -k -csererelációt [1] felhasználva  $S_2 = 2b_1 b_i /$ .

A rekurziós képletek alkalmazása lehetőséget nyújt  $S_p B^\nu$  kiszámítására csupán  $D$  és  $S_2$  segítségével.

Hálás köszönettel tartozom Frenkel Andornak, a tőle kapott hasznos tanácsokért, valamint Domokos Gábornak a probléma felvetéséért.

### I r o d a l o m

- [1] Gell-Mann: Phys. Rev. 125, 1067 /1962/
- [2] Gelfand, I.M.: Előadások a lineáris algebráról Akadémiai Kiadó, Budapest 1955.
- [3] Szele T.: Bevezetés az algebrába Tankönyvkiadó, Budapest 1960.

Érkezett: 1965. okt. 15.

KFKI Közl. 14.évf. 2.szám, 1966.

## BELSO MÁGNESES TÉR HŐMÉRSEKLETFÜGGÉSE

Irta: Dézsi István, Keszthelyi Lajos, Kiss Ádám és Pócs Lajos

### Összefoglalás

Ferromágneses 1%-os Fe-Ir ötvözetben az Ir<sup>194</sup> magból béta-bomlással keletkező Pt<sup>194</sup> mag helyén lévő belső mágneses tér hőmérsékletfüggését vizsgáltuk a perturbált gamma-gamma szögkorrelációs módszer segítségével.

A méréseket három hőmérsékleten /24, 701, 737 C<sup>o</sup>/végeztük. Eredményeinket az ötvözet mágnesezettségi görbéjének menetével vetettük össze. A mérések szerint a belső tér hőmérsékletfüggése lényegében a mágnesezettségi görbével azonos menetű.

### Bevezetés

Az eddigi vizsgálatokból tudjuk, hogy a hig ferromágneses Fe-Pt ötvözetben a Pt mag helyén fellépő belső mágneses tér nagyságrendje 10<sup>6</sup> gauss, iránya pedig ellentétes a mágnesezettség irányával [1] Hasonló nagy tér jön létre más nehéz magok /Re, Os, Ir, Au, Hg,.../helyén is, ha vasba ötvözzük [2] .

A rendkívül erős tér létrejöttét az un. vezetési elektron polarizációs mechanizmussal magyarázzuk [2] . E szerint a Fe atomok 3d héjában lévő kompenzálatlan spinű elektronok polarizálják a 4s vezetési elektronokat. Ezek polarizálják a Pt vagy egyéb nehéz atom /Os, Ir, Au/ 6s elektronjait. Egy 100 %-ban polarizált 6s elektron mintegy 20 . 10<sup>6</sup> gauss teret hozna létre a mag helyén. Kb 7 %-os polarizáció már létrehozza a kísérletekben tapasztalt teret.

A ferromágnesesség oka, mint ismeretes, az, hogy a különböző Fe atomok 3d héjában lévő kompenzálatlan spinek összezsugorolódhatnak, a kölcsönhatást egy kicserélődési integrállal írhatjuk le. Hasonló kicserélődési integrállal írjuk le a 3d-4s és a 4s-6s elektronok közötti kölcsönhatást is. A ferromágneses anyag Curie-hőmérsékletén a 3d elektro-

nok közötti kölcsönhatás megszűnik, a kicserélődési integrál értéke nulla lesz. Felmerül a kérdés, hogy a másik két csatolás nem szűnik-e meg a Curie-pontnál alacsonyabb hőmérsékleten, vagyis másképpen fogalmazva, a belső tér hőmérsékletfüggésének a menete megegyezik-e az ötvözet mágneszettségi görbéjének a menetével.

Célunk a belső tér hőmérséklet-függésének a vizsgálata volt.

### A mérés leírása

A Pt mag helyén lévő belső mágneses teret a perturbált gamma-gamma szöghkorrelációs módszer segítségével mértük. A mérés során felhasznált gamma-kaszkádn kiválasztásánál szempontunk az volt, hogy a szöghkorrelációs együtthatók nagyok legyenek és a középső nivó élettartama, valamint g-faktora olyan legyen, hogy rövid idő alatt meghatározhassuk a belső teret. A mért nivó a Pt<sup>194</sup> első, 329 keV-es vibrációs nivója volt; a felhasznált kaszkádok pedig az 1151-329 keV és a 929-329 keV átmenetek voltak. /A két kaszkádot berendezésünk automatikusan együtt mérte./ Mindkettő 0<sup>+</sup>-2<sup>+</sup>-0<sup>+</sup> kaszkád, tiszta E2 átmenetekkel [3].

A Pt<sup>194</sup> mag az Ir<sup>194</sup> magból keletkezik béta-bomlással. Az Ir elektronszerkezete már az első gamma-kvantum emissziója előtt átalakul [1]. A perturbációnak az elektromos kvadrupólmomentum és az elektromos térgradiens kölcsönhatásából származó része elhanyagolható a mágneses dipól-mágneses tér kölcsönhatásból származó perturbáció mellett [3]. Tehát a szöghkorreláció perturbációját egyedül a Pt<sup>194</sup> mag helyén lévő belső mágneses tér okozza.

A 329 keV-es nivó  $6,45 \pm 0,21 \cdot 10^{-11}$  sec-os rövid élettartama [5] miatt elektronikus berendezésünkkel az integrális szöghkorrelációs függvényt mértük. Ha a belső tér iránya merőleges a detektorok síkjára, a korrelációs függvény

$$W(\mathcal{J}, \pm B) = 1 + \frac{b_2}{\sqrt{1 + (2\omega\tau)^2}} \cos(2\mathcal{J} \pm \arctg(2\omega\tau)) + \frac{b_4}{\sqrt{1 + (4\omega\tau)^2}} \cos(4\mathcal{J} \pm \arctg(4\omega\tau))$$

alakba írható [3]. Itt B a belső tér nagysága,  $\mathcal{J}$  a két detektor által bezárt szög,  $\tau$  a közbenső nivó élettartama,  $b_2$  és  $b_4$  a szöghkorrelációs együtthatók,  $\omega$  a Larmor-frekvencia. A korrelációs függvény elfordulásának szögét az  $\omega\tau$  mennyiség szabja meg. Mivel pedig a Larmor-frekvencia a belső térrel arányos:  $|\omega| = g\mu_N B/\hbar$ , az  $\omega\tau$  elfordulási szög hőmérsékletfüggése éppen a belső tér hőmérsékletfüggését adja.

A belső tér irányát a mintának a detektorok síkjára merőleges irányban történő telítésig való mágnesezésével rögzítjük.

### A mérőberendezés

A mérésekhez 1% természetes irídiumot tartalmazó Fe-Ir ötvözetet készítettünk, melyből 2 mm átmérőjű, 4 mm magas hengereket vágunk ki. Ezeket kb.  $10^{13}$  neutron/cm<sup>2</sup> sec fluxusban néhány percig besugároztuk.

A minta kívánt hőmérsékletének előállítására kályhát készítettünk. A feladat nehézségét az okozta, hogy a mintát meg kellett óvni az oxidálódástól, és a minta melegítését úgy kellett megoldanunk, hogy az mágnesezéséhez felhasznált elektromágnes pófái közé / 9 mm/ a kályhával együtt beférjen.

Kb. 5,5 mm magas, 2,2 mm vastag belső átmérőjű kerámiacsőre 8 menetű 0,2 mm vastag platinaszálat erősítettünk. A csőbe helyeztük a mért mintát. Az így elkészült kályhát téglalapkeresztmetszetű kvarccsőbe helyeztük. Ez üvegfalu, kb. 3,5 cm átmérőjű csappal ellátott csőben folytatódott. A rendszert a mérés előtt kb  $10^{-5}$  torr-ra leszívtuk, majd a csapot elzártuk. A vákuumot a mérés során többször ellenőriztük.

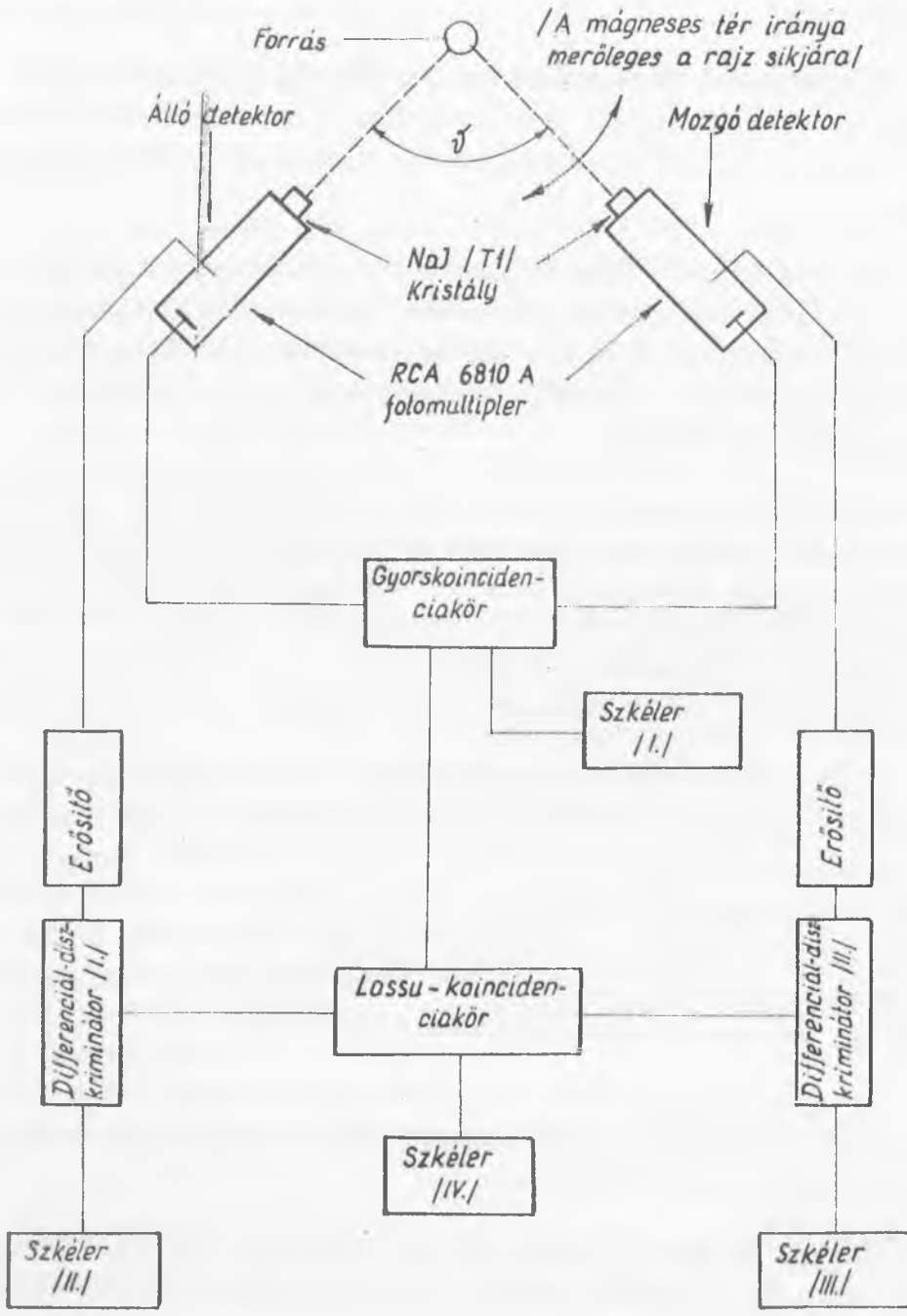
A hőmérsékletet nikkel-krómnikkel termoelemmel mértük. Nehézséget okozott, hogy a termoelem a nem tökéletesen jó hőkontaktus miatt nem az aktuális hőmérsékletet, hanem annál kevesebbet mért. A termoelem által mért hőmérsékletet ezért utólag, teljesen azonos körülmények között, de inaktív mintát használva összekalibráltuk egy másik termoelemmel, mely a mintába előzőleg furt 1 mm átmérőjű, 2 mm mély üregbe nyult és így valóban a minta hőmérsékletét mérte.

A minta mágnesezését kis elektromágnes pólusai közé helyezés-sel végeztük. A telítési állapotba jutásról a minta mágnesezési görbéjének felvételével győződünk meg.

A detektáláshoz szcintillációs detektort használtunk, a szokásos gyors-lassu koincidencia-körrel. A berendezés blokksémáját az 1. ábra mutatja.

### Mérési eredmények

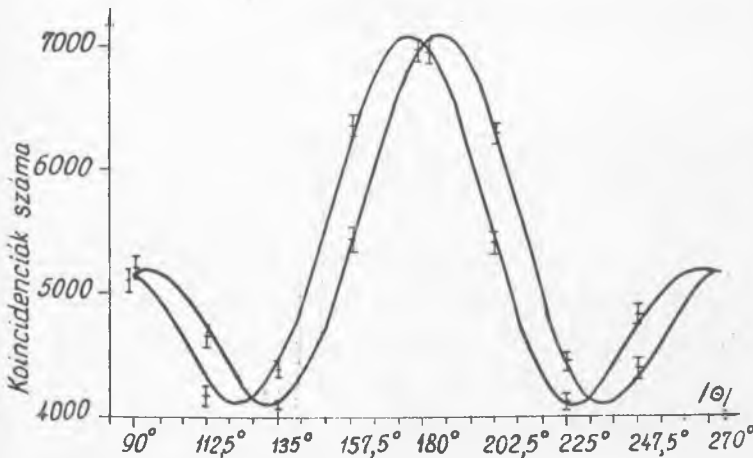
Három hőmérsékleten mértünk: szobahőmérsékleten  $T=24 \pm 3\text{C}^{\circ}$ , továbbá  $701 \pm 15$  és  $737 \pm 15\text{C}^{\circ}$ -on. Ez rendre 0,28, 0,92 és 0,96  $T/T_0$



1. ábra .  
A berendezés blokksémája

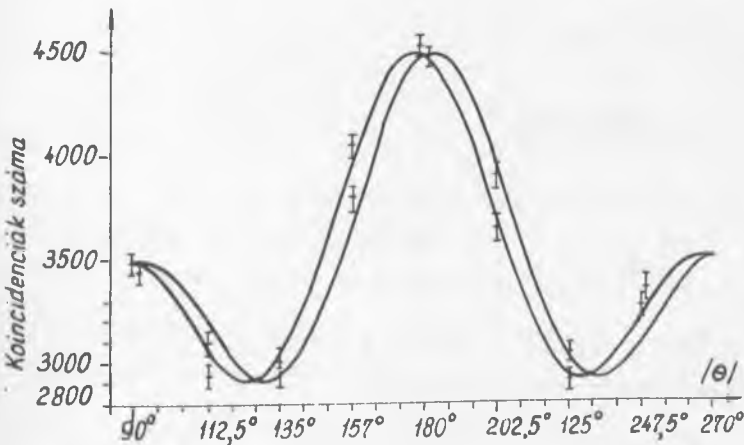
értéknek felel meg,  $T_c$  a Curie-hőmérséklet.

A mérést nyolc szögnél ( $90$ ,  $112.5$ ,  $135$ ,  $157.5$ ,  $180$ ,  $202.5$ ,  $225$ , és  $247.5^\circ$ -nál) végeztük. A mágnesezési irányt szobahőmérsékleten 5 percenként, a másik két hőmérsékleten 10 másodpercenként váltottuk. A nyolc szögön többször végigmentünk. A szöghorrelációs függvényben szereplő paramétereket a súlyozott legkisebb négyzetek módszerével határoztuk meg a NIM Elliott-803-B számológépén.



2. ábra

Az I. méréssorozathoz  $T = 24 \pm 3 \text{ C}^\circ$  / illesztett szöghorrelációs függvény



3. ábra

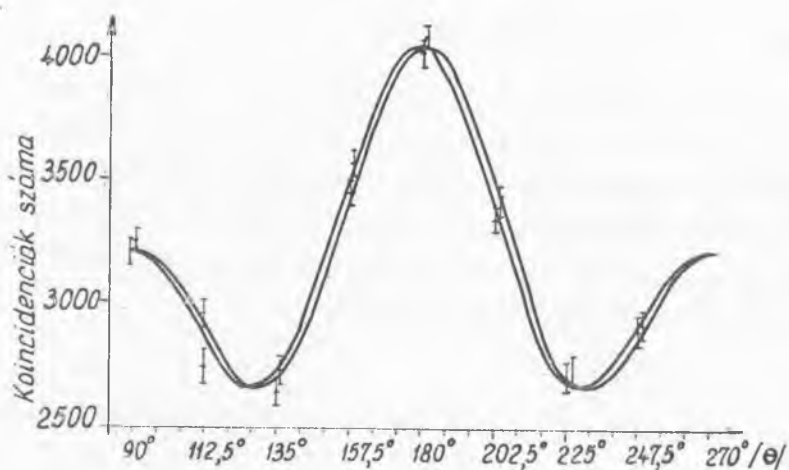
A II. méréssorozathoz  $T = 701 \pm 15 \text{ C}^\circ$  / illesztett szöghorrelációs függvény

Az illesztett szöghorrelációs függvényeket a 2, 3 és 4 ábra mutatja, az elfordulási szögeket és a belőlük számolt mágneses teret az 1. táblázat tartalmazza.

#### Az eredmények diszkussziója

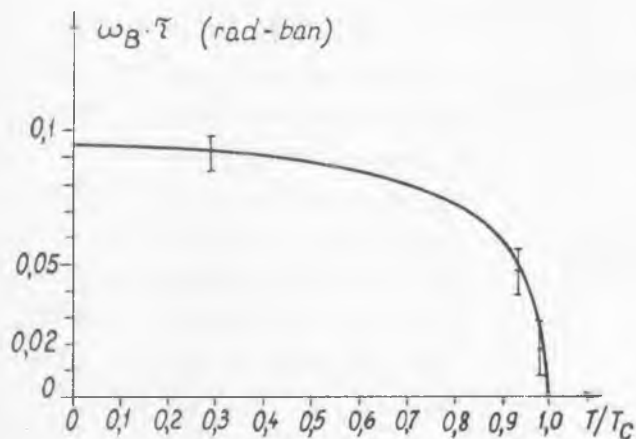
A minta makroszkópi- kus mágnesezettségének hő- mérsékletfüggését jó köze- litésben ismerjük. A vas- iridium ötvözetek mágne- szettségű görbéi hasonló- ak a tiszta vaséhoz. Curie- pontjuk az iridium minden százalékával  $4 \text{ C}^\circ$ -ot csök- ken [4].

Mérési eredményein- ket ezen görbe menetével vetettük össze. Ha a 4s vagy 6s elektronok lecsa- tolódása bekövetkezett volna, akkor a szobahő- mérsékleten mért elfordu- lási szög és az ismert mágneses tér alapján il- lesztett görbén nem len- ne rajta a másik két hőmér- sékleten mért adatunk.



4. ábra

A III. mérésorozathoz  $T = 737 \pm 15 \text{ C}^\circ$  /  
 illesztett szöghorrelációs függvény



5. ábra

Az elfordulási szög a hőmérséklet függvényében. A kihuzott görbe vonal az ötvözet illesztett makroszkópikus mágnesezési görbéje.

1. táblázat

Hőmérséklet $/\text{C}^\circ/$	$24 \pm 3$	$701 \pm 15$	$737 \pm 15$
Elfordulási szög /radián/	$0,092 \pm 0,007$	$0,049 \pm 0,010$	$0,018 \pm 0,010$
Mágneses tér $/10^6 \text{ gauss}/$	$1,42 \pm 0,11$	$0,74 \pm 0,15$	$0,28 \pm 0,16$



Az 5. ábrán látható, hogy a pontok a hibahatáron belül a görbén vannak. Vagyis a belső tér hőmérsékletfüggése lényegében azonos az ötvözet mágnesezettségének a hőmérsékletfüggésével.

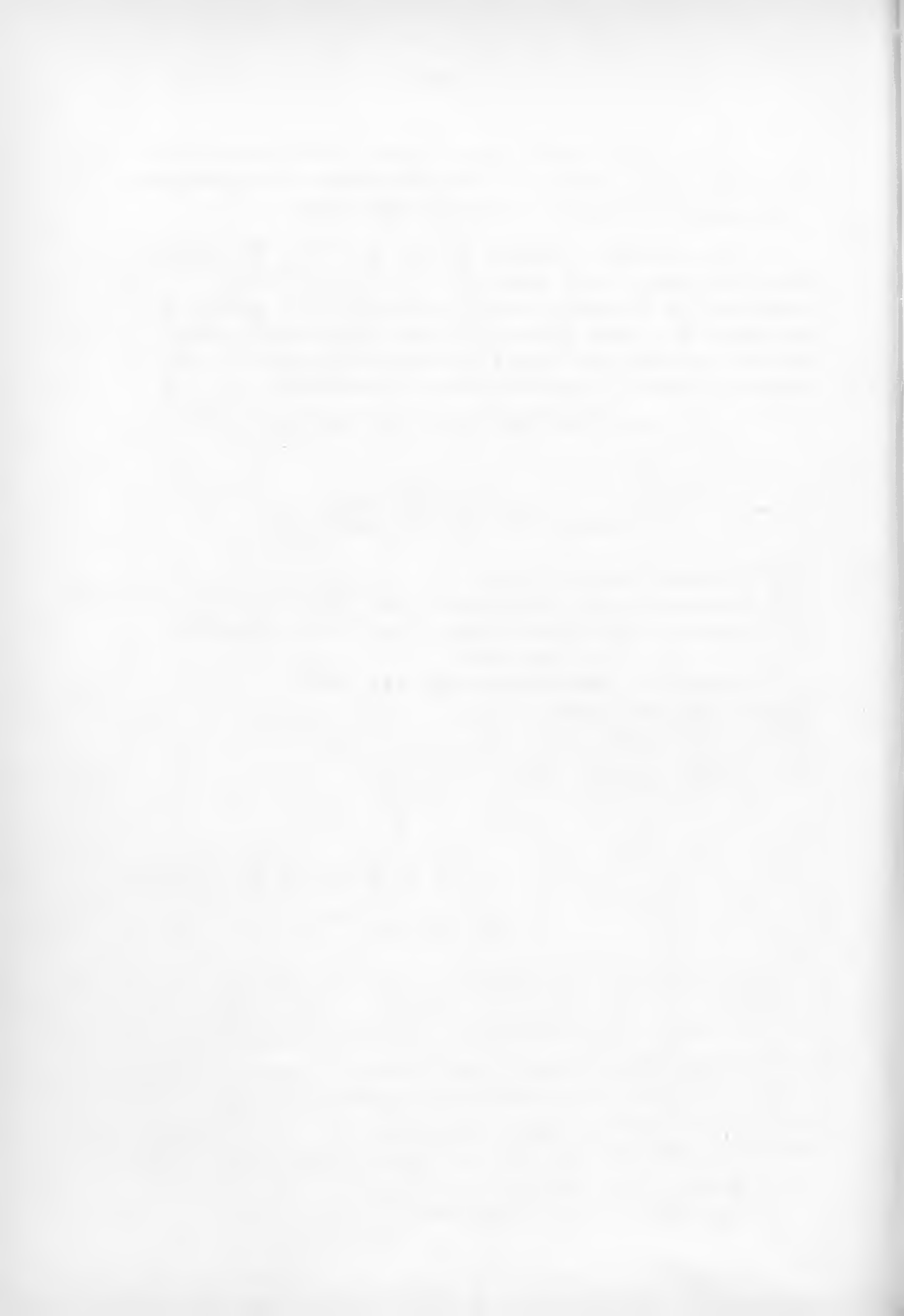
Az elvégzett vizsgálat jellege kvalitatív. Nem követtük pontról-pontra végig a belső mágneses tér hőmérsékletfüggését. A mágnesezettség és a belső tér hőmérsékletfüggése között finomabb eltéréseket nem zár ki a mérés. Biztosan állíthatjuk azonban azt, hogy a 3d-4s és a 4s-6s elektronok közötti kölcsönhatás nem gyengébb, mint a különböző Fe atomok 3d elektronjai közti kölcsönhatás.

#### I r o d a l o m

- [1] Grodzins, személyes közlés.
- [2] Shirley, D.A. and Westenbarger, G.A.: Phys. Rev. 138, A170 /1965/
- [3] Keszthelyi L., Berkes I., Dézsi I., Pócs L.: Nucl. Phys. 7, 662 /1965/
- [4] Fallott, M.: Comptes Rendus 205, 517 /1937/
- [5] Nuclear Data Sheets

Érkezett: 1965. okt. 5.

KFKI Közl. 14.évf. 2.szám, 1966.



# IZOMÉR HATÁSKERESZTMETSZET VISZONY MÉRÉSE NEUTRONOKKAL AKTIVÁLT $Sr^{85,85m}$ , $Sb^{122,122m}$ ÉS $Re^{188,188m}$ MAGOKON

Irta: Kardon Béla és Kiss Dezső

## Összefoglalás

Megmértük a  $\sigma_m/\sigma_g$  viszonyt a VVR Sz reaktor termikus neutronjai segítségével aktivált  $Sr^{85,85m}$ ,  $Sb^{122,122m}$  és  $Re^{188,188m}$  magokon. A  $\sigma_m/\sigma_g$  viszonyra rendre a következő értéket kaptuk:  $2,12 \pm 0,08$ ;  $7,3 \pm 0,9 \cdot 10^{-3}$ ;  $7,5 \pm 2,5 \cdot 10^{-2}$ .

## Bevezetés

Az utóbbi években széles körben folynak kísérleti vizsgálatok különböző metastabil állapottal rendelkező atommagok esetében a  $\sigma_m/\sigma_g$ , azaz az un. izomér hatáskeresztmetszet viszony meghatározására különböző reakciókban és különböző részecske-energiáknál [1, 2, 3]. A mért és a Bethe és Bloch által megadott spinelosztás-formulából kiszámolt hatáskeresztmetszet viszonyok összevetésével a formulában szereplő  $\sigma$  paraméterre, ezen keresztül a magasan gerjesztett állapotok impulzusmomentum szerinti eloszlásra, neutron befogás esetén a befogást követő  $\gamma$  sugárzások átlagos számára kaphatunk értékes felvilágosítást, szerencsés esetben a befogási állapot impulzusmomentumára lehet valószínűsítő kijelentést tenni [4].

## Mérési módszer

Mi termikus neutronok radiációs befogásánál keletkező izomér párok esetében vizsgáltuk a  $\sigma_m/\sigma_g$  viszonyt. A termikus neutronokat VVR Sz reaktor szolgáltatta. A besugárzást a targetanyag hatáskeresztmetszetétől és felezési idejétől függően részben a reaktor vertikális csatornájában  $\phi \sim 10^{13}$  neutron/sec.cm<sup>2</sup>/, részben a horizontális csatorna kimenetén végeztük  $\phi \sim 10^7$  neutron/sec.cm<sup>2</sup>/. A mérési metodika az irodalomban ismeretes: besugárzás után szcintillációs gammaspektroszkópiai módszerrel meg-

határoztuk a metastabil és alapállapotban keletkezett atommagok számát és a két állapot aktivitásából - felhasználva azok ismert felezési idejét - meghatározható a  $\sigma_m/\sigma_g$  viszony [4] .

Az aktivitásmérést egy 1m x 1m x 1m nagyságu, 10 cm falvastagságu kisháttérű ólomházban végeztük. Az alapállapot és metastabil állapot bomlásánál keletkező  $\gamma$  sugárzás mérése egy 3"x 3"-es NaJ(Tl) kristályból és egy EMI 6711 fotomultiplierből álló szcintillációs számlálóval történt. A mérőberendezés teljesen azonos a Gulyás I. és Zámori Z. cikkében [4] leírt berendezéssel. A detektorok jeleit megfelelő erősítés után amplitúdó analizátorra vittük. A kérdéses gamma-átmeneteknek megfelelő fókuszcsuc alatti területeket hasonlítottuk össze, megfelelő korrekciót végezve a detektor effektivitására, a relativ fókuszcsuc-hatásfok energiatfüggésére, és az analizátor holtidejére. Figyelembe vettük továbbá az egyes nivók /izomér vagy alapállapot/ felezési idejét, az izomér átmenet belső konvenziós együtthatóját és az elágazási viszonyt. Az így korrigált adatokból meghatároztuk végül a  $\sigma_m/\sigma_g$  viszonyt.

### Eredmények

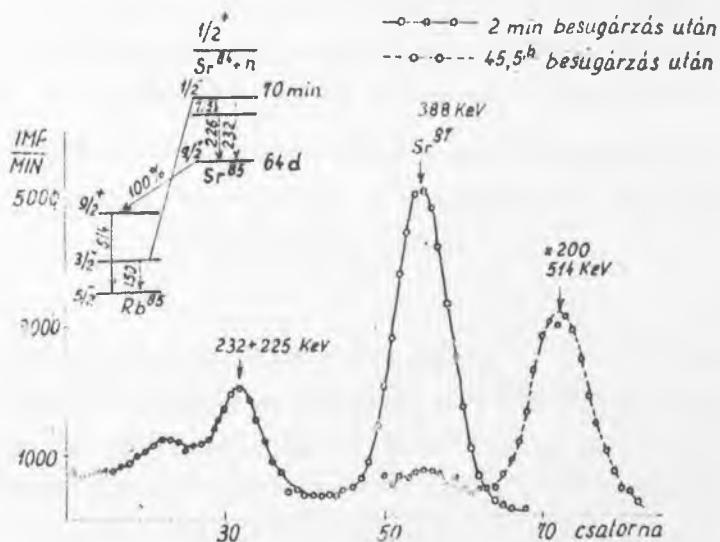
Sr<sup>85,85m</sup> Az Sr<sup>85,85m</sup> izomérpár hatáskeresztmetszet viszonyának mérésében pro anal tisztaságu SrCl<sub>2</sub> vegyületet sugároztunk be. A természetben előforduló Sr több izotópot tartalmaz. Az I. táblázatban feltüntetjük a természetben előforduló Sr izotópotokat és jellemzőiket.

I. táblázat

Izotóp	% arány	$\sigma_{therm}$ /barn/
Sr <sup>84</sup>	0,56	1,52±0,16
Sr <sup>86</sup>	9,86	0,8 ± 0,25
		1,3 ± 0,4
Sr <sup>87</sup>	7,02	17
Sr <sup>88</sup>	82,56	/5±1/.10 <sup>-2</sup>

A táblázatból kitűnik, hogy Sr -nek neutronokkal történő aktiválása után nemcsak a minket érdeklő Sr<sup>85,85m</sup> keletkezik, hanem más

izotópok is. Jelentős mértékben keletkezik  $\text{Sr}^{87}$ , amely 2,9 órás metastabil állapottal rendelkezik és az alapállapotba 388 keV-es sugárzással megy. A keletkező  $\text{Sr}^{88}$  nem radioaktív. A  $\text{Sr}^{89}$  a kis hatáskeresztmetszet és a nagy felezési idő /51 nap/ miatt nem jelentkezik. A vegyületben lévő Cl szintén felaktiválódik, de nagyenergiájú / 1,6 és 2,15 MeV/ sugárzása a mérést nem zavarja.



1. ábra

A  $\text{Sr}^{85,85m}$  bomlássémája és a mért gamma-spektrum

Az 1. ábrán látható a  $\text{Sr}^{85,85m}$  bomlássémája és a mért spektrum. Az izomér hatáskeresztmetszet viszony meghatározásához mérnünk kellett az izomér állapotból származó 232 keV-es vagy a 225 keV-es átmenet és a  $\text{Sr}^{85}$  alapállapotának bomlásából származó 514 keV-es átmenet  $\gamma$ -sugárzását. A szcintillációs számláló rossz felbontóképessége miatt az izomér állapotból származó sugárzásokat együtt mértük. A hatáskeresztmetszet viszony megadásához ismernünk kell az alap és metastabil állapot felezési idejét. Az alapállapoté elég pontosan ismert az irodalomból,  $T_{1/2}^g = 64,0 \pm 0,2$  nap, viszont a metastabil állapot felezési ideje,  $T_{1/2}^m = 70$  perc, csak a hiba feltüntetése nélkül ismeretes [6]. Megmértük ezért a metastabil állapot felezési idejét is. A mérésből a felezési időt maximális valószínűség módszerével határoztuk meg [7]. Az így kapott felezési idő  $T_{1/2}^m = 69,45 \pm 0,53$  perc.

A mért és az irodalomból vett adatokat felhasználva az izomér hatáske-  
resztmetszet viszonyra a

$$\sigma_m / \sigma_g = 2,12 \pm 0,08$$

értéket kaptuk.

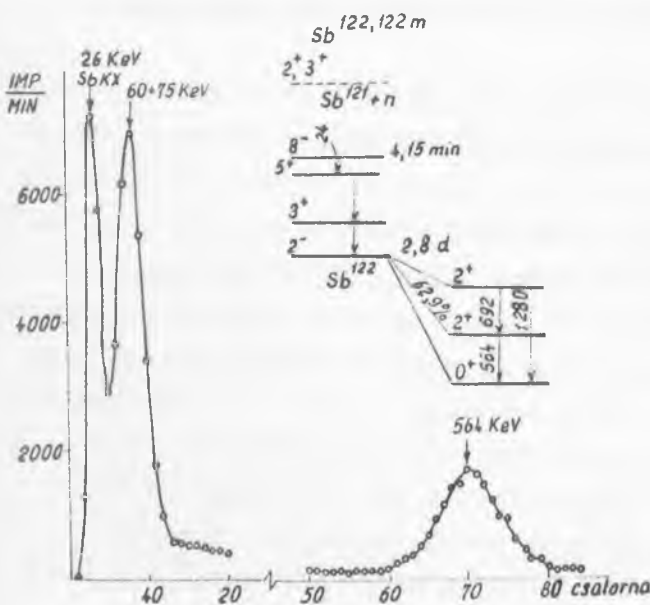
Meghatároztuk még a  $\sigma_r^{86}$  -ra vonatkozó hatáske-  
resztmetszet  $A_{11}$  -al való összehasonlítás alapján,

$$\sigma = 0,769 \pm 0,05 \text{ barn.}$$

Ez az érték jól megegyezik az irodalomban ismeretessel [8], de annál  
pontosabb.

Sb<sup>122, 122m</sup>

Az Sb<sup>122, 122m</sup> izomérpár előállítására dúsított Sb<sup>121</sup> izotó-  
pot használtunk. Sb<sup>122, 122m</sup> esetén az izomérhatáske-  
resztmetszet viszonyt más módszerrel mérték - külön meghatározták a  $\sigma_m$  és  $\sigma_g$  ha-  
táske-  
resztmetszeteket - és így a viszonyra  $\sim \frac{1}{105}$  értéket kaptak [9].  
Mi közvetlen viszony mérési módszerrel az izomér állapot felezési ide-  
jének pontosabb értékével [10] határoztuk meg a  $\sigma_m / \sigma_g$  viszonyt.



2. ábra

A Sb<sup>122, 122m</sup> bomlásésémája és a mért gamma-  
spektrum

A 2. ábrán látható az Sb<sup>122, 122m</sup> bomlási sémája és a mért  $\gamma$  spektrum. Látható, hogy a szcintillációs számláló energiafelbontása nem engedte meg a 60 keV-es és a 75 keV-es vonalak szétválasztását. A metastabil állapotban lévő atommagok számának meghatározásához nem lehet a két intenzitás összegének a felét venni, mivel a metastabil állapot bomlásakor keletkező 60 keV-es és 75 keV-es  $\gamma$  sugárzás belső

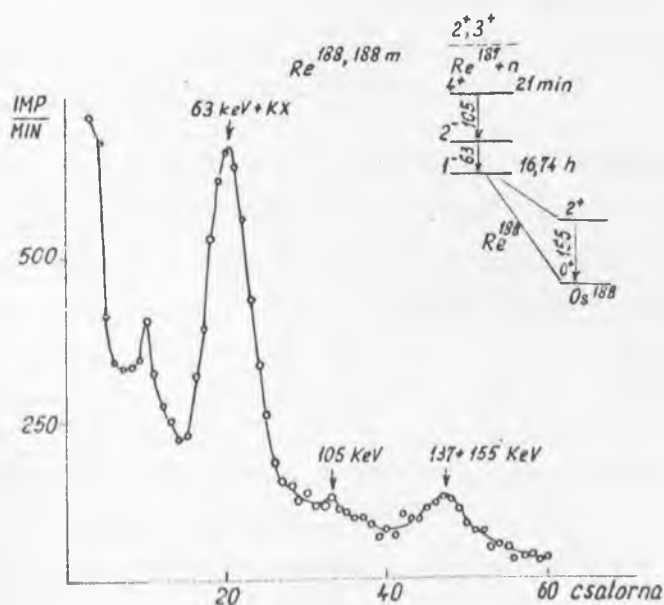
konverziós koeficiensének értéke más. Így a 60+75 keV-es csucs alatti területben nem egyenlő sullyal szerepelnek ezek a gammasugárzások. Mi két  $\gamma$ -sugárzás intenzitásának viszonyát E. derMatecsian és M.L.Sehgal [9] méréseiből vettük. Így meghatároztuk, hogy a 60 keV-es átmenetből mennyi van a szóbanforgó csucs alatti területben. Az izomér állapot aktivitásának meghatározásához szükség van még a belső konverziós koeficiensnek értékeire ( $\alpha_K, \alpha_L$  stb) is. Az irodalomban [10] nagy pontossággal ismeretes a 60 keV-es átmenet K konverziós koeficiense,  $\alpha_K = 0,65 \pm 0,03$  ez jól egyezik az L.A.Sliv és I.M.Band [11] által elméleti uton számított belső konverziós koeficienssel. Ezért az  $\alpha_{LI}, \alpha_{LII}$  stb. konverziós koeficienseket - mivel ezeket nem mérték - a számításból vehetjük. Így módon az izomér hatás keresztmetszetek viszonyára

$$\sigma_m / \sigma_g = (8,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$$

értéket kaptunk, amely jól egyezik az irodalomból már ismeretessel, ( $\approx 1/105 \approx 9,5 \cdot 10^{-3}$ ), de annál pontosabb.

Re<sup>188, 188m</sup>

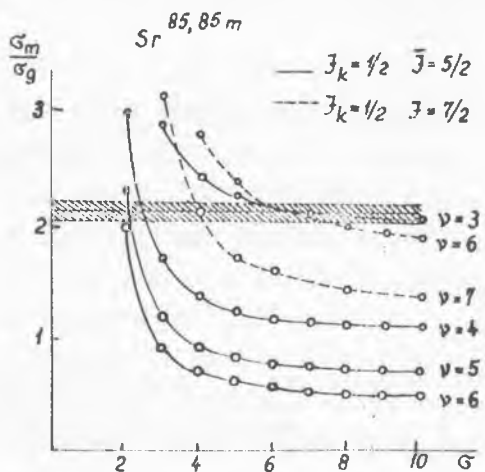
A Re<sup>188, 188m</sup> izomérpárt elemi Re besugárzása után nyertük. A természetben előforduló Re két izotópból áll: Re<sup>185</sup> / 37,07 % / Re<sup>187</sup> / 62,93%/. Az /n,gamma/ reakcióban való részvételük a hatás keresztmetszetbeli különbségük miatt 48% és 52%, ami azt jelenti, hogy jelentős mértékben keletkezik a Re<sup>188, 188m</sup> mellett Re<sup>186</sup> is. A 3. ábrán láthatjuk a Re besugárzása után nyert  $\gamma$  spektrumot és a Re<sup>188</sup>



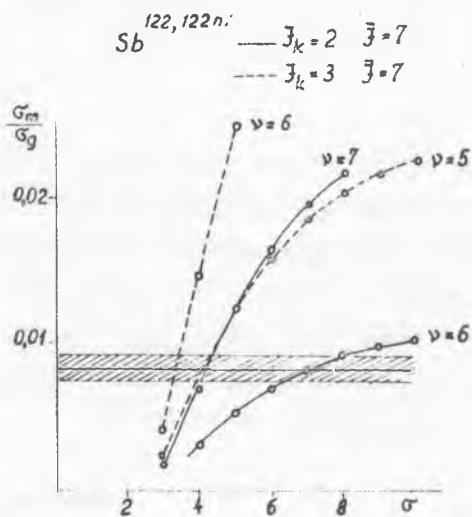
3. ábra

A Re<sup>188, 188m</sup> bomlás sémája és a mért gamma-spektrum

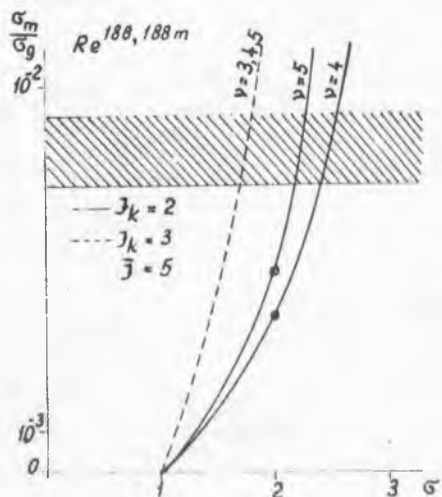
bomlási sémáját. A spektrumban kb 140 keV-es energiával jelentkező csucs összetett: tartalmazza a Re<sup>188</sup> alapállapotának bomlásából származó 155 keV-es  $\gamma$  sugárzást és a Re<sup>186</sup> alapállapotának bomlásából származó 123 keV-es és 137 keV-es  $\gamma$  sugárzást is. A hagyományos módszerrel történő kiértékelést megnehezíti még az a tény is, hogy a 63 keV-es csucs alatti terület tartalmazza a Re belső konverziót követő röntgen-sugárzását is. E nehézségek



4/a ábra



4/b ábra



4/c ábra

A mért izomér hatáskeresztmetszet viszony összehasonlítása az elméletileg számolttal



miatt az izomér hatáskeresztmetszet viszonyt a 140 keV-es csucs időbeli változásának követésével határoztuk meg, felhasználva a  $\text{Re}^{186}$  és a  $\text{Re}^{188,188m}$  alap-, illetve izomér állapotának felezési idejét. Ezzel a módszerrel a hatáskeresztmetszet viszonyra

$$\sigma_m/\sigma_g = (8,5 \pm 2,5) \cdot 10^{-2}$$

értéket kaptunk.

### Következtetések

Mivel a metastabil és alapállapot spinje erősen különbözik egymástól, a neutronbefogás után a két nivó kialakulásának relatív valószínűsége, azaz a  $\sigma_m/\sigma_b$  viszony függ a nivósűrűség impulzusmomentum szerinti eloszlásától.

Az utóbbit a Bethe és Bloch által megadott formula írja le:

$$\rho^{(j)} \sim \rho^{(0)} (2j+1) \exp \left\{ - (j + 1/2)^2 / 2\sigma^2 \right\},$$

ahol  $j$  az impulzusmomentum és  $\sigma$  az eloszlás paramétere. Ezt a formulát felhasználva és feltételezve, hogy minden átmenet dipol jellegű, meg lehet határozni a  $\sigma_m/\sigma_g$  viszonyt. Ez az elméleti hatáskeresztmetszet viszony paraméterként tartalmazza a  $\sigma$  paramétert és azt, hogy a befogási állapotból a legerjesztődés hány lépésben történt, azaz a multiplicitást ( $\nu$ ). Ilyen módon meghatároztuk a vizsgált elemek esetén az elméleti izomér hatáskeresztmetszet viszonyt. A 4/a,b,c ábrán látható az elméleti  $\sigma_m/\sigma_g$  viszony függése a  $\sigma$  és  $\nu$  értékektől, valamint a befogási állapot spinjétől. Az ábrákon feltüntettük még a kísérletileg mért  $\sigma_m/\sigma_g$  értéket is.

A kísérletileg mért és az elmélettel összehasonlított izomér hatáskeresztmetszet viszonyból a  $\sigma$  értékére az átlagos multiplicitás ismeretlen volta miatt számszerű értéket megadni nem tudunk.

### I r o d a l o m

- [1] Vandenbosh, R., Huizenga, J.R.: Phys.Rev. 120, 1317 /1960/
- [2] Carl T. Bishop ANL-6405
- [3] Cox, A.J.: Nucl.Phys. 49, 577 /1963/
- [4] Gulyás I., Zámori Z.: KFKI Közl. 11, 427 /1963/

- [5] Wright, H.W. et.al.: Nucl.Sci. and Eng. 2, 427 /1963/
- [6] DuBridge, L.A., Marshall, I.: Phys. Rev. 58, 7 /1960/
- [7] Jánossy L., Rupp E.: KFKI Közl. 8, 75 /1960/
- [8] Hans, H.S. et.al.: Nucl.Phys. 20, 183 /1960/
- [9] Der Mateosian, E., Sehgal, M.L.: Phys.Rev. 125, 1615 /1962/
- [10] Ciuffoletti, I.: Nucl.Phys. 48, 305 /1963/
- [11] Sliv, L.A., Bñnd, I.M.: /Gamma Lucsi/ 318 old.  
Izd. A.N. SzSzfzR Moszkva-Leningrad /1961/

Érkezett: 1965. szept. 14.

KFKI Közl. 14.évf. 2.szám, 1966.

## ZÁRT ALAKBAN INTEGRÁLHATÓ FÜGGVÉNY ASZIMMETRIKUS KISÉRLETI SZINKÉPSÁVOK ALAKJÁNAK LEIRÁSÁRA

Írta: Vizesy Mária és Kozmann György

### Összefoglalás

Kísérleti szinképsávok alakjának leírására csak közelítő függvények állnak rendelkezésre. Aszimmetrikus sávok esetén mind az UV és látható területen alkalmazott Gauss, mind az infravörös tartományban használt Lorentz-függvény a valótól nagymértékben elérő sávalakot szolgáltat. Szerzők egy új empirikus függvényt javasolnak, amellyel nemcsak a teljes szinképet, de magukat a sávokat is komponensekre bontják. A teljes aszimmetrikus sávterületet a sávkomponensek direkt integrálással nyerhető területeinek szummája adja meg.

Elektromágneses sugárzással kölcsönhatásba lépő molekulák különböző elektron-, rezgési- és rotációs átmeneteihez tartozó kísérleti szinképsávok alakját számos tényező befolyásolja /természetes vonalszélesség, Doppler effektus, környezethatás, apparatív tényezők/. A kísérleti sávalakot - a mért intenzitásértékek frekvenciától függő lefutását - még nem sikerült egyszerű, zárt matematikai formában megadni. Az eddig javasolt empirikus függvények közül UV és látható területen a Gauss, az infravörös tartományban a Lorentz függvény nyert szélesebbkörű alkalmazást.

Az UV és látható területen jelentkező abszorpciós /illetve emissziós/ szinképsávokat, mint ismeretes, aránylag egyszerű kvantumkémiail mód-szerekkel /pl. LCAO-MO/ elméletileg is kiszámítható elektron energiakülönbségekhez rendelhetjük hozzá. A számított és mért energiaértékek eltérése alapján általában mód nyílik a számítás alapjául szolgáló szekuláris determináns Coulomb-, illetve átfedési integráljainak megfelelő módosítására, azaz a szemempirikus tárgyalásmód során alkalmazott paraméterek értékének korrigálására.

Minthogy a számított energiaértékek az egyes sávok integrált intenzitásával hozhatók korrelációba, a sávmaximumok kizárólagos figyelembevételével komoly hibaforrás lehet. A vonatkozó irodalomban mégis gyakran találkozunk, kényszermegoldásként, az utóbbi eljárással. A kísérletileg nyerhető elektronszinkép különböző szélességű és esetleg nagyságrendekkel eltérő intenzitású összetevő sávjai ugyanis többnyire úgy kombinálódnak, hogy a mért szinképben aszimmetrikus sávok, illetve jól definiált maximumok helyett inflexiók jelentkeznek, lehetetlenné téve így a klasszikus módon végzett görbeanalízist.

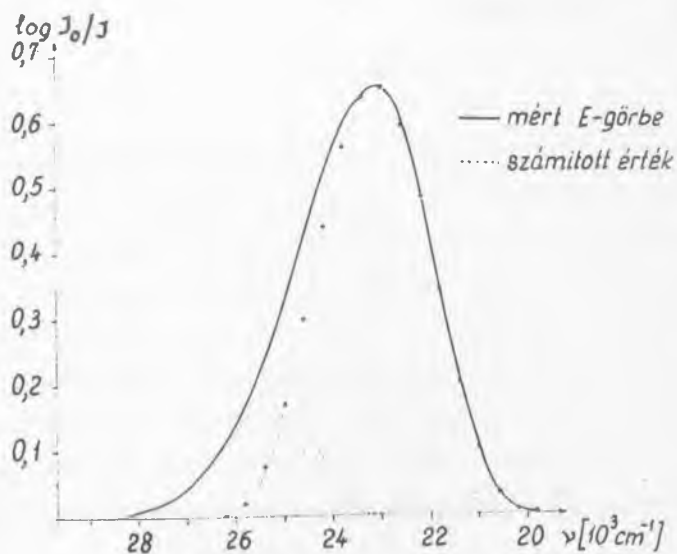
Infravörös rezgési szinképek esetén a probléma más jellegű. A sávok átfedése többnyire kismértékű, így komponens sávokra való felbontásra nincs szükség. A sávok nagy száma, kis alapterülete, s a modern kísérleti módszerek újabb követelményei szükségessé teszik viszont a direkt integrálás megvalósítását, következésképpen egy a sávalakot jól visszaadó empirikus függvény alkalmazását. - Néhány esetben aránylag jó közelítést értek el a Lorentz-függvény segítségével, s így megkísérelték, hogy segédfüggvények alkalmazásával általánosabb érvényűvé tegyék. Ramsay [1] a megfelelő háromszög-résfüggvénnyel kombinálva az eredetit, olyan "ideális" Lorentz-függvényt kapott, amely sok esetben jól leírta a kísérleti sávok alakját. Aszimmetrikus sávok esetén azonban módszere gyakorlatilag használhatatlannak bizonyult /hibája sok esetben a 20%-ot is elérte/. Tabana és Sándorfy [2] szellemes továbbfejlesztése - akik több paraméter alkalmazásával külön-külön közelítik meg az egyes sávsegmentumokat - aszimmetrikus sávok esetén is elfogadhatóvá tette ugyan a Ramsay-módszert, de a gyakorlati alkalmazás így meglehetősen komplikálttá vált. - Háromszög-résfüggvény helyett egyébként a Gauss-függvény is kombinálható a Lorentz-függvénnyel, de ez Kyle és Green [3] tapasztalatainak megfelelően lényegesen nem befolyásolja a pontosságot.

Az elmondottak alapján nyilvánvaló, hogy: 1/ a Lorentz - függvény önmagában nem alkalmas a mérések során jelentkező egyedi sávok leírására, tehát érdemes egy új empirikus, a sávalakhoz jobban idomuló függvényt keresni, amely más függvénnyel való kombinálás nélkül alkalmazható; 2/ aszimmetrikus sávokat érdemes lenne az eddig csak UV területen alkalmazott görbeanalitikai módszerrel több komponensre bontani, s az összetevő sávok alakját leíró empirikus függvényt keresni.

Munkánk során először a relative nagyobb területű elektronabszorpció sávok alakját tettük vizsgálat tárgyává. Modellként a para-nitrozódi-

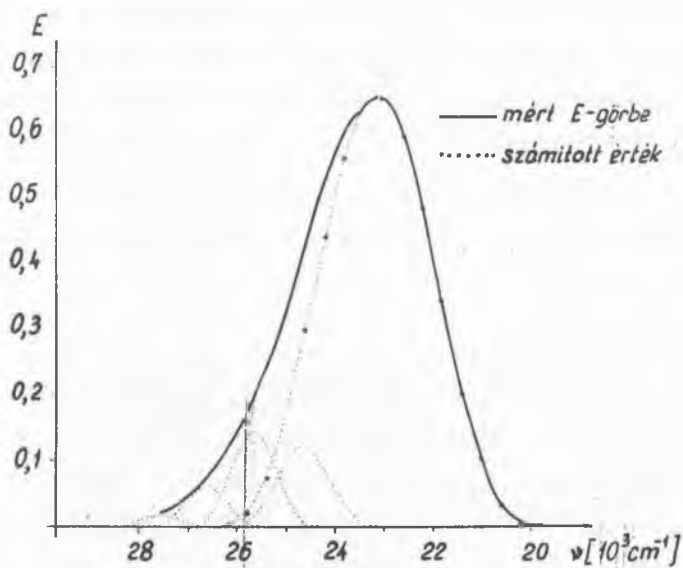
metilanilin  $25\,000\text{ cm}^{-1}$  körüli,  $n \rightarrow \pi^*$  átmenethez tartozó sávját választottuk, amely megfelelően elkülönül a szinkép többi részletétől, s bár aszimmetrikus, de hosszuhullámu oldalán biztosan nincs lehetőség más sávrendszerek zavaró hatására. A különböző, alkalmasnak vélt függvényeket tehát ehhez a félsávhoz illesztettük hozzá. A számított és mért értékek összehasonlítását Unicam SP.700 spektrofotométerrel készített direkt regisztrátumon végeztük, ahol a hullámszámfüggésben mért extinkció ( $E = \log I_0/I$ ) értékek leolvasási /következésképpen az illesztések/ pontossága legfeljebb  $\pm 0,002$  abszolút hibával járhat.

Azt találtuk, hogy ha  $E_0$  extinkció maximumot  $y = \cos^3(x\pi)$  függvényvel szorozzuk, ahol  $|x| = 0, 0,5$  radián, s a radiánléptéket egy megfelelő konstanssal beszorozzuk, a kapott görbe egyes pontjai az előbb említett hibán belül rajta fekszenek a kísérleti görbén /1. ábra/. A függvényértékek egyébként gyakorlatilag csak  $E < E_0/2$  esetén térnek el a Gauss függvény megfelelő értékeitől, tehát éppen azon a területen és éppen olyan irányban /kisebb, végső fokon zérussá váló értékek/, ahol a Gauss függvényvel való számolás a sávátfedések esetén a legnagyobb hibát szokta okozni.



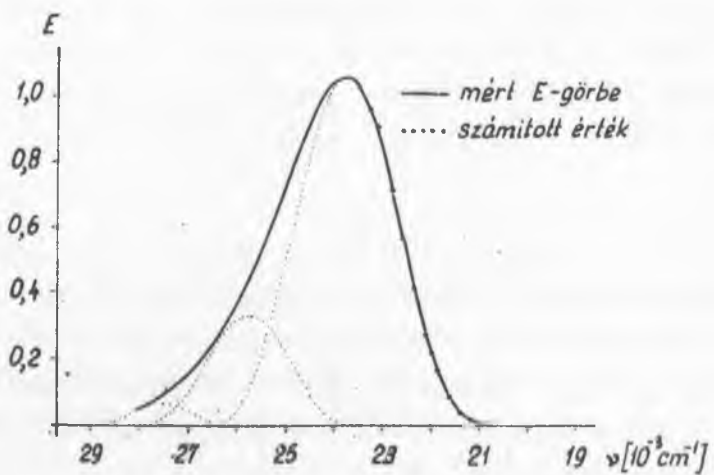
1. ábra

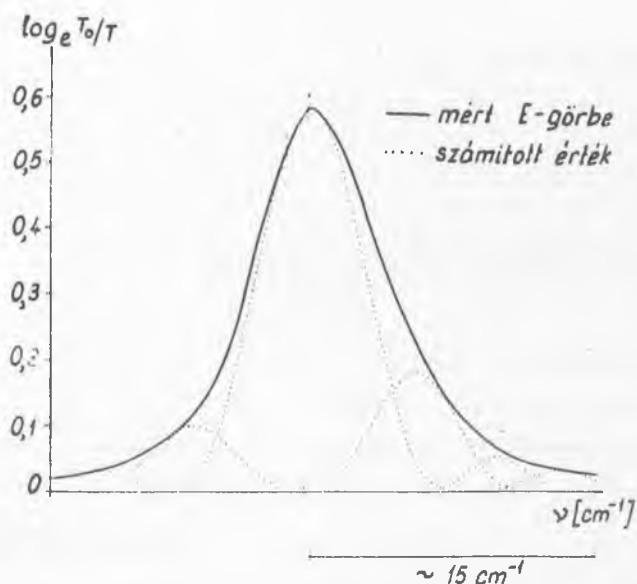
sáv alacsonyabb energiájú oldalán /1. ábra/. A másik oldalt teljesen szimmetrikusnak feltételezve, s a megfelelő számított értékeket levonva a kísérletekből, egy maradékgörbét kaptunk. A mindenkor maximumnak megfelelő  $E_0 \cdot y$  függvény alkalmazásával ez egyértelműen egy négy kisintenzitású komponensből álló sávrendszerre volt bontható /2. ábra/. Ugyanezt a teljes görbeanalizist végrehajtva a kloroformos oldatban kapott sávon, szintén egyértelmű, de más összetételt mutató sávrendszerhez jutottunk /3. ábra/.



2. ábra

3. ábra





4. ábra

A javasolt függvény infra-vörös szinképsávok alakjának leírására is alkalmasnak látszik. Utolsó ábránkban a Cabana és Sándorfy [2] által példaként tárgyalt aszimmetrikus sáv analízisét mutatjuk be /4. ábra/.

Görbe-, illetve sávanalízisek elvégzéséhez egyébként célszerű egy  $y$  szorzófüggvénytáblázat elkészítése  $x = 0$  és  $0,5$  radián között /pl.  $0,02$  radiánonként/. Az  $y$  értéksorozatot végigszorozzuk a leolvasható, vagy feltételezett  $E_0$  maximális extinkció értékkel. Tiszta

sáv esetén rendszerint rögtön konstans különbségek észlelhetők az egyes  $y$  értékekkel azonos  $E$  értékek megfelelő hullámszámai között. Átfedések esetén viszont célszerű addig próbálkozni újabb, korrigált extinkció-maximum értékekkel, míg az  $E_0/2$  alatti értékek ordinátái azonos különbséget nem adnak. /Gyakorlatban ez elegendőnek szokott bizonyulni a komponensek különválasztásához./ Így megkapjuk a radián/hullámszám léptékarányt, s egyuttal  $2\Delta$  teljes sáv szélesség értékét. - Természetesen helyesnek csak az az analízis fogadható el, ahol a kapott sávok egyedi extinkcióinak adott hullámszámnál vett összege egyezik a mérési adattal.

Összefoglalva tehát megállapíthatjuk, hogy az extinkcióértékek ( $E$ ) hullámszámtól ( $x$ ) függő lefutása igen jól megközelíthető az alábbi általános alakú zárt analitikai kifejezéssel:

$$E(x) = \begin{cases} E_0 \cos^n \left[ \frac{\pi}{2\Delta} (x - x_0) \right] & \text{ha } x_0 - \Delta \leq x \leq x_0 + \Delta \\ 0 & \text{különben} \end{cases}$$

ahol  $E_0$  és  $x_0$  a maximális extinkciót, illetve annak hullámszámát jelenti,  $2\Delta$  a teljes sáv szélességet, és  $n=3$ .

Annak eldöntéséhez, hogy a sávfelbontáskor kapott komponensek összhangba hozhatók-e elméletileg várható finomszerkezetekkel, természe-

tesen még további vizsgálatok szükségesek.

I r o d a l o m

- [1] Ramsay, D.A.: J. Am.Chem. Soc., 74, 72 /1952/
- [2] Cabana, A., Sandorfy, C.: Spectrochim. Acta, 16, 335 /1960/
- [3] Kyle, T.G., Green, J.O.: J. Opt. Soc. Am., 55, 895 /1965/

Érkezett: 1965. nov. 15.

KFKI Közl. 14.évf. 2. szám, 1966.



## NITROGÉNEN KÖTÖTT METILCSOPORT HIPERKONJUGÁCIÓJA

Irta: Hegyháti Magdolna

### Összefoglalás

Alkil-fenil-pikril-hidrazil szabad gyökök elektronspin rezonancia /ESR/ spektrumainak kvantumkémiai értelmezését közelítettük meg egy szabad pi-elektront hordozó nitrogénen kötött metilcsoport hiperkonjugációs modell számolásával. A számolások eredményeként a metilprotonokra kapott mintegy 12%-os spinsűrűségből arra a következtetésre jutottunk, hogy az alkil-fenil-pikril-hidrazil szabad gyökök teljes spektruma a hiperkonjugáció molekulapálya módszeres leírásával értelmezhető.

### Bevezetés

A difenil-pikril-hidrazil /DPPH/ ESR spektruma közismert [9]. Az egyik fenil csoportot alkil - metil illetve etil - csoporttal, majd mindkét fenil csoportot alkil - etil - csoporttal helyettesítve, az a kísérleti eredmény adódott [7], hogy :

- a/ az ESR spektrumok teljes hossza megnőtt;
- b/ a spektrumban jelentkező vonalak száma az alkilprotonok számával arányos növekedést mutatott és
- c/ a vonalak intenzitás eloszlása is megváltozott.

Kimutatták [12], hogy aromás szabad gyökök esetén a spektrumok teljes hossza a csatoló protonok számától független. Másrészt az is ismeretes [8], hogy az alifás szabad gyökökben fellépő izotróp hiperfinom kölcsönhatások intenzitása az aromás szabad gyököktől eltérően erősen függ az alifás láncban levő protonok számától és a spektrum teljes hossza egyenesen arányos az alkilprotonok számával.

Fenti kísérleti tények és elméleti értelmezésük nyomán kézenfekvő, hogy az alkil-fenil-pikril-hidrazil szabad gyökök ESR spektrumainak kvantumkémiai értelmezésénél abból induljunk ki, hogy az alkillánc

protonjai résztvesznek a konjugált pi-elektron rendszerben.

Ismeretes [3], hogy a metilprotonokból kapott felhasadás nagyságrendileg felülmúlja az aromás gyűrűben a páratlan elektron csomósíkjában elhelyezkedő protonok csatolási mechanizmusának értelmezésére alkalmas spin polarizációs effektussal [11] analóg számolásból kapható értéket. Csakis akkor adódik a kísérleti eredményekkel megegyező spinsűrűség, amikor hiperkonjugációval értelmezzük a jelenséget [1], [2].

A hiperkonjugáció jelensége régóta ismert [13]. Az ESR vizsgálatok vizuálisan is megmutatták létezését. Jelenleg a metilprotonokra kapott relative nagy csatolási állandók /20-30 gauss/ értelmezését nehéz lenne még csak elképzelni is anélkül a feltevés nélkül, hogy a páratlan elektron az alkilláncon is ténylegesen delokalizálódik.

Elméleti megfontolások alapján kimutatható, hogy - meglehetősen jó közelítéssel - a metilcsoport hiperkonjugációjának leírásakor a csoportpályákhoz rendelt Coulomb és rezonancia integrálok függetlenek a molekula konformációjától [6].

Fentiek nyomán tehát a következő feltevésekkel fogtunk hozzá a számoláshoz:

- a/ a metilcsoport résztvesz a delokalizált pi-elektron rendszerben;
- b/ a részvétel a hiperkonjugációval értelmezhető;
- c/ a hiperkonjugációt hidrogén csoportpályákkal írjuk le;
- d/ az alkil-fenil-pikril-hidrazil gyököknél a konjugált rendszerben kapcsolt nitrogénen, tehát heteroatomon kötött metilcsoport vesz részt a hiperkonjugációban és
- e/ mivel a jelenség maga kvalitatíve független a gyököktől, első lépésként leválasztjuk a hiperkonjugáló rendszert és modellszámolást végzünk az egy pi-elektront tartalmazó nitrogénen kötött metilcsoporttal.

A teljes spektrumokra vonatkozó - elektronikus számológépet igénylő - számolásaink folyamatban vannak.

#### A metillánc csoportpályás leírása

Szabad vagy pedig konjugált pi-elektron jelenléte nélkül a metilcsoport MO-LCAO /Molecular Orbital- Linear Combination of Atomic Orbit-

als/ leírásánál a metilszén  $sp^3$  hibridpályái és a hidrogén atomok 1s atomi pályái között két-centrumos kötéseket veszünk fel.

Kötésben részt nem vevő p-elektront tartalmazó atomhoz vagy konjugált pi-elektron rendszerhez csatlakozó metillánc esetében az előzővel ekvivalens leírás a következő [4] :

a hidrogének 1s atomi pályáinak lineárkombinációjával kapott csoportpályák és a most  $sp^1$  hibrid állapotban levő metilszén között többcentrumos kötések jönnek létre /I. táblázat/.

hidrogén csoport pályák	kötés-típus	metilszén atomi pályák
$\psi_1 = \frac{\phi_1 + \phi_2 + \phi_3}{\sqrt{3 + 6 \cdot S_{HH}}}$	$\sigma$	$sp^1$
$\psi_2 = \frac{2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3}{\sqrt{6 - 6 \cdot S_{HH}}}$	$\pi$	$p_2$
$\psi_3 = \frac{\phi_2 - \phi_3}{\sqrt{2 - 2 \cdot S_{HH}}}$	$\pi$	$p_3$

I. táblázat: A metilprotonok csoportpályái,

ahol  $\phi_i$  = a hidrogén 1s atomi pályái,

$$S_{HH} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle, \quad i \neq j$$

Az  $-\dot{N}-CH_3$  modell MO-LCAO számolása

Az  $-\dot{N}-CH_3$ -edik energiaszintjéhez tartozó hullámfüggvényt atomi pályák lineárkombinációja alakjában vesszük fel:

$$\psi_i = \sum_j c_j \varphi_j \quad (i, j = 1, 2, 3)$$

ahol  $\varphi_1$  = a nitrogén  $2p_z$  atomi pályája,

$\varphi_2$  = a metilszén  $2p_z$  atomi pályája,

$\varphi_3$  = a metilprotonok pi-csoportpályája.

Fentiekből nyilvánvaló, hogy a  $\sigma$  -törzset leválasztottuk, és csak a  $\pi$  -tipusu kötésrendszert számoljuk [10]. A nitrogén  $2s^2$  elektronpárját a nagy promóciós energia miatt - ami a szén  $2s^2$  elektronjaira vonatkozó értéknek körülbelül a kétszerese, emellett a nitrogénnek teljesen más kötésépítő tulajdonságai vannak, mint a tetraédesen hibridizálható szénnek - a  $\sigma$  -törzshöz csatoltuk [14]. Ezek után feladtunk a következő szekuláris determináns megoldására redukálódik:

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0; \quad (i, j = 1, 2, 3)$$

A szekuláris determináns megoldásánál a következő feltevéseket alkalmaztuk [5]:

- a/ átfedést csak a szomszédos atomok között számolunk;
- b/ az átfedési integrálokat arányosnak vesszük a megfelelő rezonancia integrálokkal:  $H_{ij} = \gamma_{ij} = \frac{S_{ij}}{S_0} \gamma_0 = \rho_{ij} \gamma_0 = \rho_{ij} (\beta + \alpha S_0)$ ;
- c/ a fenti mátrixelemeket a benzol szekuláris egyenletéből kapott  $\alpha$  /Coulomb/,  $\beta$  /rezonancia/ és  $S_0$  /átfedési/ integrálokkal fejezzük ki és végül
- d/ a  $\psi_i$  hullámfüggvények normáltak:  $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1$ .

A megoldandó szekuláris determináns alakja a fenti feltevésekkel a következő:

$$\begin{vmatrix} \alpha + \epsilon_1 - E & \rho_{12} [\beta + S_0(\alpha - E)] & 0 \\ \rho_{12} [\beta + S_0(\alpha - E)] & \alpha + \epsilon_2 - E & \rho_{23} [\beta + S_0(\alpha - E)] \\ 0 & \rho_{23} [\beta + S_0(\alpha - E)] & \alpha + \epsilon_3 - E \end{vmatrix} = 0,$$

ahol

$$S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \rho_{ij} \cdot S_0, \quad i \neq j, \quad i, j = 1, 2, 3$$

$$H_{ij} = \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle = \rho_{ij} (\beta + \alpha S_0), \quad i \neq j$$

$$H_{ii} = \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle = \alpha_i = \alpha + \epsilon_i \beta,$$

$\epsilon_i$  paraméterek, lásd [5].

Paraméterrendszerünket a következő megfontolások alapján választottuk ki:

- a/ a metilcsoportra elfogadtuk [2] paraméterrendszerét;
- b/ a nitrogén heteroatom Coulomb integrálját olyan módon vettük fel, hogy arányos legyen az empirikus uton meghatározott elektronegativitással, azaz

$$\alpha_N = \alpha_{\text{benzol}} + \epsilon_1 \cdot \beta_{\text{benzol}} \text{ - ban az}$$

$$\epsilon_1 = \chi_N - \chi_C = 3,0 - 2,5 ,$$

ahol  $\chi_N, \chi_C$  = a nitrogén illetve a szén elektronegativitása.

- c/ a nitrogént tartalmazó rezonancia integrál pedig a nitrogén-szén egyes kötés távolságával arányos [14] :

$$\beta_{\text{C-N}} = k_{\text{C-N}} \cdot \beta = 0,75 \cdot \beta \equiv \frac{S_{\text{C-N}}}{S_0} \cdot \beta .$$

Az  $-\dot{N}-CH_3$  modell MO-LCAO számolásának eredménye

A szekuláris determináns megoldásával a következő molekulapálya rendszert kaptuk:

$$\psi_1 = 0,3638 \cdot e_1 + 0,7207 \cdot e_2 + 0,5902 \cdot e_3 \text{ /bonding/}$$

$$\psi_2 = 0,9419 \cdot e_1 - 0,1262 \cdot e_2 - 0,3112 \cdot e_3 \text{ /anti-bonding/}$$

$$\psi_3 = 0,1835 \cdot e_1 - 0,6997 \cdot e_2 + 0,6905 \cdot e_3 \text{ /non-bonding/}$$

A páratlan elektron az anti-bonding molekulapályán helyezkedik el. A páratlan elektron sűrűsége megegyezik a McConnell és Chesnut által definiált spinsűrűséggel [12], vagyis:

$$q_k \equiv \rho_k, \text{ ahol}$$

$$q_k = \text{páratlan elektron sűrűsége a } k \text{ - adik atomon =}$$

$$= \underline{c_{k2} \cdot y_{k2}} ; (y_{k2} = \sum_j c_{j2} \cdot S_{kj} \text{ a normálásból});$$

$$\begin{aligned}
 \rho_k &= \text{spinsűrűség a } k \text{-adik atomon} = \\
 &= \langle \psi_2 | \Delta_k | \psi_2 \rangle = \\
 &= \sum_{ij} c_{i2} \cdot c_{j2} \langle e_i | \Delta_k | e_j \rangle = \\
 &= c_{k2} \cdot y_{k2} ; \quad (\Delta_k e_j = \delta_{jk} e_j ; \quad \delta_{jk} = \text{Kronecker-delta}).
 \end{aligned}$$

Fentiek alapján tehát megkaptuk a páratlan elektron sűrűségét az egyes atomokon, ami ebben az esetben megegyezik a spinsűrűséggel:

$$\rho_{\text{nitrogén}}^{\text{spin}} = c_{12} \cdot y_{12} = 0,8649$$

$$\rho_{\text{metilprotonok}}^{\text{spin}} = c_{32} \cdot y_{32} = 0,1214$$

### Összefoglalás

Számolásaink eredményeképpen megkaptuk az  $-\dot{N}-CH_3$  "modell" egyes atomjaira jutó spinsűrűséget. A töltéseltolódás mértéke alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy az alkil-fenil-pikril-hidrazil szabad gyökök elektronspin rezonancia spektrumaiban a difenil-pikril-hidrazil szabad gyök spektrumától való eltérések az alkilcsoport hiperkonjugációs effektusával magyarázhatók. A teljes spektrumokra vonatkozó és a hiperkonjugációt figyelembe vevő számolásaink folyamatban vannak.

### I r o d a l o m

- [1] Bersohn, R.: J. Chem. Phys. 24, 1066 /1956/
- [2] Chesnut, D.B.: J. Chem. Phys. 29, 43 /1958/
- [3] Colpa, J.P., De Boer, E.: Mol. Phys. 7, 333 /1964/
- [4] Coulson, C.A.: Quart. Revs. 1, 144 /1947/
- [5] Coulson, C.A., Crawford, V.A.: J.Chem.Soc. 1953, 2052
- [6] Dixon, W.T.: Mol. Phys. 9, 201 /1965/
- [7] Erőné Gécs Mária, Gömbös Ernő és Heidt János: Magyar Kémikus Egyesület Konferenciája; Sopron 1965.
- [8] Gordy, Ard és Shields: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 41, 983 /1955/

- [9] Gutowsky, H.S. et. al.: J. Chem. Phys. 30, 860 /1959/
- [10] Hückel, E.: Zeits.f. Phys. 70, 204 /1931/
- [11] McConnel, H.M.: J. Chem. Phys. 24, 764 /1956/
- [12] McConnel, H.M., Chesnut, D.B.: J.Chem. Phys. 27, 984 /1957/
- [13] Mulliken, R.S.: J. Chem. Phys. 7, 339 /1939/
- [14] Streitwieser, A.: "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists"  
/1961/

Erkezett: 1966. febr. 23.  
KFKI Közl. 14.évf. 2.szám, 1966.





## JG 01/59 TÍPUSU $^{132}\text{I}$ -GENERÁTOR VIZSGÁLATA

Írta: Fehér István és Nagy G. Ágnes

### Összefoglalás

Desztillált vízzel vagy izotóniás konyhasó oldattal eluált jód-generátor /JG 01/59 tip./ a leírás szerinti  $\text{I}^-$ -ion kémiai forma mellett, generátoronként különböző mennyiségű,  $\text{IO}_3^-$ -ot termel. A különböző időpontokba vett eluátumok  $\text{IO}_3^-$ -tartalma a megfigyelt tíz nap alatt közelítőleg duplájára növekedett. Az eluált  $^{132}\text{I}$  oldat 5 mg/ml ascorbinsavval könnyen  $\text{I}^-$ -á alakítható. Kísérleteink tanúsága szerint a  $\text{I}^-/\text{IO}_3^-$  viszonyt nem az oldatban, hanem feltételezhetően az ioncserélő gyantában lejátszódó folyamatok szabják meg.

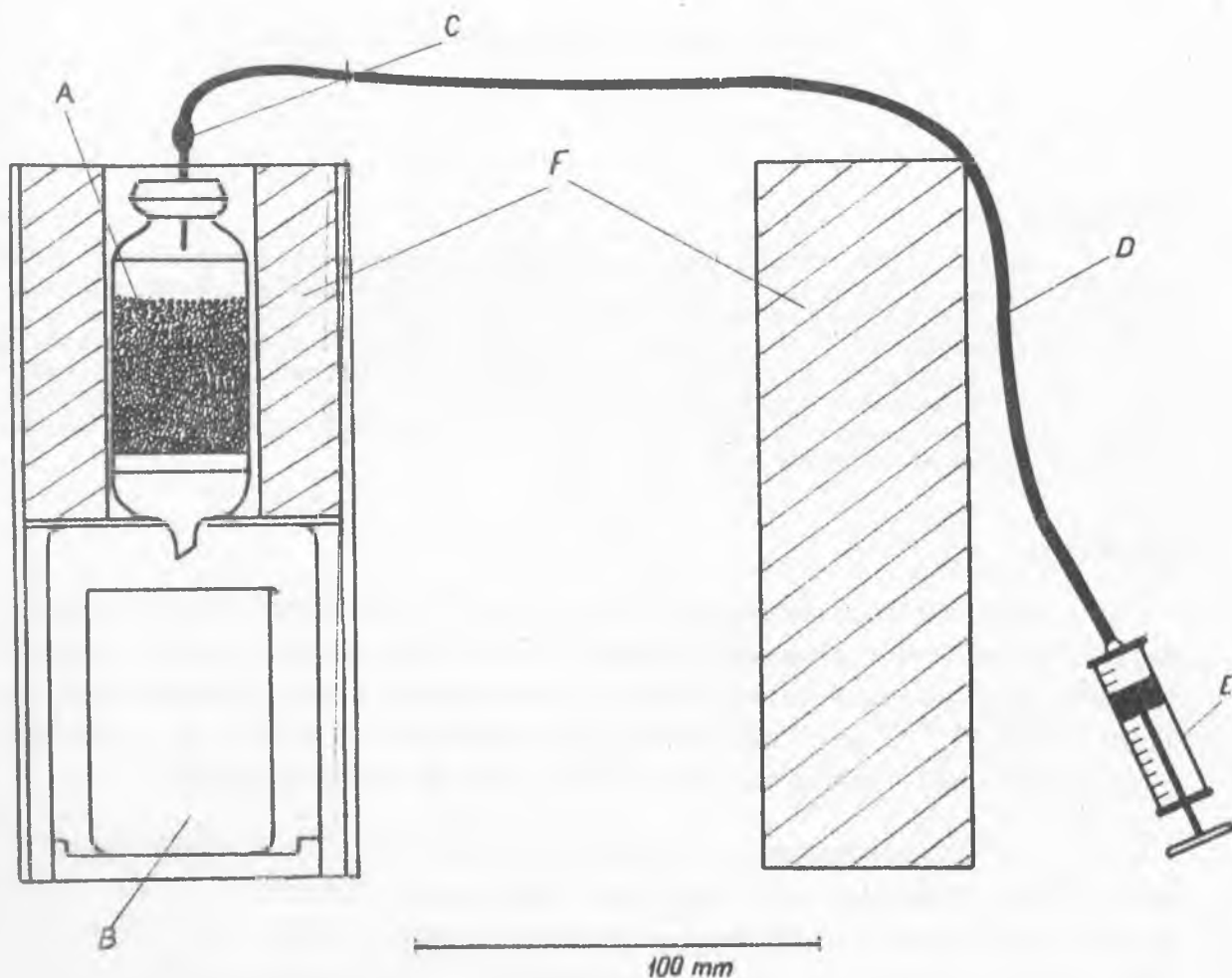
### Bevezetés

A rövid felezési idejű /2, 4 óra/  $^{132}\text{I}$  izotópot elterjedten alkalmazzák az orvosi diagnosztikában, ahol előnyt jelent a rövid felezési idő adta kis sugárterhelés. Kémiai kutatásoknál kettős nyomjelzést tudunk a  $^{132}\text{I}$  -  $^{131}\text{I}$  pár segítségével megvalósítani, mivel  $\gamma$  - spektrometriailag a két izotóp egymás mellett könnyen meghatározható.

A  $^{132}\text{I}$  hordozómentes izotóp a hasadási termékek közül elkülönített  $^{132}\text{Te}$  /felezési idő: 3,24 nap/ anyaelemből nyerhető. A Te-t többnyire elemi formában, valamilyen adszorbtívumra, például egy kationcserélő gyantára viszik fel és az oszlopról a  $^{132}\text{I}$  leányelem időről-időre eluálható, ezért szokás ezt a kolonnát  $^{132}\text{I}$  generátornak nevezni.

A fent említett vizsgálat típusok egy részénél ismernünk kell a hordozómentes  $^{132}\text{I}$ -izotóp vegyérték állapotát. A  $^{132}\text{Te}$  radioaktív bomlásakor képződő "forró atomnak" a generátor gyantájával és a vizes közeggel történő kölcsönhatásakor energetikailag lehetősége van különböző vegyértékállapotba kerülni. A közegtől függően a képződött primer termékek kémiai reakcióba léphetnek, sőt mint arra több szerző [1, 2] rámutatott az oldatban sugárhatás révén a jód különböző redox folyamatai is megfigyelhetők.

Tervezett fizikai-kémiai és biológiai kísérleteinkhez JG 01/59 típusu<sup>x/</sup>  $^{132}\text{I}$  generátort szereztünk be. Kísérleteinkhez tiszta jódid formájú hordozómentes  $^{132}\text{I}$ -oldatra volt szükségünk, ezért megvizsgáltuk, hogy a különböző  $^{132}\text{I}$  generátorok a leírásnak megfelelően valóban jódid oldatot szolgáltatnak-e. Jelen munkánkban három jódigenerátorral szerzett tapasztalatunkat ismertetjük.



1. ábra

A - jódigenerátor, B - eluátum felfogó pohár, C - injekciós tű,  
D - PVC cső, E - fecskendő, F - ólom árnyékoló

<sup>x/</sup>/gyártja: Zentralinstitut für Kernphysik, Rossendorf, DDR/

## Kísérleti módszer

### a/ JG 01/59 generátor jellemzése és a $^{132}\text{I}$ eluciója

Az ioncserélő oszlop hengeres üveg edény, melyben zsugorúveg lemez tartja a kationcserélő gyantán elemi formában jelenlévő radioaktív tellurt. Az edény alul gumisapkával zárható kapillárisban végződik, míg a tetején penicillin zár van. A generátort izotóniás konyhasó-oldattal feltöltve szállítják és DAB 6 szabvány szerint sterilizálják. A leírás és a szállítólevél szerint [3] desztillált vízzel, vagy semleges konyhasó oldattal eluálva az oszlopot, az ott mellékelt nomogram szerint számítható fajlagos aktivitású jódid formájú steril  $^{132}\text{I}$  oldatot kapunk.

Az eluáló oldatot injekciós tűvel juttattuk az oszlopra, /1. ábra/ vigyázva arra, hogy az oldat mindig ellepje a gyantát. Eluáló oldatként izotóniás konyhasó oldatot, desztillált vizet, egyes esetekben 0,1 n.  $\text{NH}_4\text{OH}$  és  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1:1 elegyet, 0,1 n.  $\text{HCl}$ -t és 5 mg/ml ascorbinsav oldatot használtunk. Az elució sebessége 15 ml/3-15 perc között volt.

### b/ Elektroforizálás

A hordozómentes jód vegyérték állapotát, valamint a különböző vegyértékű ionok relatív koncentrációját, papirelektroforizálással határoztuk meg. A módszert a szerzők egyike [4] korábbi munkájában már sikerrel alkalmazta  $^{131}\text{I}$  oldat belső és külső radiolitikus oxidációs folyamatának tanulmányozására. Az elektroforizálást az alábbi paraméterek betartásával végeztük:

Papír:	Whatman 1	Feszültség:	1200 V
Közeg:	0,01 n. NaCl	Időtartam:	20 perc
Hőmérséklet:	20 °C		

### Radiometriás ellenőrzés

Az eluátumot  $4\pi\gamma$  -ionizációs kamrával és szcintillációs gamma spektrométerrel megvizsgáltuk. Azt találtuk, hogy a szállítólevélben feltüntetett 10 mc  $^{132}\text{I}$  az előírt módon /  $\pm 20\%$ -on belül / kinyerhető és az oldat  $^{131}\text{I}$  tartalma  $< 0,1\%$ , tehát radiokémiai szempontból tiszta.

### Eredmények

Az első generátort készítése utáni 12. napon vizsgáltuk meg,

a 3. - 12. nap között az oszlopot desztillált vízzel többször eluáltuk és az eluátumot különböző kísérleteinknél felhasználtuk. Azt tapasztaltuk, hogy a 12. napi desztillált vizes eluátum 55-60 %  $I^-$  mellett  $\sim 35\%$   $IO_3^-$ -iont is tartalmaz. Többszöri, 2 óránként végzett elució után a két ion relatív koncentrációjában nem észleltünk lényeges / a hibahatárt meghaladó / eltolódást.

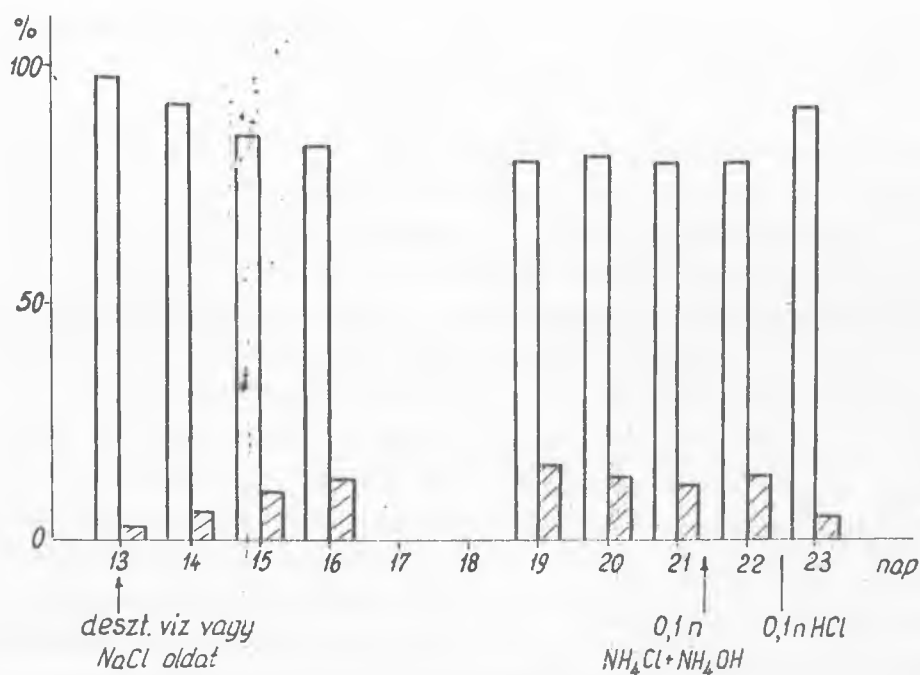
A második generátort - melyet  $Cl^-$  ion mentesre mostunk - készítése után eltelt 13. naptól kezdve vizsgáltuk. Az eluátumok ennél a generátornál kevés  $IO_3^-$ -ot tartalmaztak. A  $IO_3^-$  koncentrációja 50 ml - es 0,1 n.  $NH_4Cl-NH_4OH$ -es eluálás után kis mértékben megnőtt / az eluátum pH-ja 8,5-9,5 volt/. Desztillált vizes öblítés után 50 ml 0,1 n.  $HCl$ -el eluálva a  $IO_3^-$  koncentráció csökkent, elemi jódot, vagy más vegyértékű jód iont az elektroforizálás nem mutatott ki. Nem észleltünk különbséget a desztillált vízzel, vagy izotóniás konyhasó oldattal nyert eluátumok  $I^-/IO_3^-$  viszonya között. Az eluátumok összetétele állás közben  $\sim 6$  óra alatt/ nem változott meg. Eredményeink a 2/a. hisztogrammon láthatók.

A harmadik generátort készítése után következő naptól kezdve ellenőriztük. Már az első napon is magas /27 %/  $IO_3^-$ -ion koncentrációt észleltünk, mely lassan növekedett a generátor öregedésével. 5 mg/ml ascorbinsav oldattal kezelve a  $IO_3^-$  tartalom eltűnt, s csak többszöri mosás után kezdett ismét megjelenni. Eredményeinket a 2/b. hisztogramm mutatja.

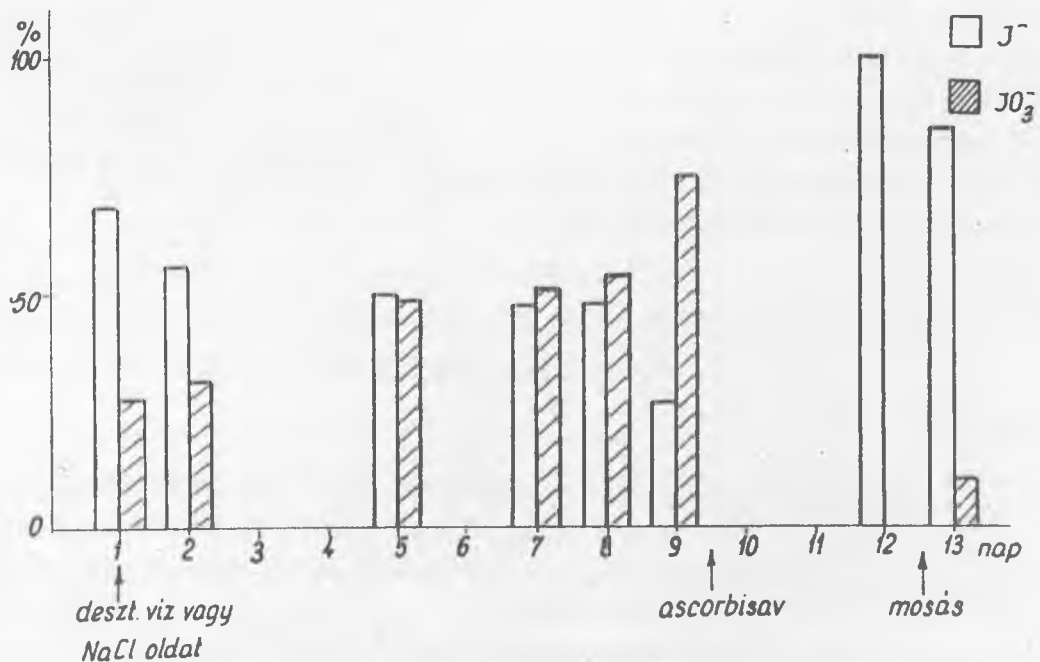
Nagy  $IO_3^-$  tartalmu hordozómentes  $^{132}I$  oldathoz annyi szilárd ascorbinsavat adtunk, hogy az ascorbinsav koncentráció 0,1-5 mg/ml közötti legyen, majd különböző időpontokban elektroforizáltuk az így nyert oldatokat. A  $IO_3^-$  ion  $I^-$  ionná történő redukciója 0,1 mg/ml koncentrációnál igen lassan, de 5 mg/ml-nél már néhány perc alatt lezajlott.

### Értékelés

Megfigyeléseinket röviden összefoglalva: minden jód -generátor közös jellemvonása, hogy az eluátum a  $I^-$  ion mellett  $IO_3^-$  iont is tartalmaz, s a  $IO_3^-$  tartalom a használat, illetve az oszlop öregedésével nő. Az eluáló oldatok pH-ja kis mértékben befolyásolja  $I^-/IO_3^-$  viszonyt. Neutrális konyhasó oldat nem befolyásolja a koncentrációk hányadosát. Az eluátumok összetétele állás közben nem változik. A három generátornál azonos kezelés mellett igen különböző volt a  $I^-/IO_3^-$  viszony. Redukáló-



2/a. ábra



2/b. ábra

Jódgenerátor eluátumok I<sup>-</sup> és IO<sub>3</sub><sup>-</sup> tartalmának változása különböző kezelések hatására, a készitéstől eltelt idő függvényében

szer hatására időlegesen eltűnik a  $\text{IO}_3^-$  ion az eluátumból, azonban az oszlop alapos kimosása után ismét megjelenik.

A kísérletek alapján állíthatjuk, hogy a vizes eluáló oldat neutrális sótartalma, illetve pH-jakevessé befolyásolja a  $\text{I}^-/\text{IO}_3^-$  arányt, ezért feltételezhető, hogy elsődlegesen nem a közeg összetételétől függ a két forma aránya. Az oldatban létrejövő radiooxidációra vonatkozó elgondolást is elvethetjük, mivel a  $\text{IO}_3^-$  koncentráció "öreg" generátornál is megmarad, sőt nő, holott ilyenkor a radioizotóp zöme már elbomlott /felezési idő 3,24 nap/. Feltételezésünk szerint a  $\text{I}^-/\text{IO}_3^-$  ionarány az ioncserélő gyanta szerkezetével lehet összefüggésben, melybe a jódgenerátor gyártása során ellenőrizhetetlen koncentrációjú redukтив, illetve oxidativ csoportok kerülhetnek, melyek "száma", vagy "hatékonysága" idővel radiooxidáció, vagy szerkezet változás miatt lassan megváltozik. E feltevést alátámasztja azon megfigyelésünk, hogy a közel azonos fajlagos aktivitású jódgenerátorokból azonos kezeléssel különböző  $\text{I}^-/\text{IO}_3^-$  arányu eluátumokat nyertünk.

Vizsgálataink a JG 01/59 típusu jódgenerátoroknál észlelt változó arányu  $\text{I}^-/\text{IO}_3^-$  ion termelés okára nem adnak kielégítő magyarázatot, azok csak az előbbi hipotézis felállításához elegendők. Munkánk célja csupán az volt, hogy a tervezett kísérleteink előtt meggyőződjünk a hordozómentes  $^{132}\text{I}$ -oldatunk kémiai összetételéről, illetve, hogy azt  $\text{I}^-$ -dá alakítsuk. Eredményül viszont rámutatunk arra, hogy a hordozómentes redox-rendszerek heterogén "forró atom"reakciónak mechanizmusa általábankevessé ismert, ezért hasonló esetekben célszerű a kémiai forma ellenőrzése.

#### I r o d a l o m

- [1] Doctor, V.M., Trunnel, I.B.: Endocrinology, 64, 455 /1959/
- [2] Eiland, H.M., Kahn, M.: I.Phys. Chem. 65, 1317 /1961/
- [3] Jodgenerator. Zentralinstitut für Kernphysik, Rossendorf, Isotopenproduktion
- [4] Nagy G. Ágnes: KFKI Közlemények 14, 113 /1966/

Érkezett: 1965. okt. 7.

KFKI Közl. 14.évf. 2.szám, 1966.

# PAPIR-ELEKTROFORÉZIS ALKALMAZÁSA NYOMJELZŐKÉNT HASZNÁLT RADIOAKTIV JÓD-IZOTÓPOK ANALIZISÉRE

Irta: Nagy G. Ágnes

## Összefoglalás

Hordozómentes jód-preparátumok vegyértékállapotának vizsgálatára papir-elektroforézises módszert dolgoztunk ki. Részletesen ismertetjük a kidolgozott módszert és az ultramikro-koncentrációju jód ionfajták azonosítását.

A radiokémia egyik mindjobbban előtérbe kerülő problémája az, hogy valamely hordozómentes, tehát ultramikro mennyiségű radioizotóp milyen kémiai formában létezik, vagy milyen az egymás mellett létező, különböző kémiai formáinak aránya. Egyik példája ennek az esetnek az, amikor a radioaktív izotóp különböző oxidációs állapotú ionjait kell egymás mellett meghatározni. E feladat megoldásánál általában úgy járnak el, hogy a feltételezett vegyületet, ill. ionfajtákat makro-mennyiségben hozzáadják a vizsgálandó oldathoz és az ezután szeparált vegyület aktivitásából következtetnek az oldat eredeti összetételére. Ez az út azonban nem mindig járható, mert a hordozók hozzáadása megváltoztathatja az eredeti egyensúlyi viszonyokat és így hamis eredményt kapunk.

A jód különböző izotópjainak, mint a  $^{131}\text{I}$ ,  $^{132}\text{I}$ ,  $^{125}\text{I}$ -nak hordozómentes készítményei fontos szerepet játszanak az orvosi diagnosztikában és terápiában csakugy, mint a biológiai, biokémiai és kémiai kutatásokban. E legkülönbözőbb alkalmazásoknál gyakran szükséges nemcsak az aktivitás, fajlagos aktivitás, stb., de az izotóp vegyértékállapotának ismerete is, olyannyira, hogy a gyógyászati célokra alkalmazott preparátumokban a radiojód kémiai formája szigorúan előírt /pl. a pajzsmirigy - diagnosztikában az izotóp 95%-ának jodid formában kell lennie/. A vegyérték állapot meghatározására a hordozómentes jód-készítményeknél sem ajánlatos

hordozót alkalmazni. Tapasztalataink szerint ugyanis az általánosan használt jódd preparátumokban az izotóp ugyanabban az oldatban jodid és jodát formákban is jelen lehet, olyan pH értékeknél is, amelyeknél makro-koncentrációkban e formák egymás mellett nem léteznek. Az ultramikrokoncentrációju komponenseknek ezt a különleges viselkedését az oldat makrokomponenseinek hatása, valamint sugárkémiai jelenségek alapján értelmezhetjük [1, 2]. Ezért látszott szükségesnek, hogy elsősorban az orvosi célra használatos radioaktív jódd-oldatok vizsgálatára alkalmas módszert dolgozzunk ki, kiküszöbölve mind a hordozó hozzáadásából, mind pedig az ultramikrokoncentrációk specifikumából eredő hibalehetőségeket. E feladat megoldására a papir-elektroforetikus módszer bizonyult alkalmasnak.

### Kísérleti berendezés

Vizsgálatainknál nagyfeszültségű papirelektroforizáló berendezést használtunk. Két, hidrofobizált felületű<sup>\*/</sup> üveglap közé 0,01 M. NaCl-oldattal megnedvesített papircsikokat helyeztünk. /Whatman-1, 1,5 cm széles és 40 cm hosszú/. A papircsik középpontjába cseppentettük a vizsgálandó mintát / ~ 0,02 ml-t/. Elektrolitként 0,01 M. NaCl oldatot használtunk. 1200 V kapcsolófeszültségnél [30 V/cm feszültség gradiens] 20 perc alatt a radiojódd  $J_2$ ,  $JO_3^-$  és  $J^-$  formája jól elkülönült. Elektroforézis után a papircsikok aktivitását G.M. csöves automatikus mérőműszerrel regisztráltuk /1. ábra/. A G.M. csőről kimenő jeleket lineáris ratemeter közvetítésével dekádikus impulzus számlálón mértük, ugyanakkor a ratemeter kimenő jelfeszültségét automatikus potenciométerrel /EPP/ regisztráltuk. Az univerzális ólomtorony továbbítóléceiben elhelyezett papircsikot diafragmával ellátott G.M. cső alatt az EPP papirszalagjával szinkronban mozgattuk.

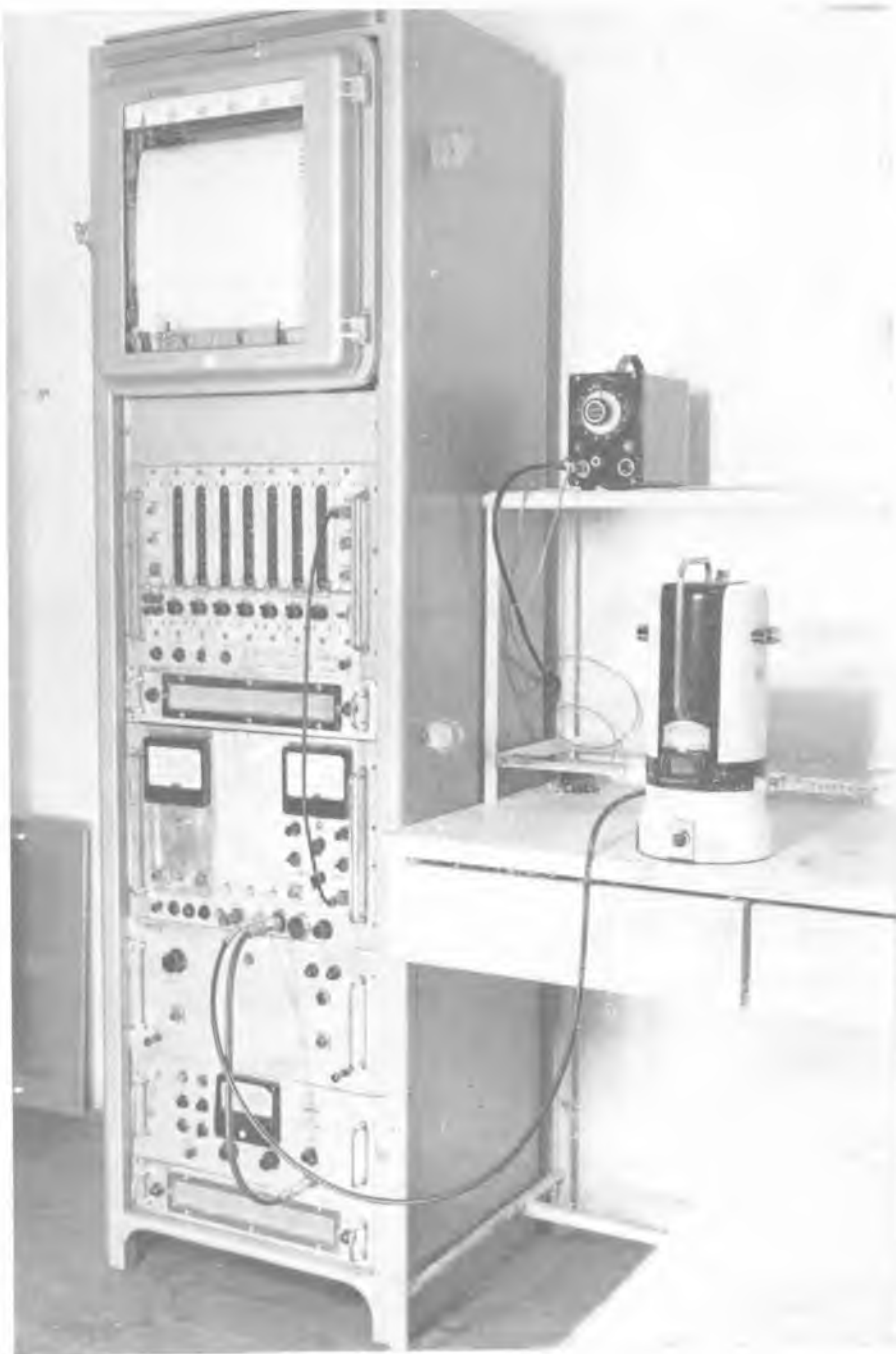
### Kísérleti rész

A bevezetőben vázolt okok miatt próbáltuk elkerülni azt, hogy a vizsgálandó mintához valamilyen hordozót, pl. KJ,  $KJO_3$  stb. adjunk, amit a módszer lehetővé is tesz. Következésképpen a kémiai formák azonosítását részben úgy végeztük, hogy a radioizotópot a vizsgálandó minta aliquot részében átalakítottuk a feltételezett formákká. Az átalakítást a klasszikus kémiából jól ismert reakciókkal végeztük, amit alább részletesen közlünk. Az így kapott mintákat elektroforizáltuk és radiometrikusan meg-

---

<sup>\*/</sup> A hidrofobizálást dimetilklórszilán és metiltriklórszilán éteres oldattal végeztük.



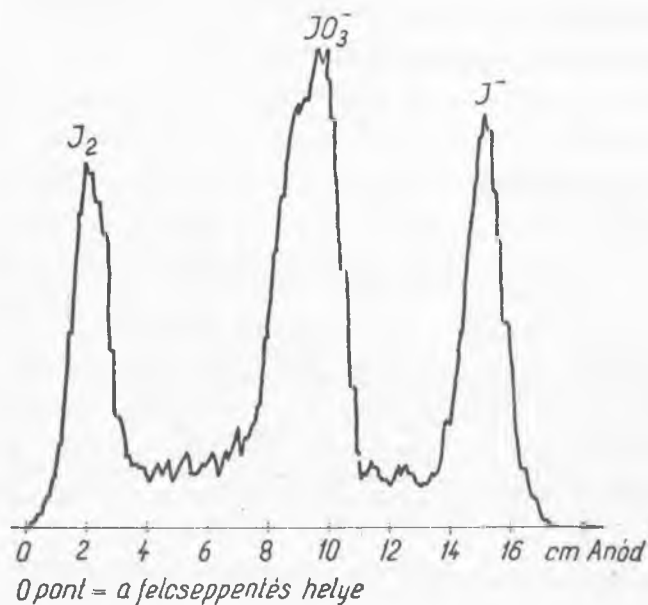


1. ábra

Az izotóp eloszlást automatikusan regisztráló  
berendezés



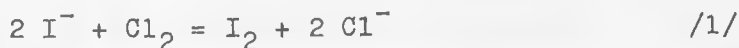
állapítottuk az adott ionfajták vándorlási sebességét, vagyis az ionfajták helyzetét a papircsikon elektroforézis után. Azonos körülmények között elektroforizáltuk - természetesen átalakítás nélkül - a vizsgálandó mintát és az ionok vándorlási sebessége alapján azonosítottuk a kémiai formákat /2. ábra/. Eredményeinket inaktív, makro-mennyiségű vegyületek elektroforézisével is ellenőriztük.



2. ábra

$J_2$ ,  $JO_3^-$ ,  $J^-$  ionokat tartalmazó hordozómentes jódpreparátum elektroforegramja

A jodát ionok vándorlási sebességének meghatározására a minta aliquot részéhez klóros vizet adtunk és 2-3 órán át állni hagytuk. Ekkor az oldat jodid, ill. esetleges elemi jód tartalma jodáttá oxidálódott:



Ezután a. oldatot elektroforizáltuk és a papircsikok elektroforegramját felvettük. A felcseppentési ponttól anód irányba 8-10 cm-re egy csucst kaptunk. A jodát ionok vándorlási sebességét 0,01 M.  $KJO_3$  oldat elektroforézisével is megállapítottuk. Elektroforézis után a papircsikokat jodid tartalma keményítő oldattal, majd 0,1 n HCL-el bepermeteztük. A jodometrija egyik alapreakciója szerint:



jód képződött, mely a jelenlévő keményítővel a jól ismert jódkeményítő kék színét mutatta. A kék folt helye jól megegyezett a radiometrikus mérés alapján megállapított jodát helyzettel.

A jodid-ionok vándorlási sebességének meghatározásához a legtöbb esetben nem kellett a mintánkat átalakítani. A radioizotóp  $^{131}\text{I}$ / előállítási módja ugyanis olyan jellegű, hogy a jód kezdetben jodid formában van jelen<sup>\*</sup>/. A friss preparátum elektroforézisével megállapítható volt a jodid ionok vándorlási sebessége /I. táblázat/.

I. táblázat

Kémiai forma	Vándorlási sebesség [mm/perc]	Ut.hossz 20 perc alatt [cm]
Jodid	7 - 8	14 - 16
Jód	0,5 - 2	1 - 4
Jodát	4 - 5	8 - 10
Perjodát	2,5 - 3,5	5 - 7

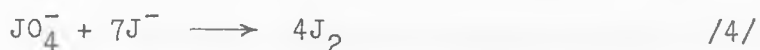
Eredményeinket inaktív, 0,1 M. KJ oldat elektroforézisével is ellenőriztük. Elektroforézis után a jodid helyzetét a papircsikon a 3. reakció segítségével állapítottuk meg. Itt is jó egyezést kaptunk a radiometrikusan mért adatokkal.

Ultramikro-mennyiségű perjodát ionok analízisére a papirelektroforézises metodika nem alkalmas. Tapasztalataink szerint ugyanis a perjodát ionok ilyen körülmények között részben jodáttá redukálódnak és az elektroforegramon hosszan elnyúlt csucst adnak, melynek kezdeti szakasza eléri a jodát helyét, míg a vége a perjodát ionok vándorlási se-

---

<sup>\*</sup>/E kiindulási állapot azonban a preparátum állása közben megváltozik, oxidált formák alakulnak ki [2, 3].

bességére jellemző távolságban van. E vizsgálatot a következő módon végeztük: makromennyiségű perjodát tartalmú oldatot elektroforizáltunk. Ismeretes, hogy a perjodát ionok már semleges közegben is - eltérés a jódát ionoktól - jód felszabadulással reagálnak a jodid ionokkal:



E reakció alapján különbséget lehet tenni a perjodát és jódát ionok között. Elektroforézis után a papírcsikot káliumjodid tartalmú keményítő oldattal bepermeteztük, a még át nem alakult perjodát ionok helyzete, a jódkeményítő kék színe alapján /4. reakció/ meghatározható volt. Ezután sósavas oldattal megsavanyítottuk a csikot és ekkor a 3. reakcióval a nekik megfelelő távolságban jelentkeztek a jódát ionok is / I. táblázat/. E módszerrel a perjodát csak együttesen határozható meg a jódattal.

Az elemi jód vándorlási sebességének meghatározását a következő módon végeztük: hordozómentes rádijodid oldathoz tömény káliumnitrit oldatot adtunk, sósavval megsavanyítottuk és 2-3 órán át állni hagytuk. Ekkor a következő reakció ment végbe:



Az oldat elektroforegramján egy csucs jelentkezett a felcseppentési ponttól anód irányba 2-4 cm-re. A töltés nélküli  $\text{I}_2$  elektroforetikus vándorlása - mint megállapítottuk - az elektrolit papírba való kapillárisos felszívódásának, valamint elektroosmosis elmozdulásnak az eredménye. Makromennyiségű  $\text{I}_2$  kvantitatív meghatározására e módszer nem alkalmas, mert az elektrolízis és az aktivitás mérés alkalmával  $\text{I}_2$  veszteségek lehetségesek. Ultramikrokoncentrációju /pH > 1/ oldatokban azonban a jódra vonatkozó eredményeink reprodukálhatóak voltak.

A hordozómentes jód-készítmények grammal kifejezett jód tartalmát csak az aktivitásból történő számítás útján tudjuk megadni<sup>\*/</sup>. 1 curie  $^{131}\text{I}$  preparátum jódtartalma  $7 \gamma$ . E módszerrel  $5 \mu\text{C}/\text{ml}$ , tehát

---

<sup>\*/</sup> A hordozómentes  $^{131}\text{I}$  készítmények jódtartalmának felső határát adszorpciós izoterma felvételével becsülték meg /5/. A mérések azt mutatták, hogy a jód-tartalom kisebb mint  $60 \gamma / \text{C}$ .

$3,5 \cdot 10^{-11}$  g/ml koncentrációju oldatban a radiojód vegyértékállapota és az ionfajták százalékos összetétele jól meghatározható. Az analizálható minta alsó koncentráció-határát csak az aktivitást mérő berendezés érzékenysége határozza meg.

E módszert alkalmaztuk a hordozómentes  $^{131}\text{I}$ ,  $^{132}\text{I}$  és  $^{125}\text{I}$  preparátumok vizsgálatánál, valamint az ultramikrokoncentrációju oldatok tulajdonságainak tanulmányozására [4].

#### I r o d a l o m

- [1] Doctor, V.M.: Endocrinology 66, 559 /1960/
- [2] Nagy G.Ágnes : Acta Chimica /megjelenés alatt/
- [3] Doctor, V.M., Trunnel, J.B.: Endocrinology 64, 455 /1959/
- [4] Fehér I., Nagy.G.Ágnes: KFKI Közlemények 14, 107 /1966/
- [5] Tóth G.: Magyar Kém.Foly. 70, 361 /1964/

Érkezett: 1965. szept. 23.

KFKI Közl. 14.évf. 2.szám, 1966.

## VÉKONY RÉTEGNEK REZGŐKVARCCAL VALÓ VASTAGSÁGMÉRÉSÉNÉL FELTAPADÁSI JELENSÉGEK MIATT FELLÉPŐ LÁTSZÓLAGOS RÉTEGVASTAGSÁGANOMÁLIÁKRÓL

Irta: Bakos József, Nagy György és Szigeti János

### Összefoglalás

Méréseket végeztünk ZnS és MgF<sub>2</sub> vékony rétegek egymáson, illetve üvegfelületen való kondenzációja, tapadására vonatkozólag, miközben a párolgási sebességet és a rétegvastagságot rezgőkvarccal kontroláltuk és a rétegek reflexióját is mértük. Megállapítottuk, hogy a kondenzációs jelenségek a rezgőkvarccal való vastagságmérésben hibát okoznak, látszólagos rétegvastagság anomáliákhoz vezetnek.

### Bevezetés

Az utóbbi időkben a rezgőkvarccal való vastagságmérést egyre kiterjedtebben alkalmazzák vékony rétegeknek már a párologtatás alatti állandó rétegvastagságának mérésére. Olyan automatikus berendezéseket is állítanak elő, melyen a folyamatos rétegvastagságmérés mellett a párologtatás sebessége is folyamatosan leolvasható, mindkét érték előre meghatározott értékre beállítható és a párologtatást a berendezést önműködően vezérli [1]. Ezeket a berendezéseket nemcsak optikai reflexiómentesítő rétegek, többrétegű dielektrikumtükörök [2], hanem miniatűr párologtatott áramkörök készítésére is használják [3]. Ugy látszik tehát, hogy vékony rétegek adott vastagságban párologtatással való üzembiztos elkészítése különféle anyagok esetén ezzel megoldódott.

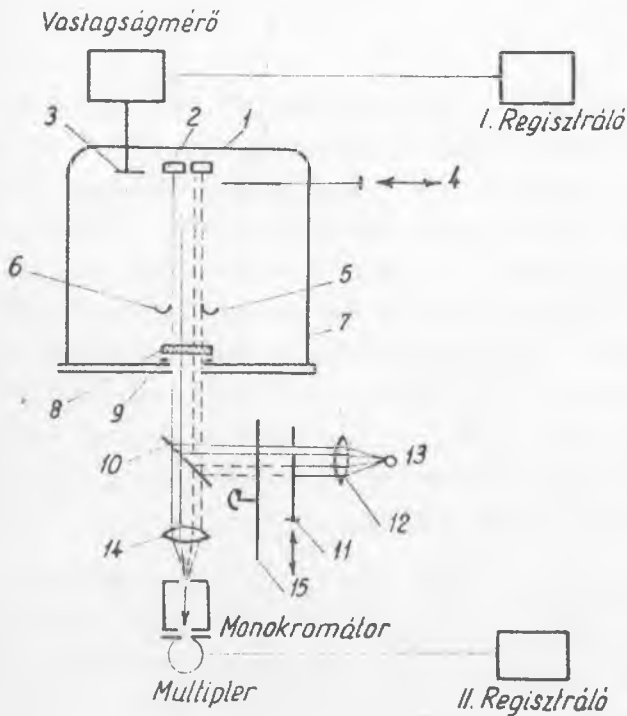
Az elmúlt években más szerzőkkel párhuzamosan mi is kifejlesztettünk ezen berendezésekkel szinte teljesen azonos elven működő vastagságmérő berendezést, melyet azután lézer célokra szolgáló sokrétegű dielektrikumtükörök csaknem selejtmentes előállítására használtunk fel [4]. Méréseink során azonban kiderült, hogy a rezgőkvarcos vastagságmérésnél is bizonyos óvatossággal kell eljárni.

Régóta ismeretes ugyanis, hogy a rétegek feltapadása a substratum hőmérsékletétől, a párologtatás sebességétől függ [5]. Fémek esetén ismeretes az is, hogy a lecsapódási folyamat más fémekből létrehozott kondenzációs szemcsékkel szenzibilizálható [6]. A párologtatásnál ezen felül rendszerint nem lehet biztosítani egyrészt azt, hogy a mérő rezgőkvarc felülete és a szubsztrátum felülete, másrészt az egymásután következő párologtatásoknál a szubsztrátum felülete mindig /anyagban és felületi strukturában/ azonos minőségű legyen. Ez különösen több különböző anyag egymásra párologtatásánál igaz. A gőzök lecsapódása pedig a szubsztrátum hőmérsékletén és a párologtatás sebességén kívül függ a felület minőségétől is, ami a vastagságmérésnél tetemes hibákra vezet.

Méréseket végeztünk magnéziumfluoridnak és cinkszulfidnak üvegfelületen és egymáson való feltapadására vonatkozólag. A mérések a réteg feltapadásának különbözőségére vonatkozó fenti állítást szépen demonstrálták.

### 1 §. Mérési elrendezés

A látszólagos rétegvastagság anomália mérésére szimultán párologtattunk különböző anyagu és különböző felületi strukturájú szubsztrátumra cinkszulfidot, illetve mag-



néziumfluoridot, miközben egyrészt optikailag mértük a rétegek reflexió képességét, másrészt rezgőkvarccal mértük a réteg vastagságát.

A mérési elrendezést az 1. ábra mutatja. Az 1., illetve 2. szubsztrátumokra szimultán lehet két különböző anyagot párologtatni az 5. illetve 6. forrásból. A 4. takaróernyő segítségével az 1. illetve az 1. és 2. szubsztrátumot együtt lehet eltakarni a források elől. A takaróernyő távolsága a szubsztrátumoktól a lehető legminimálisabb / ~ 1 mm/. A források molibdén csónakok voltak és cinkszulfidot, illetve magnéziumfluoridot tartalmaztak.

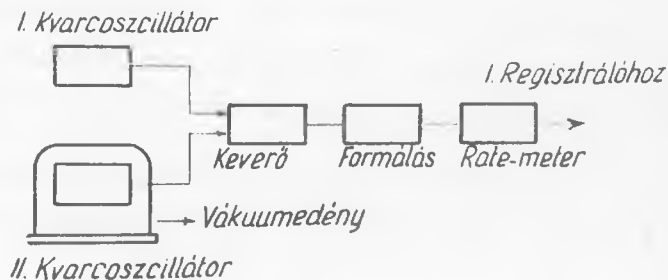


A szubsztrátumokra párologtatott réteg vastagságát a 3. rezgő kvarckristály mérő azáltal, hogy a vastagságmérő a réteg felrakódása miatt a kvarckristály rezgési frekvenciájának változásával arányos egyenáramu jelet ad, melyet az I. regisztráló /automatikusan regisztráló potencióméter/ papírszalagon folyamatosan rögzített. A papírszalagon megjelenő egyenes dőlésszögéből a párolgási sebesség olvasható le.

Ugyanakkor mértük a réteg reflexióképességét is szimultán mindkét szubsztrátumon. A 13. nagynyomású higanylámpa fényét a 12. lencse segítségével a 10. féligáteresztő tükrön keresztül felváltva hol az 1., hol a 2. szubsztrátumra vetítettük. A szubsztrátumokról visszaverődő fény 10. féligáteresztő tükrön keresztül a 14. lencsére került, mely a monokromátor bemeneti részére vetítette. A multiplierből jövő eredményjelet, mely 15. fényszaggató ütemében változik, egyenirányítás után a II. regisztráló rögzítette. A szubsztrátum kiválasztását a nyíl irányában mozgatható ernyő végezte /11./, mely a mérő fénynyalábot két másodpercenként váltakozva hol az 1-es, hol a 2-es szubsztrátumra vetítette. Így a II. regisztráló /automatikusan regisztráló potencióméter/ az 1., illetve 2. szubsztrátumon lévő réteg reflexióképességét szimultán rögzítette.

## 2. §. Rezgőkvarcos vastagságmérés

A rezgőkvarcos vastagságmérő kapcsolási vázlatát a 2. ábra mutatja. A vákuumedényben elhelyezett II. kvarcoszcillátor a réteg

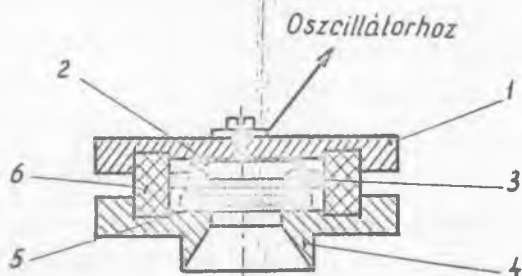


2. ábra

vastagságától függő frekvenciájú jelét a keverőfokozat a I. fix frekvenciájú kvarcoszcillátor jelével keverte össze. Az egész II. mérő oszcillátor fokozatot a vákuumedénybe helyeztük, mivel tapasztalatunk sze-

rint akkor az oszcilláció sokkal stabilabb. A kialakuló különbségi hang szinuszos jeléből a formáló fokozat impulzusokat formált. Az impulzusok ismétlődési frekvenciáját a lineáris ratemeter mérte, melynek 20 egyenlő fokozata volt. Egy-egy fokozattal az I. regisztráló végkitérésének a különbségi hang  $\sim 3$  kc-al való változása felelt meg. A ratemeter kb. 70 kc különbségi frekvenciáig használtuk, s kb. 2 %-on belül lineáris volt.

Mind a mérő, mind a fix kvarc oszcillátorban 14 mm átmérőjű kör alakú kb. 0,1 mm vastag AT metszetű kvarckristályt használtunk, melynek a terheletlen /rétegnélküli/ rezgési frekvenciája  $\sim 10$  Mc volt. A mérőkvarc befogását a 3. ábra mutatja. Célszerű volt a kvarc-



3. ábra

1 - Felső elektróda, 2 - leszorító rugó, 3 - leszorító fedő, 4 - alsó földelt elektróda, 5 - rezgő kvarckristály, 6 - távolságtartó szigetelő

kristálynak a foglalat nyitott része felé eső oldalát használat előtt alumíniummal bevonni, hogy az oszcillátor stabilan rezegjen. Alumíniumra azért esett a választás, mert viszonylag vastagabb réteg sem képvisel nagy tömeget és ezért a bevont kristály frekvenciája a bevonatlanul közel azonos. Ugyanakkor a felvitt rétegek használat utáni leoldását is megkönnyíti. A kristályok mindezekig használhatók, pedig több mint huszszor oldottuk le róluk a rájuk párologtatott réteget.

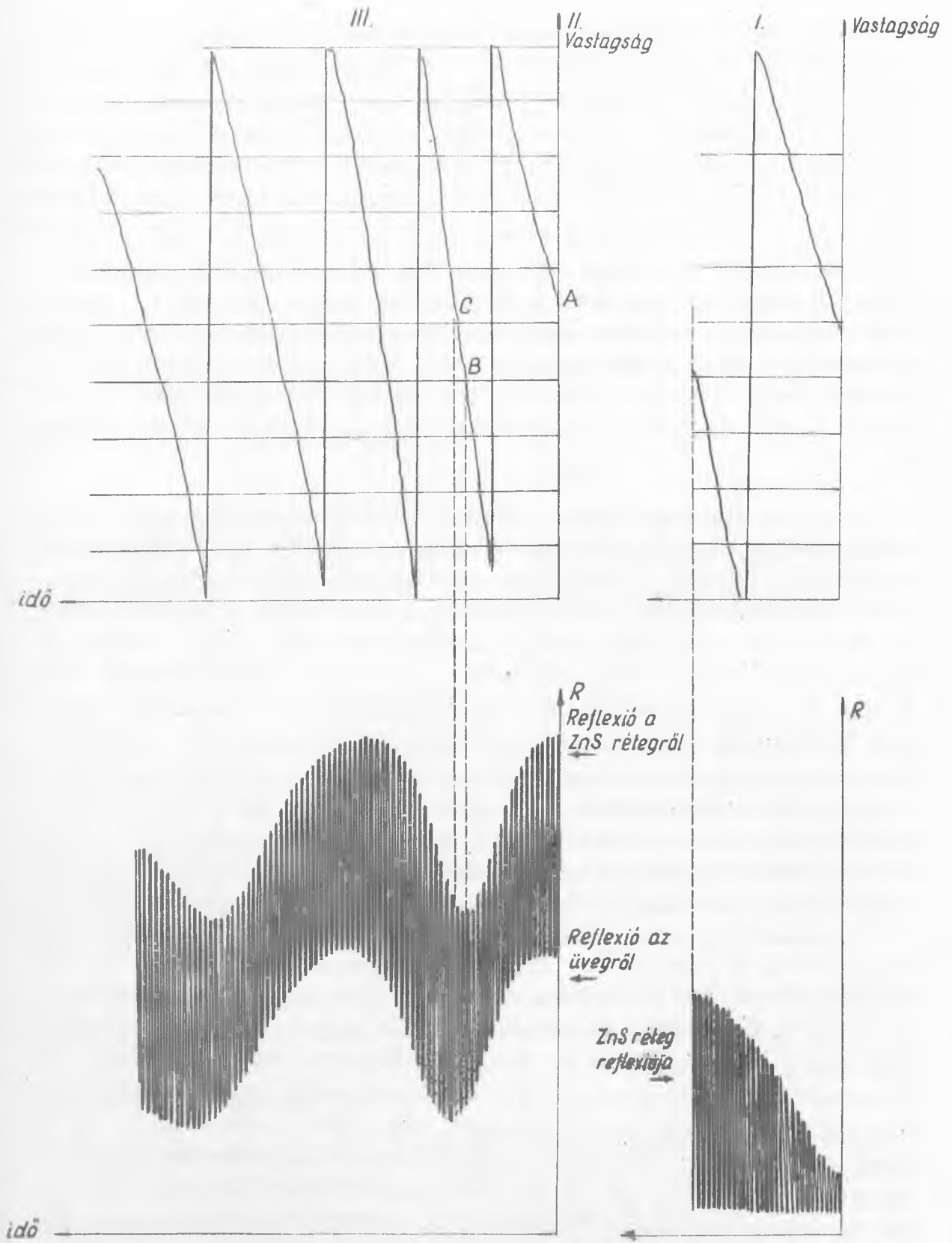
A berendezés optimális frekvenciastabilitása  $\sim 30$  Hz ami  $2 \cdot 10^{-7}$  gr súlynak felel meg a kristály nem egészen  $1 \text{ cm}^2$ -nyi felületén.

### 3. §. Mérési eredmények

A méréseinkben az 1., illetve 2 szubsztrátum /1. ábra/ valójában egyetlen üveglemez volt. A különböző szubsztrátumokat úgy hoztuk létre, hogy első lépésként a 4. takaróernyővel az üveglemez felét eltakarva  $\lambda/4$  vastagságban cinkszulfidot, vagy magnéziumfluoridot párologtattunk az üveglemez szabadon maradó másik felére. A  $\lambda/4$  vastagságot

a monokromátor által meghatározott hullámhosszon optikailag állítottuk be. A párologtatás második lépésében a 4. takaróernyő kihuzásával mindkét szubsztrátumra szimultán párologtattunk. Ha az üveglemezre első lépésben cinkszulfidot tettünk, akkor az üveg, illetve cinkszulfidra magnéziumfluoridot párologtattunk, vagy fordítva. A szimultán felkerülő magnéziumfluorid mind az üveg, mind a cinkszulfid reflexióképességét csökkenti. A rétegvastagság anomália abban jelentkezik, hogy a cinkszulfid, illetve üvegrészen nem egyszerre érjük el a reflexió minimumát, azaz látszólag a reflexiócsökkentéshez üvegen vastagabb réteg szükséges, mint a cinkszulfidon. Valójában azonban az a helyzet, hogy az üvegen a réteg nehezebben tapad meg, mint a frissen párologtatott cinkszulfidon, amelynek felületén elhelyezkedő mikrokristályok jó kiinduló alapul szolgálnak a magnéziumfluorid kristályok keletkezéséhez is.

A 4. ábra egy mérési ciklusban készített papírszalagok fényképét mutatja, melyeken lévő görbéket az I., illetve II. regisztrálta fel. A görbék I. szakaszában az üveglemez egyik felére /1. szubsztrátum/ cinkszulfidot párologtattunk. A felső görbe a kristály által mutatott kitérés, az alsó görbe a reflexióképesség, amely a szakasz végén maximumot ér el. A II. szakaszban a 4. ernyőt a szubsztrátumok elé toltuk /1. ábra/ és befütöttük a magnéziumfluoridos csónakot. A párologás megindulását a nyitvahagyott kristály jelezte. A kívánt párologási sebesség elérése után a 4. ernyőt kinyitottuk s a szubsztrátumok reflexióképessége esni kezdett /III. szakasz/. A II. regisztráló által felvett görbe felső burkolója a ZnS réteg reflexióképességének változását, az alsó burkoló az üveg reflexióképességének változását mutatja. Jól látható, hogy /a felső burkoló/ ZnS réteg reflexiója előbb éri el a minimumot /B pont/, mint az üveg reflexióképessége /C pont/. Az üveg reflexiómentesítéséhez látszólagosan szükséges vastagsághoz viszonyított eltérést kapjuk meg, ha a felső görbén a B és C pontok közti ordináta különbséget elosztjuk az A és C pontok közötti ordinátakülönbséggel  $\Delta l$  /. Méréseink eredményét különböző hullámhosszakon és rétegekombinációk esetén az 1. táblázat tartalmazza. Mint látható a relatív eltérés 6-15 % között ingadozik, míg a mérés pontossága  $\sim \pm 2\%$  körül van. A mérési eredmények szórása valószínűleg a szubsztrátum hőmérsékletével kapcsolatos, melyet nem kontrolláltunk. A mérések többsége kb. szobahőmérsékletre vonatkozik. Az adatokból azonban biztosan meg lehet állapítani, hogy a tapadás egy frissen párologtatott felületre



4. ábra

Réteganomália mérések összefoglalása

I. táblázat

Réteg	Hullám-hossz	$\Delta l$	Párolgási sebesség	Megjegyzés
üveg-ZnS-MgF <sub>2</sub> üveg-MgF <sub>2</sub>	4400 Å	14%	300 Å/min	
üveg-ZnS-MgF <sub>2</sub> üveg-MgF <sub>2</sub>	6300 Å	13% 15% 14%	960 Å/min 960 Å/min 960 Å/min	
üveg-ZnS-MgF <sub>2</sub> üveg-MgF <sub>2</sub>	6300 Å	8%	214 Å/min	
üveg-ZnS-MgF <sub>2</sub> -ZnS- MgF <sub>2</sub> üveg-MgF <sub>2</sub>	6300 Å	7%		változó, de alacsony párolgási sebesség
üveg-ZnS-MgF <sub>2</sub> üveg-MgF <sub>2</sub>	5840 Å		1070 Å/min	
üveg-MgF <sub>2</sub> -ZnS-MgF <sub>2</sub> ZnS üveg-ZnS	6300 Å	6% 8% 6,25% 7,5% 5,5% 8% 7,4%	830 Å/min 548 Å/min 465 Å/min 438 Å/min 443 Å/min 405 Å/min 394 Å/min	
üveg-ZnS-MgF <sub>2</sub> üveg-MgF <sub>2</sub>	5460 Å	6,04%	1185 Å/min	a ZnS és MgF <sub>2</sub> rétegek párolgatatása között kb. 1 óra szünet
üveg-ZnS-MgF <sub>2</sub> üveg-MgF <sub>2</sub>	5460 Å	9,5%	1200 Å/min	- " -

sokkal jobb mint az üveg felületére. A tapadási különbségek látszólagos rétegvastagság anomáliákra vezetnek, melyeket a kvarckristályos rétegvastagságméréseknél figyelembe kell venni.

I r o d a l o m

- [1] Vacnique 5, /16/ 10 /1965/ Sloan Instr. OMNI-I mérőberendezése
- [2] Dr.Abele, J.: privát közlése
- [3] Steckelmacher, W., English, J., Bath, H.H., Haynes, D., Holden, J.T., Holland, L.: Electronic Components p.405 /1964/
- [4] Bakos J., Fazekas E., Nagy Gy., Szigeti J.: KFKI Közl. 12, 4 /1964/
- [5] Holland, L.: Vacuum Deposition of Thin Films 1956
- [6] Langmuir, I.: Proc.nat.Acad.Sci.Wash. 3, 141 /1917/

Érkezett: 1965. okt. 21.

KFKI Közl. 14.évf. 2.szám, 1966.