

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK
KÖZLEMÉNYEI

VOL. 6.

No 3.

MÁJUS — JÚNIUS 1958

BUDAPEST

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK
K Ö Z L E M É N Y E I

Bardócz Árpád, Erő János, Kiss István, Mátrai Tibor,
Mertz János, Náray Zsolt, Pál Lénárd és Vödrös Dániel
közreműködésével szerkeszti
Fenyves Ervin

6.évfolyam 3.szám

1958.május-junius

T A R T A L O M J E G Y Z É K

	Oldal
1. Bozóki György, Domokos Gábor, Fenyves Ervin, Gombosi Éva, K.Lanius és H.W.Meier: Egy nagyenergiájú kölcsönhatás vizsgálata	105
2. Sándor Tamás, Somogyi Antal és Telbisz Ferenc: A Nemzetközi Geofizikai Évre épített földalatti félköbös geometriájú számlálócsőteleszkóp és első mérés eredményei	117
3. Erő János: Rádiófrekvenciás energiamoduláció Thonemanionforrásnál	129
4. Neszmélyi András és Páll Gabriella: Plasztik foszforok vizsgálata neutron energiamérés céljára	138
5. Szabó Pál: Finomkristályos szénféleségek által szórt intenzitás számításáról	147
6. Domokos Gábor: A Hamilton-Jacobi egyenlet a klasszikus térelméletben	159
7. Falta Éva és Láng László: Az ultraibolya spektroszkópia alkalmazásai. III. A keverékszinképek jelentősége	165
8. Falta Éva, Ladik János és Láng László: Angulárisan kondenzált aromás szénhidrogének szinképeinek vizsgálata kísérleti és elméleti módszerekkel	172
9. Sebestyén Béla: Huzalpotenciométer méretezése adott jelleggörbe alapján	198

-.-.-

Technikai szerkesztő: Stancsich Györgyné

EGY NAGYENERGIÁJU MAGKÖLCSÖNHATÁS VIZSGÁLATA

Irta: Bozóki György, Domokos Gábor, Fenyves Ervin, Gombosi Éva
K.Lanius* und H.W.Meier*

Kozmikus Sugárzási Osztály

Összefoglalás

Megvizsgáltunk egy az "I" magemulziós csomagban talált nagyenergiájú $0 + 16 \alpha$ típusu magkölcsonhatást. A záporrészecskék szögeloszlásából meghatároztuk a primérenérgiát, amely $1,3 \cdot 10^{13}$ eV-nak adódott. A szögeloszlás a tömegközépponti rendszerben szignifikánsan különbözik az izotróp eloszlástól és jó egyezést mutat a Landau valamint a Heisenberg elmélet alapján várható eloszlással.

Három további magkölcsonhatást okozó záporrészecske energiáját és transzverzális impulzusát szintén meghatároztuk. A primér magkölcsonhatás szűk kupjában talált elektronpárokon történt energiamérések alapján megbecsültük a π^0 -mezonok számát, közepes impulzusát és közepes transzverzális impulzusát. Röviden kiértékeljük a kísérleti eredményeket.

BEVEZETÉS

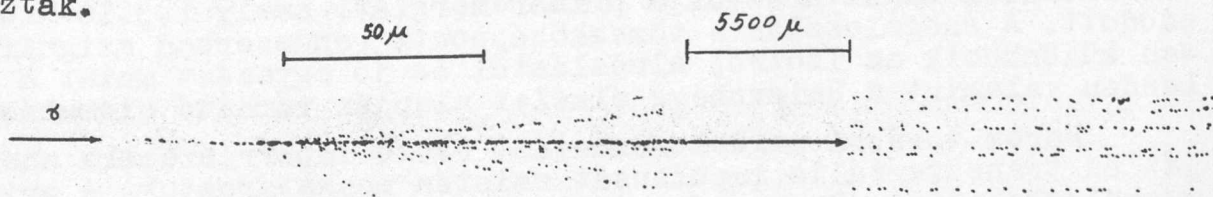
Az utóbbi időben különböző szerzők több nagyenergiájú magkölcsonhatást /jet-et/ analizáltak és a kapott eredményeket a Fermi [1], [2] Landau [3] és Heisenberg [4] elméletek szerint várható mennyiségekkel hasonlították össze. Ezekből a vizsgálatokból azonban kiderült, hogy a jelenleg rendelkezésre álló kísérleti anyag nem elég nagy ahhoz, hogy ezen elméletek közül - ha egyáltalán valamelyik érvényes - meg lehessen határozni a helyeset.

A statisztika növelése céljából tehát nagyon fontos, hogy a részletesen analizált nagyenergiájú jet-ek száma egyre több legyen. Ezen megfontolás alapján több együttműködő laboratóriummal együtt megkezdtük az emulzióban talált nagyenergiájú jet-ek vizsgálatát. Ez a cikk az első közlemény egy, a Berlin-Budapest lemezekben talált nagyenergiájú jet-en végzett vizsgálatokról.

* Kernphysikalisches Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Zeuthen-Berlin.

AZ ESEMÉNY LEÍRÁSA

1955-ben a Pó-völgyi expedíció során besugárzott "I" mag-emulziós csomag szisztematikus átvizsgálása során egy nagyenergiájú $0+16 \alpha$ típusu jet-et találtunk /1.ábra/. A primér részecske nyoma az emulzió felületével 3° -nál valamivel kisebb szöget zár be és a jet hossza egy emulziós lemezben kb. 8,5 mm. Lemezeinkben a záporrészecskéket kb. 70 mm-es távolságon át tudtuk követni. Ezen a távolságon 3 szekundér kölcsönhatást találtunk, melyek közül kettőt töltött, a harmadikat semleges részecske keltett. Az összes szekundér jet-ek energiája egy vagy két nagyságrenddel kisebbnek adódott, mint a primér eseményé s így feltételezhető, hogy a primér kölcsönhatás során keletkezett szekundér részecskék okozták.



1. ábra

A $0+16 \alpha$ primér jet szűk kupjának a nyílásszöge 10^{-3} radian nagyságrendű és 8 töltött részecskét tartalmaz, a 10^{-1} radian nagyságrendű diffúz kup pedig a többi 8 töltött részecskét tartalmazza.

A szűk kupban a jet eredetétől kb. 40 mm távolsáig elektronpárok nyomaira vonatkozó szisztematikus keresést végeztünk. A "társasan keletkező" és a fékezési sugárzási párokat a legközelebbi zápornyommal bezárt szögek eloszlása segítségével különítettük el egymástól. Az átvizsgált térfogatban 4 "társasan" keletkezett párt találtunk, amelyekből a π^0 -mezonok számát megbecsülhettük [5]. Tekintettel arra, hogy a nagyenergiájú fotonok konverziós hossza emulzióban 3,75 cm és hogy a π^0 -mezonok bomlásuk előtt ≈ 2 mm utat tesznek meg /feltételezve, hogy a π^0 -mezonok közepes élettartama $\approx 10^{-15}$ sec., és hogy az összes π^0 -mezonnak kb. $1 \cdot 10^{-12}$ eV energiája van/ a primér jet szűk kupjában a keltett π^0 -mezonok száma ≈ 4 . A tömegközépponti /C/ rendszerben az előre és a hátra kupban a π^0 -mezonok szimmetrikus emisszióját feltételezve, a π^0 -mezonok totális száma ≈ 8 -ra becsülhető.

Egy α -jet-ben a töltött részecskék totális száma átlagban $N = N_g - 2$ vagy $N_g - 3$, ha N_g a töltött zápor részecskék összsámát jelenti. Így a primér jet-ben keltett töltött részecskék összszáma 13-14-re, a töltött és töltetlen részecskék összszáma pedig $\approx 21-22$ -re becsülhető.

A PRIMÉR JET ENERGIÁJÁNAK MEGHATÁROZÁSA. A SZÖGELOSZTLÁS ÖSSZEHA-SONLITÁSA A KÜLÖNBÖZŐ ELMÉLETEK SZERINT VÁRHATÓVAL

A primér jet csak minimális ionizációju relativisztikus záporrészecskékből áll és ezért a vizsgálatánál azt tétéleztük fel, hogy nukleon-nukleon ütközésnek felel meg; azaz a primér α -részecskének csak egy nukleonja hatott kölcsön az emulziónak vagy egy hidrogén magjával, vagy egy target mag egyetlen nukleonjával.* Ebben az esetben a C-rendszerben az ütközés ekvatoriális síkjára szimmetriát tétélezve fel, a primér energia a záporrészecskék szögelosztásából kiszámítható. A primér jet záporrészecskéinek a szögeit az I. Táblázatban tüntetjük fel.

γ_c -t, a nukleon energiáját a C rendszerben Castagnoli és munkatársai módszere [6] /első közelítés/~~**~~ valamint Dilworth és munkatársai maximális valószínűség /maximum likelihood/ módszere szerint [7] határoztuk meg:

$$\gamma_c = 70 \begin{matrix} +20 \\ -15 \end{matrix} \quad \text{/Castagnoli és munkatársai/}$$

$$\gamma_c = 80; \quad \frac{\sigma \gamma_c}{\gamma_c} = 0,22 \quad \text{/maximum likelihood/}$$

A két érték jó egyezésben van. A maximális valószínűség értékét használva, a primér részecske energiája a laboratóriumi [L] rendszerben

* Ez egy nagyon durva feltevés, mivel a lassu evaporációs nyomok hiánya nem jelenti azt, hogy a kölcsönhatás biztosan nukleon-nukleon ütközés.

** Feltételezve, hogy $m = \beta_c / \beta_m = 1$, ahol β_c a nukleon sebessége, β_m pedig a záporrészecskék sebessége a C rendszerben. Az utóbbiakról feltételeztük, hogy mindegyik π -mezon.

I. Táblázat

Záporrészecek szögeloszlása

Nr.	θ_L /rad/ A primér irányával bezárt szög az L rendszerben	Szekundér köl- csönhatások
1	$0,6 \cdot 10^{-3}$	
2	$0,8 \cdot 10^{-3}$	
3	$2,2 \cdot 10^{-3}$	
4	$2,3 \cdot 10^{-3}$	1 + 8 p
5	$2,8 \cdot 10^{-3}$	
6	$5,3 \cdot 10^{-3}$	
7	$6,1 \cdot 10^{-3}$	
8	$8,5 \cdot 10^{-3}$	4 + 5 p
1 d	$0,1 \cdot 10^{-1}$	
2 d	$0,3 \cdot 10^{-1}$	
3 d	$0,4 \cdot 10^{-1}$	
4 d	$1,1 \cdot 10^{-1}$	
5 d	$1,6 \cdot 10^{-1}$	
6 d	$1,7 \cdot 10^{-1}$	
7 d	$4,6 \cdot 10^{-1}$	
8 d	$7,3 \cdot 10^{-1}$	

$$E = /1,3 \pm 0,6/.10^{13} \text{ eV/nukleon} \quad \text{-nak}$$

adódik.

Ez az energia meghatározás a C rendszerbeli előre hátra szimmetrián alapszik. A fenti $\gamma_c = 80$ értéket és $m = 1$ -et használva, a C rendszerbe való transzformáció kifejezésében a szögeloszlás alakjának a szimmetriától való eltérése a statisztikus hiba határain belül van.

Az a tény, hogy a záporrészecskéknek relative kis számuk van, alátámasztja az eredeti nukleon-nukleon ütközés feltételezését.

Castagnoli és munkatársai energia meghatározási módszerének második közelítését felhasználva, a korrigált γ_c értékek Fermi [6] és Landau [8] spektrum esetén gyakorlatilag megegyezők.

Heisenberg spektrum esetében a korrekció erősen függ attól az értéktől, amelynél a mezonspektrum "levágódik" és ezért extrém esetekben /igen nagy energia és erős anizotrópia [9]/ a primérenergia mintegy 4-es faktossal kisebb lehet. Ez az energiaérték azonban alábecsült, mivel csaknem a szekundér jet-ek és elektronpárck közvetlenül mért energiájának az összegével egyenlő /lásd II. és III. Táblázatot/, amely összegbe viszont a szekundérek legnagyobb részének az energiája még nincs beleszámítva.

A Castagnoli és munkatársai és Dilworth és munkatársai módszerével kapott energiaérték valamivel kisebb, ha feltételezzük, hogy a szűk kup nyomai közül egy vagy kettő a primér α -részeske nukleonjaitól származik. Az energia értékekben adódó különbség azonban a statisztikus hibán belül van és azért ezt a lehetséges korrekciót elhanyagoltuk.

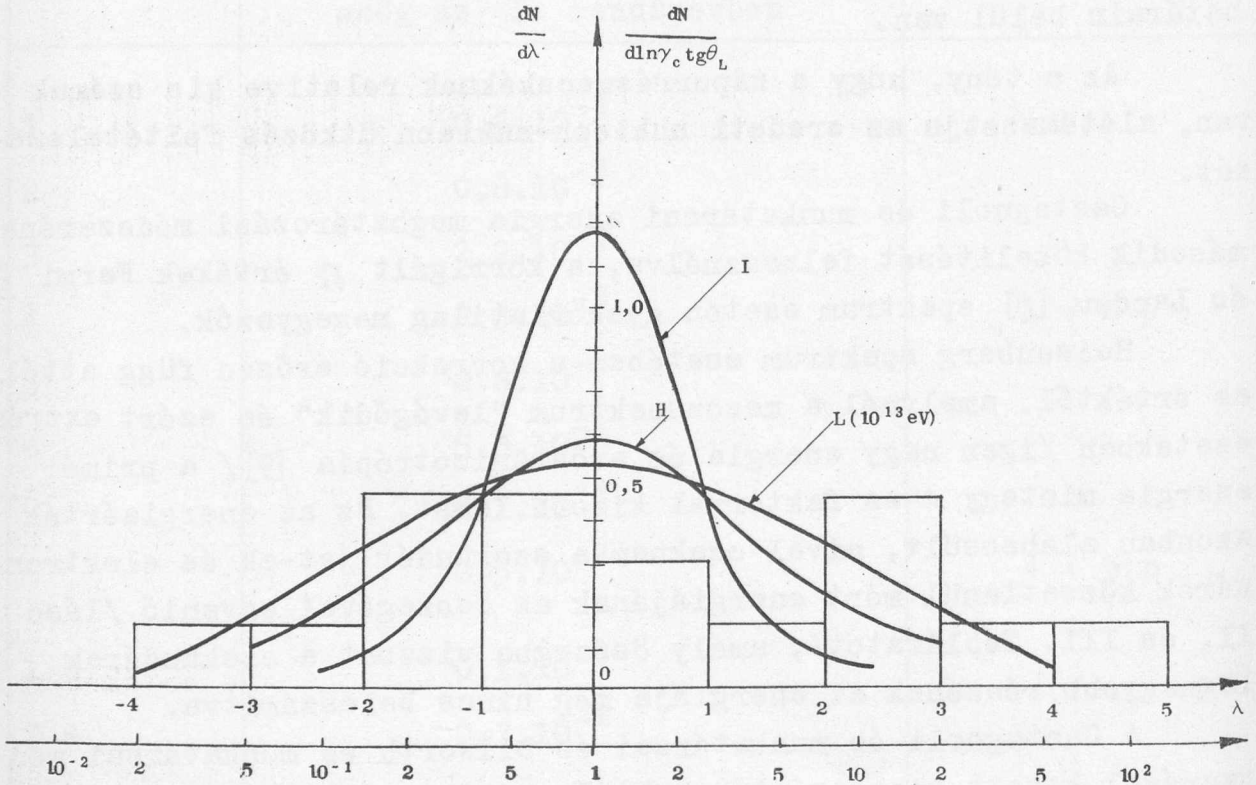
Fermi /és közelítőleg Landau/ szerint egy nagyenergiájú jetben a keltett töltött részecskék száma:

$$N_s = 1,3 \cdot E^{1/4}$$

ahol E-t GeV-ben mérjük. Felhasználva az $1,3 \cdot 10^{13}$ eV energiaértéket, a fenti kifejezés szerint a keltett részecskék számának kb. 14-nek kell lennie, egyezésben a kísérletileg talált értékkel.

A Heisenberg szerint várható részecskeszám nem adható meg az inelaszticitás tényező ismeretlen értéke miatt.[‡]

A záporrészecskék C rendszerbeli szögeloszlását összehasonlíthatjuk a Fermi /centrális ütközés esetén/, Landau, továbbá Heisenberg /erős anizotrópiát feltételezve [9] /elmélete alapján várható szögeloszlásokkal. A 2.ábrán a $\chi_c \operatorname{tg} \theta_L$ mennyiség mért



2. ábra

és a fenti elméletek szerint várható differenciális eloszlását ábrázoljuk. A kísérleti és elméleti eloszlások összehasonlítása azt mutatja, hogy a Landau és a Heisenberg eloszlások a kísérleti adatokkal a statisztikus hibahatárokon belül jó egyezésben vannak. Az izotróp Fermi eloszlás viszont a kísérleti adatoktól jelentősen eltér. Ez utóbbira ui. a χ^2 -próbával kapott Pearson valószínűség értéke:

$$P_{\chi^2 | \text{Fermi}} < 10^{-3}$$

[‡] A záporrészecskék által elvitt energia alsó határának meghatározására a vizsgálatok folyamatban vannak. Ezen mérések alapján az inelaszticitás tényező alsó határának a meghatározása is lehetségessé válik.

Ki kell hangsúlyoznunk, hogy a fenti valószínűség csak centrális ütközésre vonatkozó Fermi esetre érvényes; megfelelő impakt paraméterű ütközés esetén sokkal nagyobb valószínűség adódna. Mivel az impakt paraméter nem ismeretes, a kísérleti eredményeket nem lehetséges a Fermi elmélettel összehasonlítani.

A SZEKUNDÉR RÉSZECSKÉK ENERGIAJA, IMPULZUSA ÉS TRANSZVERZÁLIS IMPULZUSA

A primér jet három töltött záporrészecskéjének az energiáját az általuk keltett szekundér magkölsönhatások energiájából határoztuk meg.

A szekundér jet-ek energiáját - hasonló módon mint a primér jet esetében - a szögeloszlásból kaptuk meg.

E módszernél feltételeztük, hogy a szekundér kölcsönhatásokban a target magnak csak egy nukleonja ütközött. Ez azonban olyan feltevés, mely nem alkalmazható biztosan minden esetben, s ezért Ivanovskaja és Chernavsky [10] módszere szerint korrekciót alkalmaztunk. Ez a korrekció változatlanul hagyta a 4 + 5 p és az 1 + 8 p szekundér jet-ek energiaértékeit, de a 14 + 13 n szekundér jet esetében a laboratórium rendszerbeli energia értékében kb. 3-as faktossal való növekedést okozott.

A töltött kölcsönható részecskék C rendszerbeli impulzusát és transzverzális impulzusát a mért energiájukból és emissziós szögükből, a semleges részecske esetében pedig ugyancsak a mért energiából és a szekundér kölcsönhatásnak a primér α -részecske irányával bezárt szögéből határoztuk meg.

A szekundér kölcsönhatásokat okozó záporrészecskék L rendszerbeli korrigált energiáját, C rendszerbeli impulzusát, és transzverzális impulzusát a II. Táblázatban adjuk meg.

A táblázat 6. oszlopában a szekundér részecskék $P_{\perp}/\mu c$ értékei vannak feltüntetve, ahol μ a záporrészecske tömege. A töltött részecskékről feltételeztük, hogy \bar{n} -mezonok, a semlegesről pedig hogy K^0 -mezon, vagy neutron. Megjegyezzük, hogy a töltött részecskék közül vagy az egyik, vagy mindkettő szintén lehet K^+ -mezon.

A táblázatban megadott adatokból a két töltött szekundér részecske átlagos impulzusa és közepes transzverzális impulzusa

II. Táblázat

Szekundér kölcsönhatások.

A szekundér kölcsönhatás típusa	γ_c	E/GeV/, energia az L rendszerben	$p^*/\text{GeV}/c/$ impulzus a C rendszerben	$p_{\perp}/\text{GeV}/c/$ $P_{\perp}/\mu c$
4 + 5 p	$5,3 \pm 2,3$	60 ± 50	$0,6 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,4$ $3,4 \pm 3,0$
1 + 8 p	26 ± 8	1300 ± 900	$8,7 \pm 6,0$	$3,0 \pm 2,0$ 21 ± 14
14+13 n	$8,2 \pm 2,1$	400 ± 200	$3,0 \pm 1,6$	$1,6 \pm 0,8$ $1,7 \pm 0,9$ $3,3 \pm 1,6$

számolható, azzal a feltételezéssel, hogy mindkettő $\tilde{\pi}$ -mezon:

$$\langle p^* \rangle = (5,6 \pm 3,1) \text{ GeV}/c$$

$$\langle p_{\perp} \rangle = (2,1 \pm 1,1) \text{ GeV}/c$$

A $\tilde{\pi}^0$ mezonok átlagenergiáját az elektronpárok energiájának a meghatározása alapján becsülhetjük meg, feltételezve, hogy bomlási fotonok hozták őket létre.

A Nr.1. és 2. elektronpárok energiáit /lásd III.Táblázat/ a párok két nyomán végzett relativ szóródásmérés alapján, a Nr.4. pár energiáját pedig a két nyom közötti távolságból Lohrmann formulája [11] alapján határoztuk meg.

Ez az energia meghatározás azon a feltevésen alapszik, hogy a pár mindkét elektronjának ugyanaz az energiája, s így a valódi energiának csak egy alsó határát kaptuk.

A Nr.3. pár esetében, ahol az energia extrém nagy és a két nyom csak akkor különböztethető meg, amikor már szekundér párok keletkeztek, az energiameghatározás részben a két nyom közötti távolság mérése, részben külön-külön a két részecske által keltett redukált ionizáció mérése alapján történt [12], [13]. Ebből a redukcióból Chudakov formulája [12] alapján durván meg lehet becsülni a pár divergencia szögét, a divergencia szögből pedig Borsellino összefüggése [14] alapján a pár energiája számolható. Mindkét energia értéket megadjuk a III.Táblázatban. Tekintettel

III. Táblázat

Elektronpárok.

Nr.	t a pár ere- detének tá- volsága a jet kezde- tétől sugár- zási egysé- gekben /2,9 cm/	θ_L /rad/ a pár szög koordiná- tája az L rendszer- ben	E /GeV/ a pár ener- giája az L rendszerben	p^* /GeV/c/ a foton impulzusa a C rend- szerben	p_1^* /GeV/c/ a foton transzver- zális im- pulzusa
1	0,28	$4,3 \cdot 10^{-3}$	3	0,03	0,01
2	0,40	$7,9 \cdot 10^{-3}$	2	0,02	0,02
3	0,41	$0,4 \cdot 10^{-3}$	700 3000^x	4,5 19^x	0,3 $1,3^x$
4	0,95	$1,5 \cdot 10^{-3}$	500	3,2	0,8

^x Chudakov [12] szerint

arra, hogy a Lohrmann módszere szerint kapott energiaérték csak alsó határt szolgáltat, a két energiaérték nincs ellentmondásban.

A párok átlagenergiája egy kettes faktorialis megszorozva, nagy pontatlansággal a π^0 -mezonok átlag energiáját adja meg.

A párok /vagy fotonok/ C rendszerbeli impulzusát és transzverzális impulzusát energiájukból és a primér α -részecske irányával bezárt szögükből számoltuk ki. Az L rendszerbeli energiát, a C rendszerbeli impulzust és transzverzális impulzust a III.Táblázatban adjuk meg. Ezek az energia és impulzusadatok, mint ahogy azt fentebb kimutattuk, inkább alábecsült értékek s nagyon nagy pontatlansággal lehetett csak meghatározni őket.

A III.Táblázatban közölt adatokból durván meg lehetett határozni a π^0 -mezonok C rendszerbeli közepes impulzusát és közepes transzverzális impulzusát [a Nr.3. pár esetében a Lohrmann és Chudakov értékből adódó átlagos energiát használva]:

$$\langle p^* \rangle \approx 8 \text{ GeV}/c$$

$$\langle p_1 \rangle \approx 1 \text{ GeV}/c$$

Az átlagos transzverzális impulzus értéke részben a párok energia meghatározása miatt alábecsült, részben azon leegyszerűsített eljárás miatt, hogy a transzverzális fotonimpulzusok abszolút értékeinek az átlagértékét használtuk, fölébecsült.

A fenti és a két töltött szekundér részecske által meghatározott átlagértékekből a szekundér részecskékre vonatkozó átlagértékek megbecsülhetők, feltételezve, hogy minden szekundér részecske $\bar{\pi}$ -mezon:

$$\langle p^* \rangle \approx 7 \text{ GeV}/c$$

$$\langle p_1 \rangle \approx 15 \text{ GeV}/c$$

[Mindkét értéknek nagy statisztikus és szisztematikus hibája van.]

KÖVETKEZTETÉSEK

A fenti tárgyalásból világos, hogy azok az eddig meghatározott adatok, melyek erre az egy eseményre vonatkoznak, nem elegendők arra, hogy bármilyen következtetést is levonjunk a különböző multipliett mezonkeltési elméletekre vonatkozóan.

A C rendszerbeli szögeloszlásra vonatkozóan azonban arra következtethetünk, hogy az szignifikánsan különbözik az izotróp eloszlástól és jó egyezésben van a Landau és a Heisenberg elméletek alapján várható eloszlással, de az ismeretlen impakt paraméter miatt a Fermi eloszlást sem zárhatják ki.

A multiplicitás jó egyezésben van a Fermi és a Landau elmélettel, de szintén az ismeretlen impakt paraméter következtében, nem lehet összehasonlítani a Heisenberg elmélettel.

A C rendszerben jelentős eltérések mutatkoznak a záporrészecskék impulzus spektrumában és átlagimpulzusában azoktól az értékektől, amelyeket a különböző elméletek szerint várhatók lennének, de a rendelkezésünkre álló nagyon kis statisztika miatt ennek a kérdésnek a diszkutálása lehetetlen.

További vizsgálatok a többi szekundér részecske energiájá-

nak és impulzusának az egyes nyomokon végzett szóródásméréssel és relativ szóródásméréssel történő meghatározására folyamatban vannak.

Köszönettel tartozunk Jánossy Lajos akadémikusnak értékes megjegyzéseiért, valamint C.F.Powell és M.Danysz professzoroknak, hogy lehetővé tették számunkra, hogy részesüljünk a Pó-völgyi expedíció során exponált emulziós lemezekből. Szintén köszönet illeti a berlini és budapesti scanner csoportjainkat hasznos együttműködésükért.

I r o d a l o m

- [1] E.Fermi Prog.Theor.Phys. 5, 570, 1950.
- [2] E.Fermi Phys.Rev. 81, 683, 1951.
- [3] L.D.Landau Izv.A.N. SSSR. 17, 51, 1953.
S.Z.Belenkij és L.D.Landau Nuovo Cimento Suppl. 3, 1956.
- [4] W.Heisenberg Zeitsch.f.Physik, 126, 569. 1949.
ibid 133, 65, 1952.
Vorträge über kosmische Strahlung /Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1953.p. 148/
- [5] R.R.Daniel, J.H.Davies, J.H.Mulvey, D.H.Perkins,
Phil.Mag.43, 753. 1952.
F.A.Brisbout, C.Dahanayake, A.Engler, Y.Fujimoto,
D.H.Perkins, Phil.Mag. 1, 605, 1956.
- [6] C.Castagnoli, G.Cortini, C.Franzinetti, A.Manfredini
D.Moreno. Nuovo Cimento 10, 1539. 1953.
- [7] C.C.Dilworth, S.J.Goldsack, T.F.Hoang és L.Scarzi,
Nuovo Cimento, 10, 1261. 1953.
- [8] Domokos Gábor KFKI Közleményei, 5, 178. 1957.
- [9] K.Symanzik Anhang 7a, 563 in W.Heisenberg, Vorträge über kosmische Strahlung.
- [10] I.A.Ivanovskaja és D.S.Chernavsky Nucl.Phys. 4, 29. 1957.
- [11] E.Lohrmann, Nuovo Cim. 2, 1029, 1953.
- [12] A.E.Chudakov, Izv. A.N.SSSR. 19, 651. 1955.

- [13] D.H.Perkins, Phil.Mag. 46, 1146, 1955.
[14] A.Borsellino, Phys.Rev. 89, 1023. 1953.

Érkezett 1958.július 8.

KFKI Közlemények, 6.évf. 3.sz., 1958.

A NEMZETKÖZI GEOFIZIKAI ÉVRE ÉPÍTETT FÖLDALATTI FÉLKÖBÖS GEOMETRIÁJU SZÁMLÁLÓCSŐ-TELESZKÓP ÉS ELSŐ MÉRÉSEREDMÉNYEI

Irta: Sándor Tamás, Somogyi Antal és Telbisz Ferenc

Kozmikus Sugárzási Osztály

Összefoglalás

A Nemzetközi Geofizikai Év keretében 1958. február 20. óta két azonos, egymástól független félköbös geometriájú teleszkóppal regisztráljuk a kozmikus sugárzás intenzitás változásait a földfelszín alatt kb. 40 méter ekvivalens vizértékű mélységben. Az 1958. február 20-tól - március 9-ig terjedő periódus alatt kapott kb. 18,5 millió koincidenciából meghatároztuk az abszorpciós és a bomlási együtthatót. Ezek $(-0,58 \pm 0,04)$ % per Hgmm illetve $(-1,03 \pm 0,23)$ % per km-nek adódtak.

Megvizsgáltuk továbbá a készülékek instabilitását is ezen periódus alatt. Az instabilitás kb. 0,2 %-ot tett ki, ami teljes mértékben magyarázható a háttér ingadozás által okozott holtidő és téves koincidenca szám változással.

I. BEVEZETÉS

A Nemzetközi Geofizikai Év magyarországi programjának keretében 1958. február 20-tól megkezdtük a kozmikus sugárzás áthatoló komponensének folyamatos regisztrálását. A méréseket két azonos, egymástól teljesen független számlálócső-teleszkóppal a KFKI Kozmikus Sugárzási Osztályának a földfelszín alatt 20 méter mélyen fekvő laboratóriumában végezzük. A készülékek felett lévő 18 méter vastag földréteg, mely kb. 40 méter vizekvivalensnek felel meg, a fluxus lágy komponensét kiszűri, a detektálandó mezonkomponens energiaküszöbét pedig $\sim 6 \cdot 10^3$ MEV-ben szabja meg. Méréseink célja az áthatoló komponens atmoszférikus effektusainak az eddigieknél pontosabb vizsgálata, az évszakos ingadozás mérése, továbbá rövid lefutású kiugró intenzitásingadozások regisztrálása és interpretálása.

II. A MÉRŐBERENDEZÉS STABILITÁSI PROBLÉMÁI

A számlálócsöves mérések relativ pontosságának elvi határa a Poisson-eloszlás szerint

$$1/\sqrt{n}$$

ahol n a leszámított független részecskék száma. Ez a hányados az n növelésével tetszés szerinti kicsinnyé tehető. A pontosság emelésének azonban csak akkor van értelme, ha a készülék instrumentális okokból származó szisztematikus változásai nem haladják meg a statisztikus hibát. A készülék stabilitása különösen fontos a jelen esetben, mikor hosszú ideig tartó méréssel kis amplitudójú periodicitások kimutatását tűztük ki feladatul.

A következőkben a készülék tervezésénél követett szempontokat taglaljuk röviden:

A koincidencia teleszkópok általában három részből állnak:

1. számlálócsövek,
2. elektronikus rész a hozzátartozó tápegységekkel,
3. időmérő- és automatikus regisztráló.

ad 1.

A készülék stabilitás szempontjából a legnagyobb szerepet a számlálócsövek játszik. Instabilitásuk két nehezen kiküszöbölhető okra vezethető vissza:

- a/ a háttér ingadozására,
- b/ a számlálócső cserék alkalmával bekövetkező geometriai változásra.

A háttér ingadozása a környezet radioaktiv hatásának ingadozásából és a számlálócsövek öregedése miatt bekövetkező álszámlálások megnövekedéséből tevődik össze. Az ingadozás maximális értékét 20 %-ra becsüljük. Ez kétféleképp okoz változást az észlelt részecskefluxusban:

- α / a téves koincidenciák számának változtatásával,
- β / a holtidő miatt kihagyott koincidenciák számának változtatásával.

A háttér ingadozásainak a csökkentése tehát a téves koincidenciák és kihagyások számának a minimalizálását igényli oly mértékben, hogy ingadozásuk ne haladja meg a statisztikus hibát.

A számlálócsőcsere alkalmával bekövetkező geometriai vál-

tozás a csövek méretbeli eltérése és a kicserélt számlálócső helyzetében bekövetkező változás miatt okozhat szisztematikus ingadozást. Ezen effektusok becslésével azonban a jelen cikk keretében nem foglalkozunk.

ad α . / Ismeretes, hogy négyes koincideneciák esetén azon téves koincideneciák száma, melyekben mind a négy csősor egymástól függetlenül szólal meg

$$4 N^4 \tau^3$$

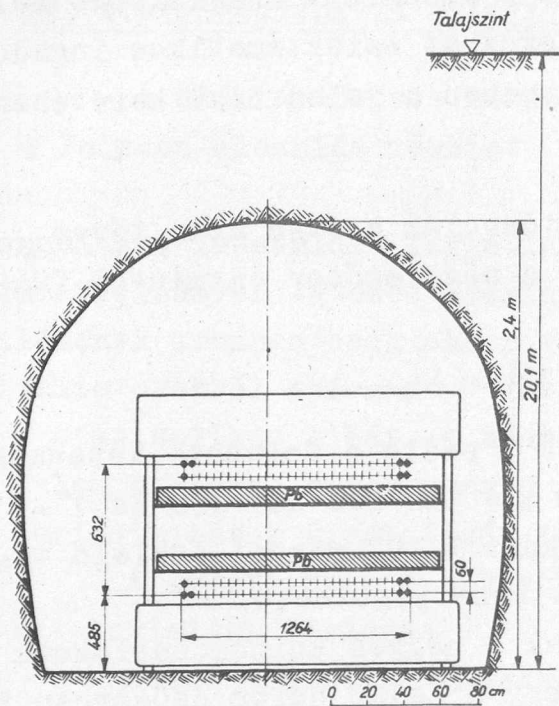
ahol N egy csősor saját beütésszámát τ pedig a felbontó képességet jelenti. E mennyiség relatív értéke egy $N = 500/\text{sec}$ háttérű és $\tau = 2 \cdot 10^{-6}$ sec felbontóképességű, óránként $5 \cdot 10^4$ mezont észlelő teleszkópnál 10^{-7} nagyságrendű, tehát elhanyagolható.

Figyelemreméltó azonban azoknak a négyes koincideneciáknak a száma, amelyek úgy keletkeznek, hogy a felső három csősorban fel lépő valódi koincideneciával párosul a negyedik csősor egy független impulzusa. Ezek relatív száma, feltéve, hogy a készülék a középső két csősor távolságát felező vízszintes síkra szimmetrikus

$$c_4 = 4(C_3 - C_4) N \tau / C_4 \quad /1/$$

$/N \gg C_4$ miatt $N - C_4$ helyett N írható. / N -ben 20 %-os ingadozással számolva c_4 értékének ingadozása $/N = 500/\text{sec}$ és $\tau = 2 \cdot 10^{-6}$ sec esetén/ ezrelék nagyságrendű; ez az adott fluxus és τ esetén csak a geometria helyes megválasztásával csökkenthető. Olyan geometriai elrendezést kell tehát választani, melynél $C_3 \approx C_4$, mert ebben az esetben /1/ egyenlet szerint $c_4 \approx 0$. Ez a feltétel az 1. ábrán látható berendezésnél teljesül, ha a szélső két csősor egymáshoz mért távolsága $/a/$ elég kicsi. Ekkor tehát a véletlen koincideneciák számának ingadozásából eredő instabilitás elhanyagolható.

ad β . / Jelölje n az egy csősorozatba tartozó GM-csövek számát és osszuk ezeket p csoportba úgy, hogy mindegyik csoportban n/p számú számlálócső legyen. Mindegyik csoporthoz tartozzon egy impulzus formálókör. Jelöljük τ_c -vel azt a legrövidebb időt, amelynek eltelte előtt egy és ugyanazon számlálócső csoport nem tud újabb részecskét detektálni, és legyen e mellett a formálókörök



1. ábra

által kiadott jel hossza elhanyagolható. Ilyen feltételek mellett a holtidő következtében kiesett koincidenciák relatív száma négyes koincidenca kapcsolás esetén

$$d_4 / C_4 = 4 N \tau_d / p$$

Ezt a mennyiséget annyira kellene csökkenteni, hogy ingadozása - ami N ingadozása miatt kb. 20 %-ra tehető - kisebb legyen, mint a számlálócsövek élettartama és az észlelt fluxus által megszabott statisztikus hiba. $5 \cdot 10^4$ mezon/óra fluxussal számolva és a GM-csövek minimális élettartamának három hónapot vé-

ve, a relatív statisztikus hiba 10^{-4} -nek adódik. Négyes koincidenca kapcsolás, $N = 500/\text{sec}$ esetén ez megkövetelné, hogy

$$\tau_d / p \approx 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$$

legyen. Ennek megvalósítása azonban lényegesen komplikáltabb elektronikus berendezést kíván, amelynek stabilitása ismét újabb problémákat vetne fel. Egyszerűbbnek tűnik C_4 -nek N -től való függését megállapítani /pl. radioaktív preparátummal/ és a mért fluxust a teleszkóp sajátbeütésszámingadozásaival korrigálni. N értéke 1-2 % pontossággal megállapítható, ami annyit jelent, hogy a relatív hiba 10^{-4} -re leszorítható ha

$$\tau_d / p \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$$

Mivel $\tau_d \approx 200 \mu\text{sec}$, a fenti követelmény csak holtidőrövidítéssel illetve p alkalmas megválasztásával érhető el. Az N méréséhez szükséges elektronika építése folyamatban van.

ad 2.

Az elektronikus rész stabilitása megfelelő konstrukcióval és gondos ellenőrző mérésekkel biztosítható. Az olyan helyeken, ahol kis százalékos eltérést okozó hibák fellépésének a lehetőség-

ge fennáll, a hiba általában két azonos egység egyidejű működésével kizárható.

ad 3.

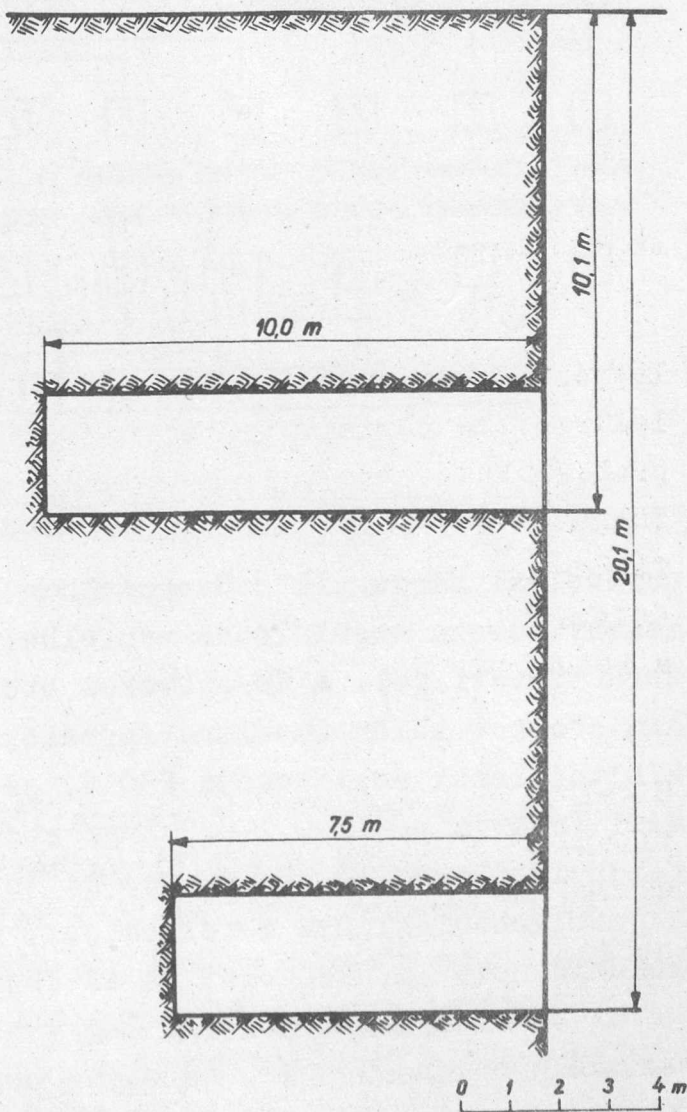
Az időmérő óra és az önműködő leolvasó szerkezet működésére azt a kikötést tettük, hogy pontossága egy nagyságrenddel legyen nagyobb a kimutatni kívánt szisztematikus ingadozás relatív amplitudójánál. Ha T hosszúságu periódusokban A relatív intenzitás ingadozást még határozottan fel akarunk ismerni, akkor az óra járására T időtartam alatt fenn kell hogy álljon

$$\tau < \frac{1}{10} AT$$

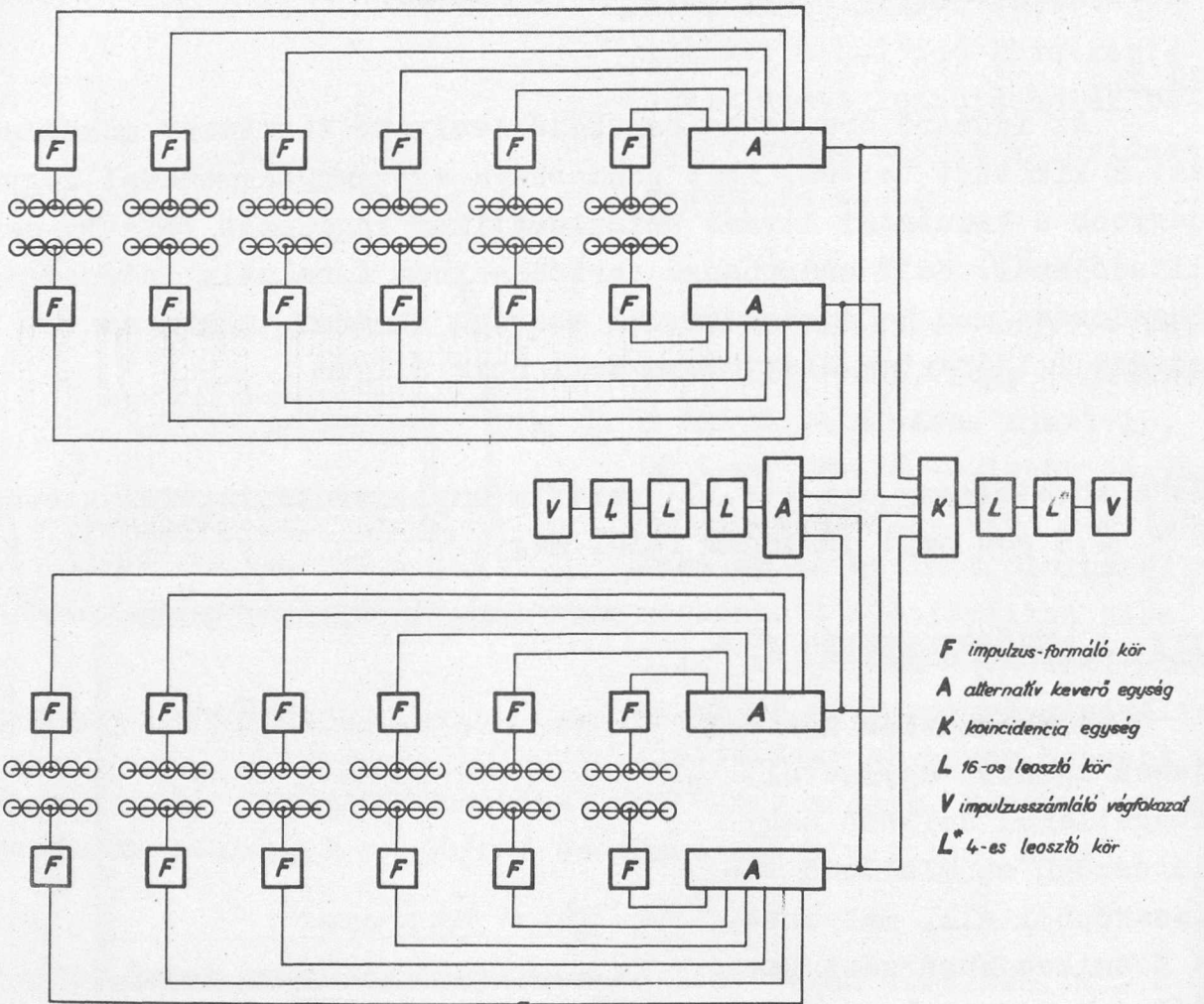
Ez a követelmény egy $A = 10^{-4}$ relatív amplitudóju ingadozás esetén $\tau < 0,9$ sec napi járásnak felel meg.

III. A MÉRŐBERENDEZÉS

A berendezés két teljesen azonos, egymástól függetlenül dolgozó nagy látószögű számlálócső teleszkópból áll, melyeket a Kozmikus Sugárzási Osztálynak a földalatt 20 méter mélyen fekvő aknájában helyeztünk el /2.ábra/. Mindegyik teleszkópban négy GM-cső sor van elhelyezve. A második és a harmadik csősor között két rétegben 7,5 - 7,5 cm, tehát összesen 15 cm Pb abszorbens van. A készülék "félkörös" geometriájú, megfelelően a CSAGI javaslatának [1]. Méretei 1264x1264x632 mm. A teleszkópot előlnézetben az 1. ábra

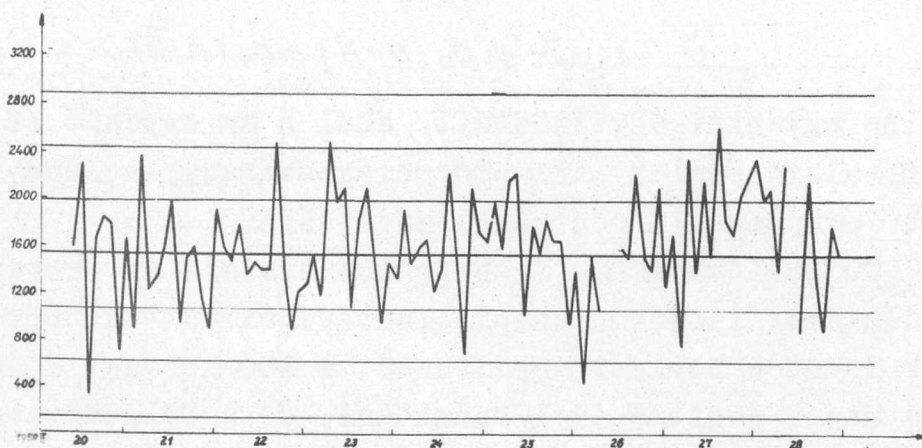


2. ábra



3. ábra

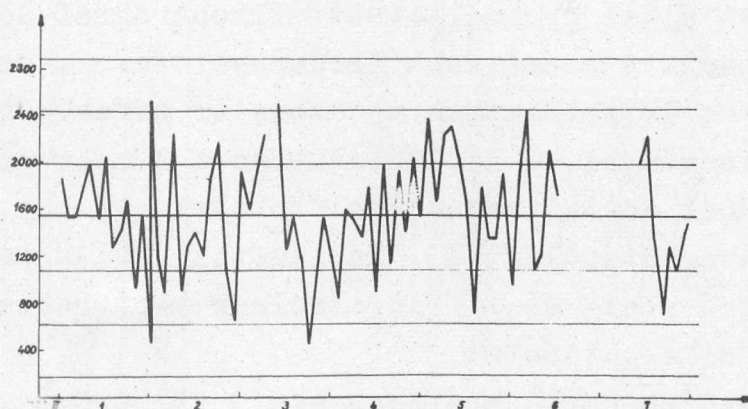
ábrázolja. Mindegyik csősorozatban 30 darab egyenként 1264 mm érzékeny hosszú számlálócső van elhelyezve. A kapcsolási sémát a 3. ábra tünteti fel. A GM-csőket ötös csoportokra osztottuk és minden csoport külön impulzus formálókörre dolgozik. A formálókörök kioltójelének amplitudója 250 V, szélessége kb. $20\mu\text{sec}$, emelkedési frontja pedig $0,1-0,2\mu\text{sec}$ között ingadozik. A jel egy differenciáló erősítő kb. $2\mu\text{sec}$ -ra történő rövidítése után egy Rossi kapcsolásban dolgozó keverőbe jut, melynek kimenetén kapott négyes coincidencia impulzusokat 64-es leosztású impulzusosztó segítségével számláljuk. A 3. ábrán fel van tüntetve a tervbevett háttérszámláló berendezés is. Az egyes csősorok jeleit diódás keverőkkel egy csatornára visszük és a csősorok saját beütésszámát egy



4/a. ábra

4096-os impulzusosztó közbeiktatásával fogjuk regisztrálni.

A számláló jelfogókat 15 percenként egy Bolex filmfelvevővel fényképezzük. A fotoregisztrátor vezérlését egy 0,6 sec/nap pontosságú csillagászati óra végzi.



4/b. ábra

IV. MÉRÉSI EREDMÉNYEK

A fenti készülékkel 1958. február 20. óta folyamatos regisztrálást végzünk 18 méter vastag földréteg alatt, ami kb. 4000 gr/cm^2 abszorbensnek felel meg. Az 1958. február 20-tól március 8-ig terjedő időszak alatt 346 órában végzett regisztrálás során kapott kb. 18,5 millió koincidenciából megállapítottuk a barométer együtthatót, valamint az abszorpciós és a bomlási együtthatót is; ez utóbbiakon értve az

$$n - \bar{n} = b_p (\rho - \bar{\rho}) + b_h (h - \bar{h}) \quad /2/$$

regressziós egyenlet együtthatóit, ahol n az egyenlő /2 órás/ időtartamok alatt észlelt koincidenciák száma, p a légnyomás és h az 500 mb légnyomású izobárszint magassága.

Az 500 mb légnyomású izobárszint adatait az Országos Meteorológiai Intézet időjárás napijelentéséből vettük. Bár sokkal kedvezőbb lenne a bomlási együtthatót a 100 mb vagy 70 mb izobárszint adatainak segítségével számítani, de a ballonfelszállásoknál ezt a magasságot igen sok esetben nem sikerült elérni, és ezért hogy minden mérési adatot a számításoknál fel tudjunk használni, inkább az 500 mb légnyomású izobárszint adatait vettük figyelembe. Ezt a magasságot ugyanis a rádiószonda-ballonok minden esetben elérik. A rádiószonda-állomás a teleszkópok észlelési helyétől 20 km-re délkeletre fekszik. A légnyomás adatokat a helyszínen lévő barométer leolvasásai, valamint az Országos Meteorológiai Intézet által szolgáltatott mikrobarográf-adatok alapján állapítottuk meg. A számítások eredményeit az I. és II. Táblázat tartalmazza: az I. Táblázatban a barométer effektusra vonatkozó számítások eredményei, a II. Táblázatban a /2/ regressziós egyenlet megoldásának adatai vannak feltüntetve.

Összehasonlításként a III. Táblázatban feltüntettük a 4000 g/cm² földréteg alatt és a földfelszínen mért barométer, abszorpció és bomlási együtthatót.

Különböző abszorbensrétegek alatt különböző geometriájú készülékekkel mértünk, azonkívül a föld felszínén végzett mérések-nél az egyes GMecső sorok között nem volt ólomabszorbens, következésképp a Táblázat /III./ első sorában szereplő együtthatók nem a mezonkomponensre, hanem a totális részecskefluxusra vonatkoznak.

I. Táblázat

	Az összes koinciden- ciák száma	Az óránként észlelt ko- incidenciák száma koinc/óra	Korrelációs együtthető	Totális barométer együtthető ‰ per Hgmm	Eredeti specifikus diszperzió	Maradék specifikus diszperzió	Maradék szisz- tematikus vál- tozás amplitu- dója ‰
		\bar{n}	r	B_p	κ^2/\bar{n}	κ_{min}^2/n	A
T ₁	18 679 808	53 987,9±12,5	-0,64±0,04	-0,63±0,05	2,20±0,23	1,60±0,17	2,35±0,34
T ₂	18 407 616	53 201,2±12,4	-0,66±0,03	-0,74±0,06	2,82±0,26	2,11±0,20	3,22±0,28

II. táblázat

	Az összes koinciden- ciák száma	Az óránként észlelt ko- incidenciák száma Koinc/óra	Totális korrelá- ciós e- gyütt- hető	Barométer parciális korrelá- ciós együt- hető	Abszorpciós együtthető ‰operHgmm	Magassági parciális korrelá- ciós e- gyütthető	Bomlási együtthető ‰ per km	Eredeti specifi- kus disz- perzió	Maradék specifi- kus disz- perzió	Maradék szisztema- tikus vál- tozás amp- litudója ‰
		n	r	$r_{Np,h_{500}}$	B_p	$r_{Nh_{500},p}$	B_h	κ^2/\bar{n}	κ_{min}^2/\bar{n}	
T ₁	18 679 808	53987,9±12,5	0,65±0,04	-0,52±0,05	-0,57±0,06	-0,13±0,07	-0,61±0,32	2,20±0,23	1,28±0,17	1,61±0,50
T ₂	18 407 616	53201,2±12,4	0,69±0,03	-0,50±0,05	-0,58±0,06	-0,27±0,06	-1,45±0,32	2,82±0,26	1,47±0,19	2,10±0,41

III. Táblázat

	Barométer együttható ‰ per Hgmm	Abszorpciós együttható ‰ per Hgmm	Bomlási együttható ‰ per km
Föld felszín	-2,69±0,07	-1,76±0,09	-7,27±0,29
1700 g/cm ² ab- szorbens alatt	-1,87±0,11	-1,41±0,14	-3,26±0,55
4000 g/cm ² ab- szorbens alatt	-0,68±0,04	-0,58±0,04	-1,03±0,23

V. A KÉSZÜLÉK STABILITÁSA

A két azonos teleszkóppal egyidejűleg történő észlelés mó-
dot nyújt a készülékek stabilitásának ellenőrzésére.

Jelöljük σ_{1-2}^2 -vel a két teleszkóp légnyomással és magassá-
gi effektussal redukált kétórás leolvasásai különbségének fluk-
tuációját. Ha mindkét készülék stabilisan működik, akkor ez a
fluktuáció csupán az egyes észlelések Poisson-fluktuációjának ösz-
szege:

$$\sigma_{1-2}^2 = \bar{n}_1 + \bar{n}_2 \quad /3/$$

\bar{n}_1 ill. \bar{n}_2 -vel jelölve az első illetve a második teleszkóp korri-
gált kétórás méréseinek átlagát. A 4a, b ábra tünteti fel a redukált
kétórás mérések különbségeit. A vízszintes vonalak az átlagtól
rendre $\sqrt{\bar{n}_1 + \bar{n}_2}$, $2\sqrt{\bar{n}_1 + \bar{n}_2}$, $3\sqrt{\bar{n}_1 + \bar{n}_2}$ -vel térnek el. A számított
fluktáció körülbelül ugyanakkorra mint $\sqrt{\bar{n}_1 + \bar{n}_2}$, ugyanis

$$\begin{aligned} \sigma_{1-2} &= 482 && \pm 32 \\ \text{míg} & \sqrt{\bar{n}_1 + \bar{n}_2} &= 463 && \pm 35 \end{aligned}$$

Amennyiben /3/ egyenlőség nem áll fenn, a készülékek kismértékű
instabilitásával állunk szemben. Az instabilitás mértékéről hoz-
závetőlegesen a következő eljárással tájékozódhatunk:

Jelentse σ_1^2 az első teleszkóp korrigált kétórás leolvasásainak fluktuációját, amely összetevődik a Poisson ingadozásból $|\bar{n}_1|$, az első teleszkópon áthaladó kozmikus sugárfluxus valódi szisztematikus változásának amplitudójából $|\sigma_{1c}^2|$ és a készülék instabilitásától származó fluktuációból $|\sigma_{1s}^2|$.

σ_2^2 , σ_{2c}^2 és σ_{2s}^2 -al a második teleszkóra vonatkozó analóg mennyiségeket jelöljük. Ha a két teleszkóp spektrális érzékenységeinek különbségétől eltekintünk /amit azonos geometriával felépített és egymás mellett elhelyezett készülékek esetében, így a mi esetünkben is, megtehetünk/, akkor

$$\sigma_{1c}^2 / \bar{n}_1^2 = \sigma_{2c}^2 / \bar{n}_2^2 = \sigma_c^2 \quad /4/$$

A fluktuációk szuperpozíciójából pedig

$$\sigma_1^2 = \bar{n}_1 + \sigma_{1c}^2 + \sigma_{1s}^2 \quad 5a$$

és $\sigma_2^2 = \bar{n}_2 + \sigma_{2c}^2 + \sigma_{2s}^2 \quad 5b \quad /5/$

míg $\sigma_{1,2}^2 = \bar{n}_1 + \bar{n}_2 + \sigma_{1s}^2 + \sigma_{2s}^2 \quad 5c$

következik. A /5c/ egyenlet csak akkor igaz, ha $\bar{n}_1 \approx \bar{n}_2$.

Ha \bar{n}_1 és \bar{n}_2 között számottevő különbség van, akkor a különbség fluktuációja helyett a relatív intenzitások különbségének /vagyis $\frac{\bar{n}_1}{\bar{n}_2} - \frac{\bar{n}_2}{\bar{n}_2}$ / fluktuációjával kell számolni. A mi esetünkben $\bar{n}_1/\bar{n}_2 = 1,015 \pm 0,004$ tehát /5c/ az eredeti alakban alkalmazható.

Az észlelési adatokból megállapítható, hogy

$$\sigma_1^2 = 138\,500 \pm 18\,300 \bar{n}_1 = 107\,976 \pm 25$$

$$\sigma_{1,2}^2 = 232\,300 \pm 3\,600$$

$$\sigma_2^2 = 157\,600 \pm 21\,300 \bar{n}_2 = 106\,402 \pm 25$$

ezek felhasználásával /5/ egyenletrendszerből /4/ segítségével

$$\sigma_{1s}^2 = -1900 \pm 43\,000 \quad \text{vagyis} \quad \sigma_{1s}/\bar{n}_1 = \text{imaginárius} \quad \%$$

$$\sigma_{2s}^2 = 19\,800 \pm 44\,600 \quad \sigma_{2s}/\bar{n}_2 = 1,32 \pm 1,44 \quad \%$$

$$\sigma_c^2 = (0,278 \pm 0,179) 10^{-5} \quad \sigma_c = 1,67 \pm 0,54 \quad \%$$

A készülékeknél szignifikáns instabilitást nem találtunk,
amint az várható volt a /3/ egyenlőség fennállása miatt.

[1] Guanajato-i konferencia, 1955. szept 14.

(SCRIV Newsletter N^o 1.56.p.7)

Érkezett 1958. VII. 11.

KFKI Közleményei 6. évf. 3. sz. 1958.

RADIÓFREKVENCIÁS ENERGIAMODULÁCIÓ THONEMAN IONFORRÁSNÁL

Irta: Erő János

Atomfizikai Osztály

Összefoglalás

Szcintillációs számláló útján történő detektálással olyan energiaanalizálót készítettünk, amely az ionsugár energiaspektrumát kb. $25 \mu\text{s}$ alatt vette fel. Ily módon külön lehetett választani az alacsony és a rádiófrekvenciás modulációkat. Üzemi körülmények között 50–60 eV nagyságú rádiófrekvenciás moduláció volt kimutatható. A spektrum a szinuszfüggvény amplitudó eloszlására jellemző $1/\sqrt{a^2-y^2}$ alakot mutatta. Az ionsugarat megfelelő nagyságú és fázisu rádiófrekvenciás téren átfuttatva az energiamodulációt meg lehetett szüntetni, s ezzel a spektrum szélessége 15 eV alá csökkent.

Bevezetés

A Thoneman-féle rádiófrekvenciás ionforrásból az ionok - mint ismeretes - a kiszívó szonda feszültségének megfelelő energiával lépnek ki. Általános nézet szerint [1] az ionok energiaszórása igen kicsi, hiszen az ionizációhoz szükséges energiát a gázkisülés elektronjai rádiófrekvenciás térből nyerik, amely az ionokat nagy tehetetlenségük következtében nem tudja felgyorsítani. Kimutatható azonban [2] hogy az ionok is vehetnek fel energiát a nagyfrekvenciás térből, nevezetesen ha a katód közelében a kiszívó egyenfeszültség hatására már felgyorsult ionok olyan rádiófrekvenciás térbe jutnak, amelyet a periodusidőnél rövidebb idő alatt tudnak befutni.

Korábbi mérések [2],[3] azt mutatták, hogy az energiaszórás általában messze meghaladja a termikus értéknek megfelelő, elméletileg várható nagyságot. Az aránylag kis ionáram $\sim 1 \text{ mA}$ esetén végzett mérések szerint [2] több száz eV szórást okozhatnak a katód felületén fellépő apró átütések. Ezek megszüntetése után a

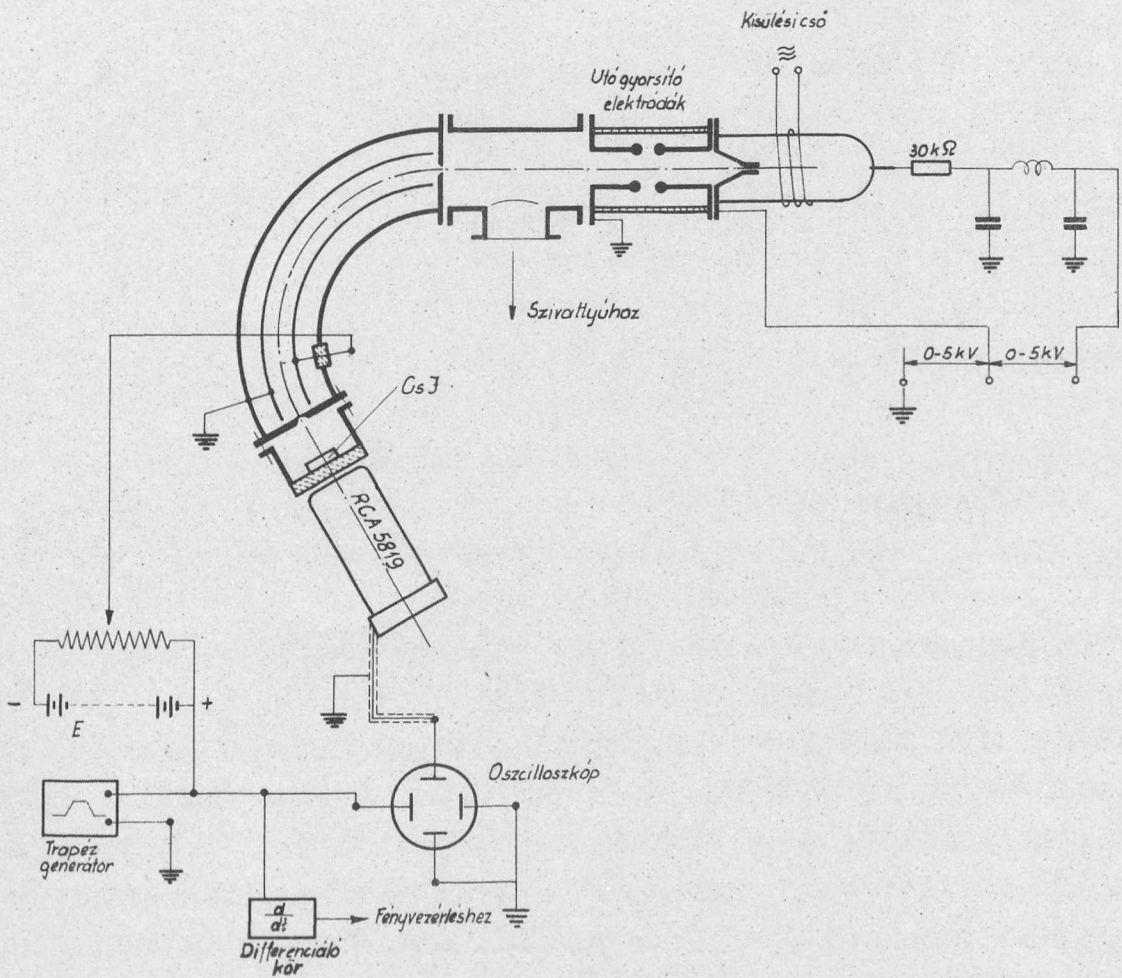
spektrum szélessége 40-50 eV-ra csökkent le. Ezen belül a rádiófrekvenciás moduláció kimutatása a mérőberendezés bizonyos mértékű instabilitása miatt egyértelműen nem volt lehetséges. A néhány mA-es ionáram mellett felvett energiaspektrumok [3] még az átütések teljes megszüntetése után is 100 eV, sőt ennél nagyobb energiaszórást mutattak, jellegzetes csucsos spektrumalak mellett. Bár a spektrum alakjából és az energiaszórásnak a rádiófrekvenciás tértől való függéséből rádiófrekvenciás energiamodulációra lehetett következtetni, semmi biztosíték sem volt arra nézve, hogy az energiaszórás eredete nem valamilyen alacsony frekvenciájú, elsősorban hálózati feszültség ingadozás-e. Az alacsony frekvenciájú moduláció lehetőségének kiküszöbölése legbiztosabban oly mérési módszer alkalmazásával történhetett, amelynél az energia analízishez szükséges idő elhanyagolható a moduláció periódusidejéhez képest. Az energiaspektrumot ezek szerint 1/1000 mp-nél rövidebb idő alatt kellett felvenni, ami egyben azt is biztosította, hogy a feszültségforrások instabilitása a mérési eredményt ne befolyásolja. Ily módon remélhető volt, hogy a rádiófrekvenciás moduláció kérdése egyértelműen eldönthető lesz.

A kísérleti berendezés

Az ionenergia mérésére a [2]-ben ismertetett elektrosztatikus eltérítő szolgált. A gyors analízis természetesen nem volt megvalósítható elektrométeres detektálással, mert annak időállandója sec. nagyságrendű. Ezért detektorként vékony CsJ szcintilláló kristályt alkalmaztunk, amelynek fényét fotomultiplier regisztrálta. A kristály utánvilágításából és az elektronika időállandójából adódó időfelbontás $1\ \mu\text{s}$ körül mozgott. A gyors energiaanalízis úgy történt, hogy az analizátor eltérítő feszültségének trapézfeszültséggel való bemodulálása útján az ionnyalábot igen gyorsan elfuttattuk az analizáló rés előtt. A trapézfeszültség felfutó meredeksége $0,4\ \text{V}/\mu\text{s}$ volt, ami figyelembe véve az analizáló $A = 10\ \text{eV}/\text{V}$ értékű állandóját, azt jelentette, hogy egy 100 eV szélességű spektrumot $25\ \mu\text{s}$ alatt lehetett meganalizálni.

A berendezés kapcsolási rajza az 1. ábrán látható. Az ionok 0,1 mm széles résen át jutottak az analizátorba, melynek eltérítő feszültségét E telepsor szolgáltatta. Ezt a feszültséget modu-

lálta meg a trapézgenerátor. A moduláló feszültség egyúttal egy oszcilloszkóp vízszintes eltérítését adta és differenciáló kör útján az oszcilloszkóp fényintenzitását is szabályozta. Ezzel elérhető volt, hogy az oszcilloszkóp csak akkor világított, amikor az ionnyaláb az analizáló rés előtt az alacsony energiájú tartományból a magasabb energiák felé futott át. A trapézgenerátor frekvenciája általában a hálózati frekvenciával egyezett meg, de meg volt a lehetőség folyamatos változtatásra is.



1. ábra

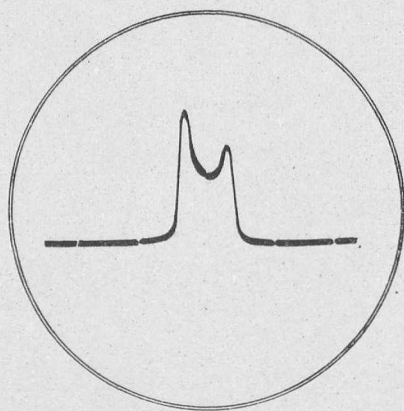
Az analizáló rés szélessége 0,2 mm volt, ami kb. 1,5-2 %-os felbontóképességet eredményezett. A rés mögött elhelyezett 1 mm vastag CsJ kristályban az ionok olyan intenzitású fényt keltettek, hogy a multiplier jelimpulzusai 1,5-2 keV ionenergia felett már kiemelkedtek a zajimpulzusokból és 3 keV felett azoknál nagyságrendekkel nagyobbak voltak. 2 keV alatti kihuzófeszültség e-

setén az ionok még az eltérítő előtt néhány kV-os utángyorsítást kaptak.

A multiplier jeleit az oszcilloszkóp vertikális lemezpárjára adva, az ernyőn közvetlenül az energiaspektrum jelent meg. Az energiaskála hitelesítése a spektrum adott eltolásához szükséges eltérítő egyenfeszültség változás közvetlen megmérése útján történt.

Mérési eredmények

Az első méréssorozat alkalmával az ionforrást elhagyó ionok nagyfrekvenciás tértől teljesen elárnyékolva tették meg az utat az analizátorig. Egy tipikus, 3000 V kiszívófeszültség mellett felvett spektrumot mutat a 2. ábra. A spektrumon látható osztások 55 eV energia különbségnek felelnek meg, így a spektrum szélessége 50 eV-nak adódik. A spektrum felvétele 20-25 μ s időt vett igénybe, a kapott

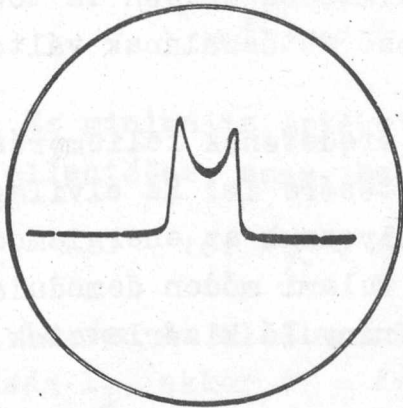


2. ábra

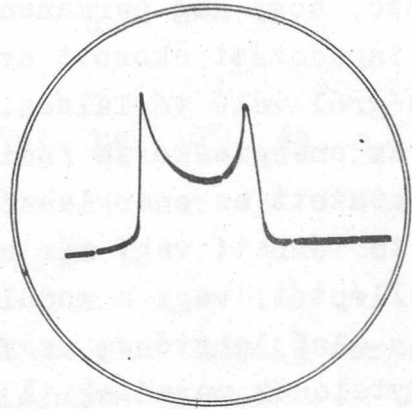
spektrumalak tehát vagy stationer energiaszórásból adódott, vagy több Mc frekvenciájú moduláció eredménye. Míg az első feltevés esetén a nagy energia szórást és a jellegzetes, két csuccsal bíró spektrumalakot egyszerű módon nem tudjuk megmagyarázni, addig a nagyfrekvenciás moduláció feltételezésével a magyarázat kézenfekvő. Az analízis ideje alatt ugyanis a valójában homogén nyaláb a moduláció következtében több százszor elfut az eltérítő analizáló rése előtt, aminek következtében ugyanennyi fényimpulzus jön létre a kristályban. Az 1 μ s időállandóju detektáló rendszer ezeket az impulzusokat integrálja, s így spektrumként a szinuszfüggvény amplitudójának valószínűségi eloszlására jellemző $1/\sqrt{a^2+y^2}$ spektrumalak jelenik meg.

A nagyfrekvenciás modulációt nyilvánvalóan a kisülést létrehozó rádiófrekvenciás tér okozza. Ezt bizonyítja az a tény is, hogy a spektrum szélessége a rádiófrekvenciás térerősségtől nagymértékben függ. A 3. ábrán látható két felvétel azonos intenzitású kisülés esetén lett felvéve, egyik esetben /a/ a gerjesztő mág-

nestér optimális beállítása mellett, erősen lecsökkentett oszcillátor teljesítménynél, míg a másik esetben /b/ az oszcillátor maximális teljesítményénél az optimálástól eltérő mágneses térerősség alkalmazásával. Jól látható, hogy a két csucs közötti távolság 45 eV-ról /3a.ábra/ a megnövekedett rádiófrekvenciás tér hatására 86 eV-ra /3b.ábra/, vagyis csaknem kétszeresére növekedett meg.



3/a.ábra



3/b.ábra

A 3.ábrán látható mindkét spektrum 4000 V-os kiszivófeszültség mellett lett felvéve. A kiszivófeszültség csökkentése a spektrum bizonyos mértékű elkeskenyedését eredményezte. Ez a hatás elsősorban kis intenzitású kisülés esetén volt számottevő, amikor is a kiszivófeszültséget 4000 V-ról 2000 V alá csökkentve a spektrum szélessége mintegy 30-35 %-al csökkent. Intenzív kisülésnél ez a változás csak 10-15 %-ot tett ki.

A Mc alatti frekvencia tartományban kizárólag hálózati moduláció volt észlelhető. Ennek megfigyelése a trapézagenerátor frekvenciájának a hálózati frekvenciától való kis elhangolásával történt, ami által az ionnyaláb az analizáló rés előtt a hálózati feszültség különböző fázisaiban haladt át. Ennek megfelelően hálózati moduláció esetén a spektrum a különbségi frekvenciával oszcilláló mozgást végzett. Figyelemre méltó, hogy a hálózati moduláció megszüntetésére nem elegendő a kiszivó feszültség kellő mértékű szűrése, hanem a kisülés intenzitását is igen stabilan kell tartani. Ellenkező esetben a kisülés impedanciája változó, ami a védőellenálláson fellépő feszültségesés megváltozását, vagyis végeredményben a kiszivófeszültség ingadozását okozza. Különösen nagy

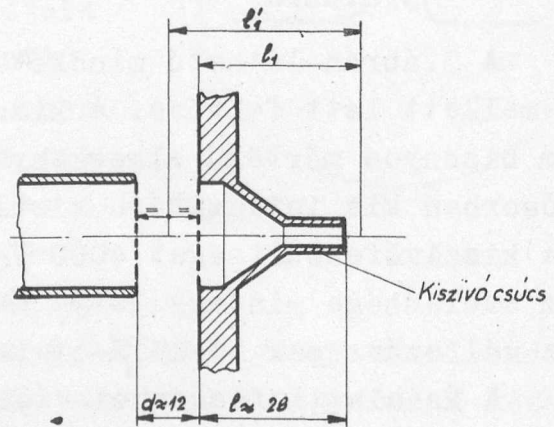
volt ez az effektus a [3]-ban ismertetett háromfázisú mágnes tér alkalmazása esetén, mert ezzel időben állandó mágneses térerősséget nem lehetett megvalósítani, márpedig a kisülés intenzitása ettől igen nagy mértékben függ. Nagy rádiófrekvenciás teljesítménynél 150-200 eV-os hálózati moduláció is fellépett, és ez okozta a [3]-ban említett nagy spektrumszélességet. Hogy az energiaszórás milyen érzékenyen függ a kisülés intenzitásától, arra jellemző, hogy még permanens mágnes alkalmazása esetén is több eV-os ingadozást okozott az oszcillátorcső fűtőszálának váltófeszültségről való táplálása.

Az energiaszórás rádiófrekvenciás eredetének felismerése utat mutatott az energiaszórás megszüntetésére is. Ez elvileg két módon történhet: vagy már eleve megakadályozzuk az energiamoduláció felléptét, vagy a modulált nyalábot valami módon demoduláljuk. Az első lehetőség megvalósítására irányuló kísérleteink eredménytelenek maradtak. A modulációt minden valószínűség szerint a kiszívó csúcson kialakuló rádiófrekvenciás tér okozza, és ennek sem megszüntetése, sem lecsökkentése a kisülés lényeges eltorzítása nélkül nem sikerült.

Több eredményt ígért a demodulálás megvalósítása. Ehhez az ionforrásból kilépő ionsugarat olyan rádiófrekvenciás téren kell átfuttatni, amelyből azok energiát tudnak felvenni. E célból az utógyorsítást végző elektródák helyé-

be két, egymástól $d = 12$ mm távolságra lévő fémhálót helyeztünk /4.ábra/. A két háló között a nagyfrekvenciás impedancia nagy volt, ezért itt erős rádiófrekvenciás tér alakult ki az oszcillátor szórt tere hatására.

Könnyen kimutatható, hogyha a két háló között a térerősség $E = E_0 \sin(\omega t + \varphi_0)$ akkor ebbe a térbe t' időpillanatban belépő



4. ábra

e töltésű, v sebességű részecske energiája megváltozik

$$\Delta \mathcal{E}_1 = \frac{v E_0 e}{\omega} \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{1 - \cos \Delta \varphi} \cdot \sin(\omega t' + \varphi_0 + \frac{\Delta \varphi}{2}) \dots \quad /1/$$

értékkel, feltéve, hogy a részecske energiája ennél jóval nagyobb. A kifejezésben szereplő $\Delta \varphi = \frac{d}{v}$ az átfutás idejének megfelelő fázis-
szög. Ha a részecskenyaláb már eredetileg is rendelkezett egy
 $\Delta \mathcal{E}_0 = \mathcal{E} \sin \omega t$ modulációval, akkor az eredő energiaingadozás:

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}_0 + \Delta \mathcal{E}_1 \dots \quad /2/$$

lesz. Ez minimális értéket akkor vesz fel, ha $\Delta \mathcal{E}_0$ és $\Delta \mathcal{E}_1$ fázisa ellentétes, azaz, ha

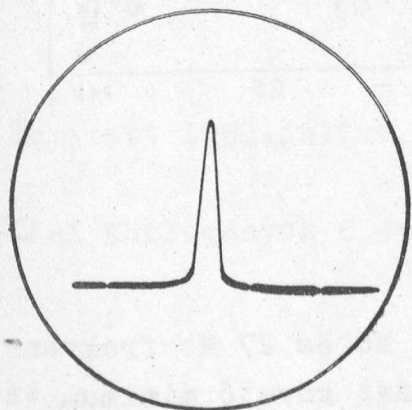
$$\omega t' + \varphi_0 + \frac{\Delta \varphi}{2} = \omega t + (2n+1)\pi \dots \quad /3/$$

Legyen az első moduláció helyétől az első hálógig terjedő távolság l_1 , akkor $t' = t + \frac{l_1}{v}$, és a fázisfeltétel

$$\frac{\omega}{v} (l_1 + \frac{d}{2}) + \varphi_0 = (2n+1)\pi$$

lesz. Ez meghatározott v_1 sebességeknél elégithető ki. $l_1' = l_1 + d/2$
Jelöléssel /4.ábra/:

$$\frac{1}{v_1} = \frac{(2n+1)\pi - \varphi_0}{l_1' \omega} \quad /4/$$

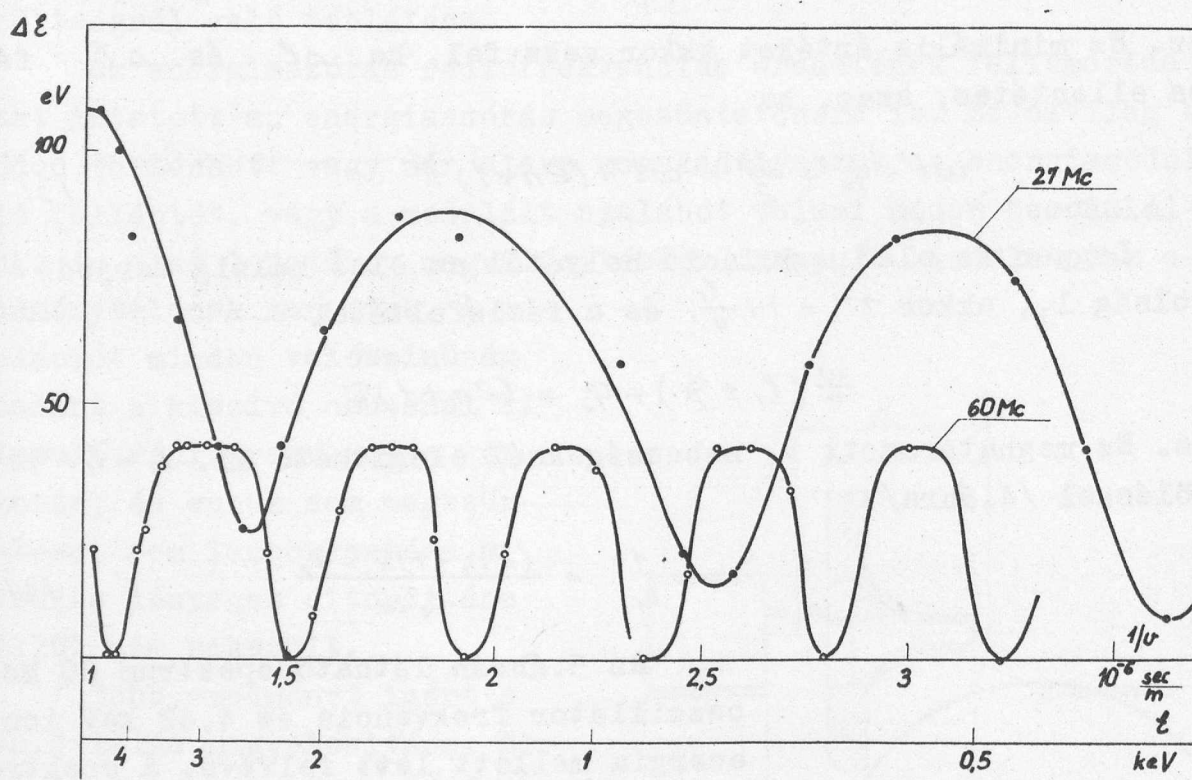


5.ábra

Az 5.ábrán látható spektrum 60 Mc oszcillátor frekvencia és 4,42 keV ion-energia mellett lett felvéve. A spektrum két csúcsa nemcsak közelebb került egymáshoz, hanem teljesen egybeesett, mert a demoduláló térnek nemcsak fázisa, hanem amplitudója is megfelelő volt, s az eredeti modulációt teljesen meg lehetett szüntetni. A vonal szélessége mindössze 15 eV, ami az energiaszórásra kb. 3 % felső határt ad, de figyelembe kell venni, hogy ez az érték már a berendezés felbontóképességének határán mozog.

Az ionenergiát a fenti 4,42 keV-ről fokozatosan csökkentve a spektrum két csúcsa először különválnak, majd meghatározott ener-

giáknál ismét egybeesik. Hasonló jelenség volt észlelhető 27 Mc oszcillátor frekvencia esetén is, azzal a különbséggel, hogy ekkor a minimumok helyén a két csucs nem esett össze teljesen. A 6. ábra a spektrum két csucsának távolságát $|\Delta \xi|$ tünteti fel az



6. ábra

ionok reciprok sebességének függvényében 60 Mc és 27 Mc frekvenciáknál. A (4) összefüggés alapján két egymást követő minimum távolságának ismeretében meg tudjuk határozni az első rádiófrekvenciás moduláció helyét. Legyen u_i . $\Delta_i = \frac{1}{v_{i+1}} - \frac{1}{v_i}$ ahol v_i ; az i -ik minimumnak megfelelő ionsebesség, akkor 4-ből:

és
$$\Delta_i = \frac{2\pi}{\ell'_i \omega}$$

$$\ell'_i = \frac{\ell}{v \Delta_i}$$

60 Mc-nál Δ ; ; átlagértéke: $\Delta_{60} = 0,44 \cdot 10^{-6}$ sec/m., amiből $l' = 38$ mm, míg 27 Mc-nél $\Delta_{27} = 1,1 \cdot 10^{-6}$ sec/m, ebből $l' = 34$ mm adódik. A 4. ábrán látható, hogy a demoduláló hálók közepétől a kiszívó csucs elejéig terjedő távolság $l + \frac{d}{2} \approx 34$ mm, l' -re vonatkozó méréseink szerint tehát az energia moduláció helye közvetlenül a kiszívócsucs előtti sötét rétegben van.

Összefoglalva: a gyors analízis módszerével megállapítottuk, hogy a Thoneman-féle ionforrásból az ionok 40-50 eV-os rádiófrekvenciás energiamodulációval lépnek ki. Ez a moduláció megszüntethető, ha az ionokat megfelelő fázisban demoduláló téren futtatjuk át. Ily módon az energiaszórás jóval 3 % alá csökkenthető. A futási idő meghatározása útján megállapítottuk, hogy a primer moduláció a katód előtti sötétrétegben következik be.

Befejezésül köszönetet mondok Vályi Lászlónak, akinek munkája az előkészítő szakaszban nagy segítséget jelentett.

I r o d a l o m

- [1] D.Kamke: Handbuch d.Physik /Springer, 1956.Berlin/
- [2] J.Erő: Acta Phys.Hung. 5,391, /1956/
- [3] Erő J.; Vályi L.: K.F.K.I.Közl. 5, 414 /1957/

Érkezett 1958.július 17.

KFKI Közlemények 6.évf. 3.sz. 1958.

PLASZTIK FOSZFOROK VIZSGÁLATA NEUTRON ENERGIAMÉRÉS CÉLJÁRA

Irta: Neszmélyi András és Pála Gabriella

Atomfizikai Osztály

Összefoglalás

Hazai és külföldi gyártmányu plastik foszforok fényesség-energia összefüggését vizsgáltuk elektron és α részecske gerjesztés esetén. A kioltási együttható értéke $12,4 - 15,4 \cdot 10^{-3} \text{ g/MeV} \cdot \text{cm}^2$ között változott. Általános görbéket adunk meg szerves foszforokkal való energiamérés céljára.

A magfizika számára oly fontos szerves szcintillátorok által szolgáltatott impulzus amplitudó nehéz részecskék esetén az energiának nem lineáris függvénye - amint ezt a Birks által bevezetett [1] és dE/dx tág tartományában kísérletileg igazolt specifikus fluoreszcencia - specifikus energiaveszteség összefüggés tükrözi:

$$\frac{dS}{dx} = \frac{A \cdot \frac{dE}{dx}}{1 + kB \frac{dE}{dx}} \quad /1/$$

Az itt szereplő két konstans értékét anthracén és oldatfoszforok esetére többen vizsgálták [2-4], plastik foszfor esetében azonban tudomásunk szerint csak egyetlenegy közlés történt [5].

Az Atomfizikai Osztályon épült gyors-neutron spektrométer [6] gyors-lassu koincidencia rendszerében a lassu ág a plastik foszfort felhasználó szcintillációs neutron detektor jelei közül letiltja az adott neutron energia alatti jeleket /megelőző impulzusból lekéselt neutronok stb./ és így küszöb detektorként működik. A spektrométer átfogott energia sávjának ismerete megkívánja a felhasznált plastik foszforok amplitudó - meglökött maximális proton-energia függés ismeretét; a gyors koincidencia kör beállítása az utánvilágítási idő, a hatáskeresztmetszetek korrek-

ciója pedig a határfok-energia összefüggés meghatározását teszi szükségessé. A rendelkezésre álló - sokszor ismeretlen eredetű - foszforokra ezért a három jellemző adatot mérésekkel határoztuk meg, amelyek közül az energia-mérést az alábbiakban ismertetjük.

Mivel a neutron-energiamérés a plastik anyag nagy hidrogéntartalma miatt a meglökött protonok által történik, a mérés közvetlen célja az S/E függvény meghatározása protonokra. Alkalmass proton forrás hiányában ez direkt proton kalibrációval nem volt lehetséges, ezért az együtthatók értékének Compton elektronokkal és α részeckekkel való meghatározása után S/E -t 1 -ből a protonra vonatkozó dE/dx ismeretében [7] számítottuk.

Birks 1 -es összefüggése szerint $A dE/dx$ jelenti az egységni uton gerjesztett /ill. ionizált/ molekulák számát, amelyek fotonemisszióra képesek, míg a kB kioltási együttható a molekuláris kölcsönhatás következményeképpen létrejövő kioltás valószínűségének és az elsődleges fotonemisszió valószínűségének hányadosa. Ha dE/dx kicsi, mint pl. elektronok esetében, akkor

$$\frac{dS}{dx} = A \frac{dE}{dx}$$

azaz az amplitudó energiával arányos lesz. Nehéz részecskékre dE/dx nagy:

$$\frac{dS}{dx} = A \frac{1}{kB}$$

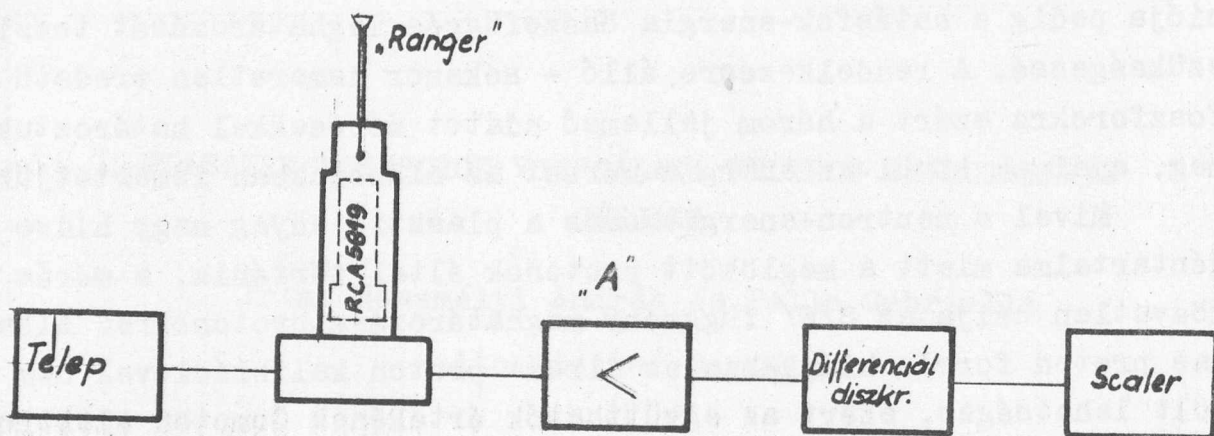
$$S = \frac{A}{kB} R$$

itt tehát az amplitudó a hatótávolsággal lesz arányos.

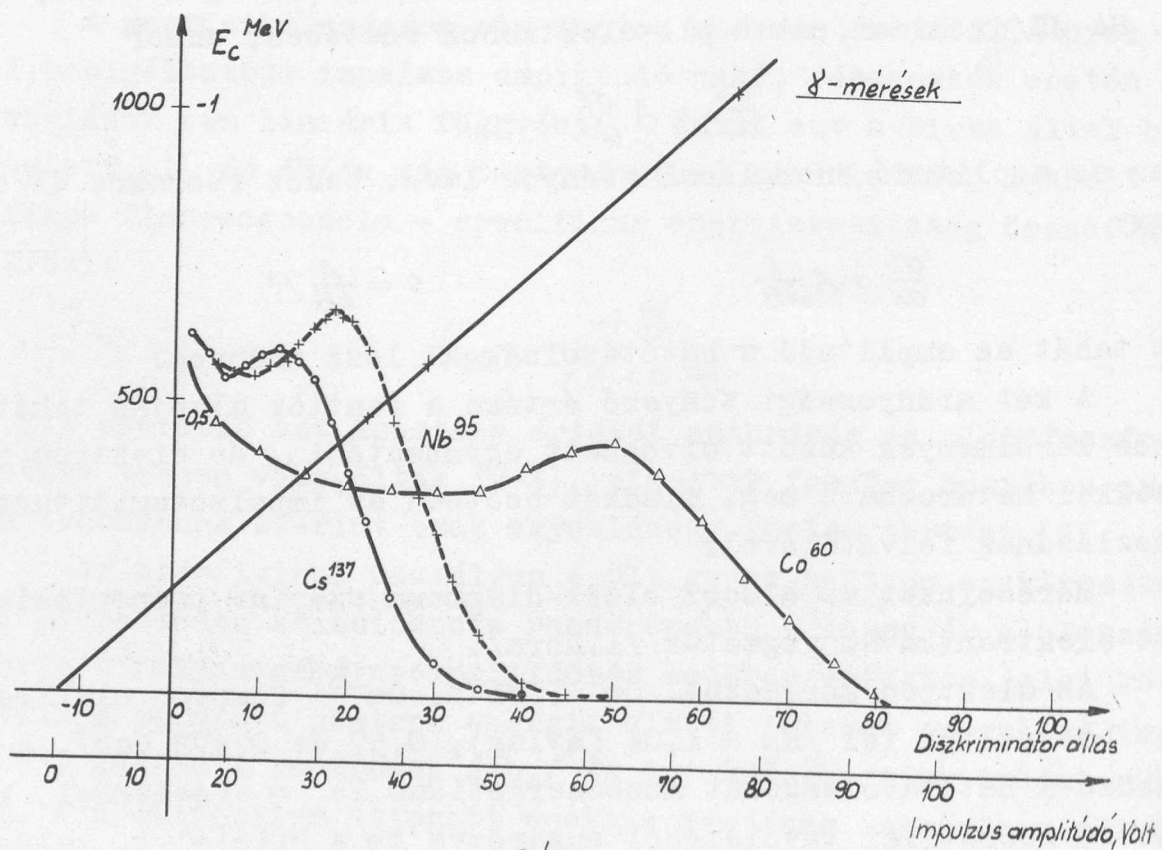
A két arányossági tényező értéke a fentiek alapján tehát azonos körülmények között elvégzett egymásutáni α és elektron mérésekkel határozható meg, mindkét esetben az impulzusamplitudók eloszlásának felvételével.

Méréseinket az alábbi blokk-diagramm szerint csoportosított elektronikával végeztük /1. ábra/.

Az elektron méréseknél Co^{60} , Nb^{95} , Cs^{137} Compton elektronjait használtuk fel $E_C = 1,04$ (átlag), $0,57$ és $0,478$ MeV/. A különböző α hatótávolságokat monoenergetikus Po α -részeckekkel, különböző geometriai távolságból sugározva be a kristályt, valószínűsítettük meg. A mérőfej felépítése lehetővé tette a hatótávolság pontos leolvasható- és reprodukálhatóságát viszonylag tág határok között. Egy foszfor mérésénél a preparátum csere vagy hatótávolság változtatás a mérési körülmények /elektronszorzó feszült-



1. ábra



2. ábra

Szerves foszforok kioltási tényezőinek összehasonlítása

A foszfor eredete vagy hivatkozás		Geometria	$10^3 \cdot k_B \frac{g}{cm^2 \cdot MeV}$	A V/MeV	Megjegyzés
Reynolds [3]		p-terphenyl oldat 5 g/l	8,8		
Birks [4]		anthracén	8,72		$\rho = 1,22$ g/cm ³ -el átszámított érték
Boreli [5]		plasztik	12,8		
		anthracén	8,3		
Radiológiai Osztály gyártmánya		Plasztik foszfor 50mm x Ø50mm henger	15,4	73	"a"
Nuclear Enterprises Ltd gyártmányu NE 102		" 50mm x Ø30mm henger	12,6	72,5	"b"
		" 50mm x Ø37mm henger	12,4	72,1	"c"
		" 20mm x Ø28 mm henger	12,2	71,0	} azonos foszfor- ból ki- vágott darabok "d"
		" 5 mm x Ø28 mm henger	11,8	76,2	

ségének ki- vagy bekapcsolása, a foszfor elmozdulása stb./ legcsekélyebb megváltozását sem tette szükségessé.

A vizsgált foszforok mérete tág határok között változott /I.táblázat/, montirozásukat azonban egységes módon oldottuk meg: a palást szilikon olajjal illesztett alumínium fóliával lett reflektálva, a tetőlapra pedig kb. $0,1 \text{ mg/cm}^2$ -es alumínium réteget párologtattunk rá.

Hazai foszforra vonatkozó mérési eredményt tüntet fel a 2. és 3. ábra. Az energia egyenes berajzolásánál a spektrum meredek homlokának középpontját azonosítottuk a Compton energiával. A diszkriminátor valódi zérus pontja -13 V és a megfelelő max. Compton energiák egy egyenesre esnek, bizonyítván az impulzusamplitudó lineáris energia-függését. A különböző hatótávolságokhoz tartozó α spektrumok maximumai ismét egy egyenessel köthetők össze.

Mérési eredményeinket az I.táblázat tartalmazza, ahol k_B értékét a relatív fékezőképesség energiafüggetlenségének közelítő és általánosan használatos feltételezésével a levegőre vonatkoztatva fejeztük ki, értékét pedig a fizikailag többebb mondó $\text{g/cm}^2 \cdot \text{MeV}$ -ben adtuk meg /néhány szerző cm/MeV -et használ/. A fel-tüntetett A értékek a foszfor és elektronika együttes jellemzői. k_B azonban csak a foszforra jellemző. Célszerű azért /1/-et az alábbi formában rögzíteni:

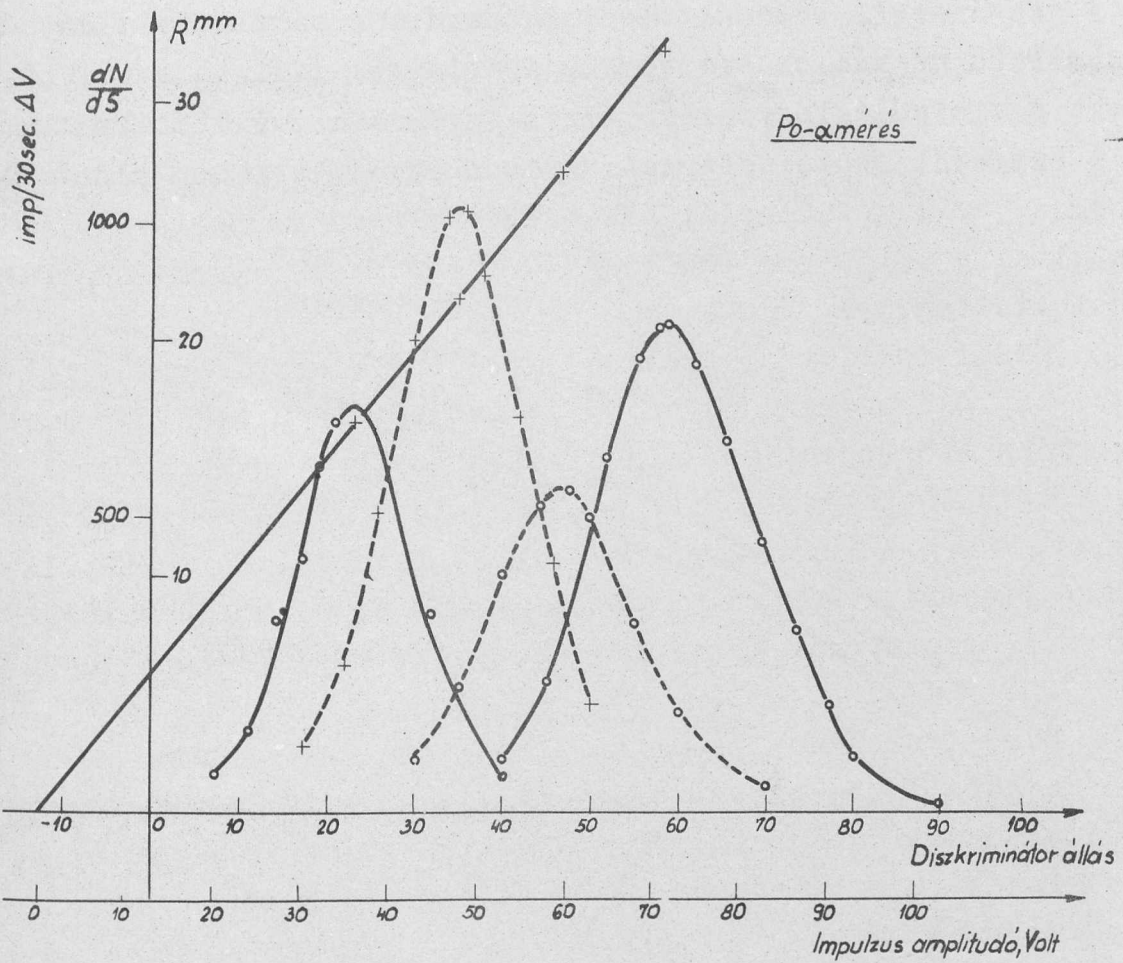
$$\frac{dS}{dE} = A \frac{1}{1 + k_B \frac{dE}{dx}} = A f(E); \quad F(E) = \int_0^E f(E) dE \quad /2/$$

Neutron energia mérésnél a mért proton amplitudó spektrumot: $n(S) = dN/dS$ -t /2/ segítségével írhatjuk át energia spektrummá:

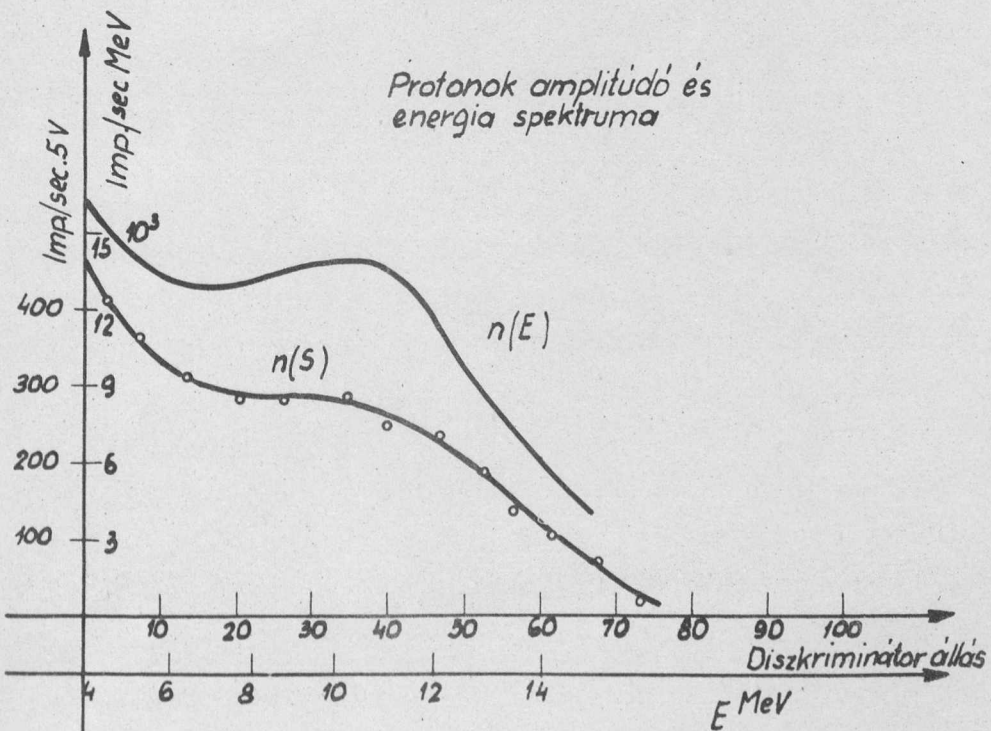
$$n(E) = \frac{dN}{dE} = A \cdot f(E) \cdot n(S)$$

Erre egy példát szolgáltatathat a 4. ábra 14 MeV-es neutronokra vonatkozó spektruma, melyet a b jelű foszforral vettünk fel. A max. proton energiát itt is a γ spektrumhoz hasonlóan olvastuk le.

Szerves foszforokkal való energia méréshez, mivel A minden képletből együtthatóként leválasztható, k_B -vel paraméterezett görbesereget $F(E)$ illetve $f(E)$ -t használhatunk. Az általunk mért tartományra vonatkozóan az 5. és 6. ábrán adunk meg ilyen görbéket. A 4. ábra mérési eredményét is berajzoltuk, amely jó egyezést mutat a b foszforral.

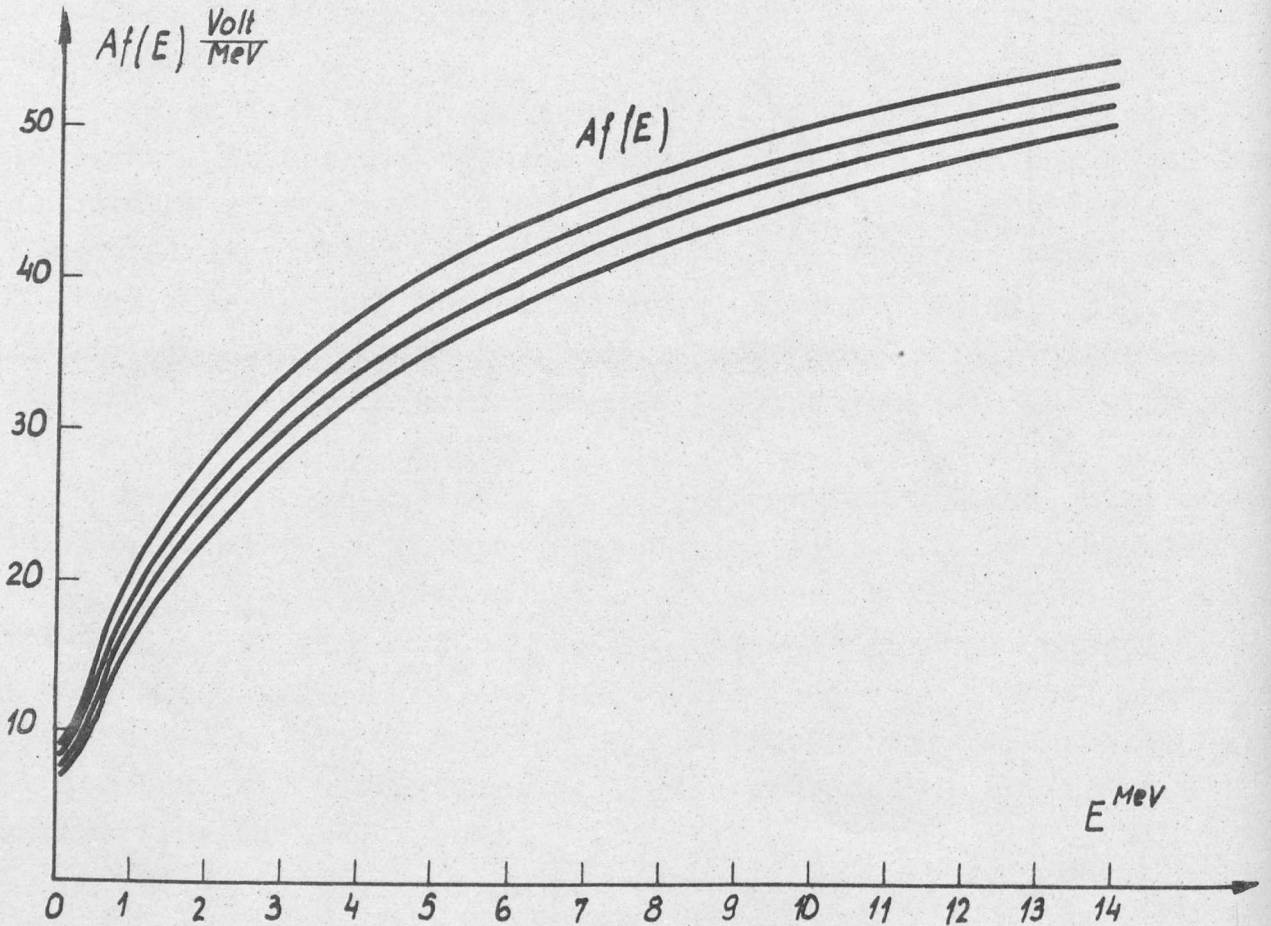


3. ábra



4. ábra

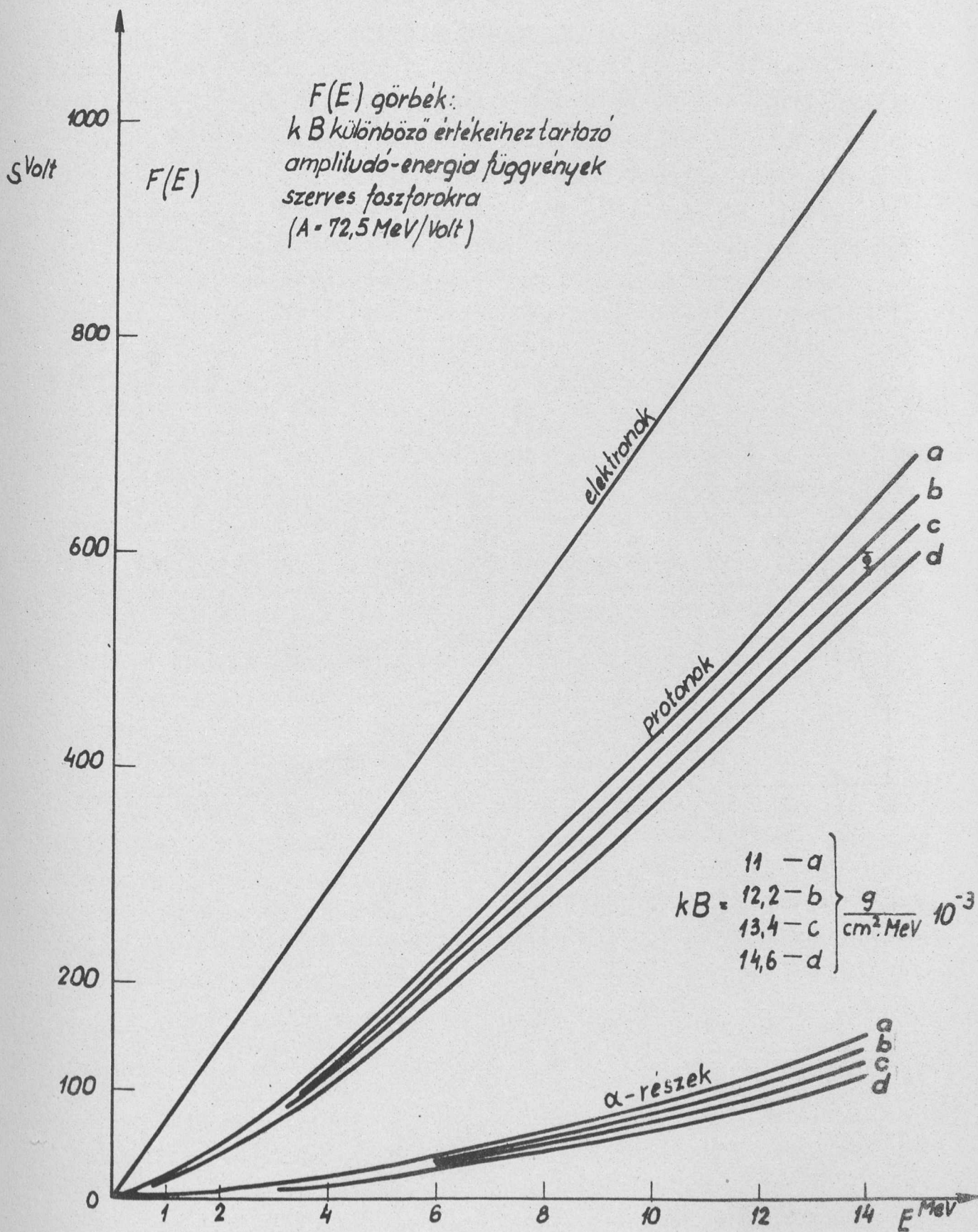
Az energiamérésnél természetesen A értéke a feloldással van kapcsolatban: azonos elektronikus erősítés mellett a több fotoelektront kibocsátó foszfor négyzetgyökösen jobb feloldást ad. Ilyen szempontból az anthracén igen előnyös. A könnyű készíthető-



5. ábra

ség és megmunkálhatóság, valamint a gyorsabb lecsengési idő azonban a plastik foszfor nagy előnye a neutronmérések szempontjából, ahol a kellő hatásfokot a nagy térfogat biztosíthatja.

Befejezésül köszönetet mondunk Keszthelyi Lajos kandidátusnak a munkával kapcsolatban folytatott értékes diszkusszióért.



6. ábra

I r o d a l o m

- [1] Birks: Phys.Rev. 84,364 /1951/
- [2] Harrison: Nucleonics 10/1952/ no 6.p 40
- [3] Reynolds: Nucleonics 10/1952/ no 7.p 46
- [4] Birks: Scintillation Counters, Pergamon Press 1953
- [5] Boreli-Grimeland: Nouvo Cimento II /1955 Aug./ p.336
- [6] Hrehuss, Neszmélyi, Simonyi: KFKI Közlemények Vol.6. p.26
- [7] Segré: Experimental Nuclear Physics Wiley 1953 p.188.

Érkezett 1958.jul.14.

KFKI Közlemények 6.évf. 3.sz. 1958.

FINOMKRISTÁLYOS SZÉNFELESÉGEK ÁLTAL SZÓRT INTENZITÁS SZÁMITÁSÁRÓL

Irta: Szabó Pál

Neutronfizikai Osztály

Összefoglalás

Finomkristályos szenekről szórt intenzitást tárgyaljuk, mint a krisztallit-méretek függvényét különböző mértékű rendezetlenségeknél. A tárgyalásból kiderül, hogy a krisztallit-méretek meghatározásában használatos intenzitás-képletek nem veszik helyesen figyelembe a rendezetlenség fajtáját és mértékét. Emiatt a szokásos módon meghatározott krisztallit-méretek nem egészen helyesek. Tárgyalásunk a rendezetlenségeket kellő módon figyelembeveszi, és így lehetőséget nyújt a rendezetlenség mértékének kísérleti meghatározására és ezzel - a krisztallit-méretek helyesebb meghatározásán túlmenően - a finomkristályos szenek szerkezetének az eddiginél jobb megismerésére. Vázzuk, hogy ennek a lehetőségnek a kihasználásához milyen neutron-diffrakciós méréseket kell végezni.

I. Előzmények

A finomkristályos szénfeleségek /aktivszenek, kormok/ krisztallitméreteinek a Debye-Scherrer vonalak szélességéből való meghatározásával már 1941 előtt is sokat foglalkoztak [1]. Az ilyen mérések nagyban hozzájárultak annak az elképzelésnek a kialakításához, amellyel ezeknek a technikailag is fontos szénfeleségeknek a szerkezetéről rendelkezünk.

A krisztallitméretek csökkenésével együtt az interferenciaképben az intenzitás-arányok jellegzetes módon megváltoznak. Az interferenciakép ilyen sajátosságait Arnfelt nyomán [2] röviden a következőképpen magyarázzák. A grafitok krisztallitméreteinek csökkenésével együtt a krisztallitok szerkezetében egyre nagyobb mértékű rendezetlenség lép fel. Ez abban áll, hogy a hexagonális \bar{a}_3 krisztallográfiai tengelyre merőleges rácssíkok - párhuzamosságukat megtartva - a grafit szerkezetben meghatározott helyzetükhöz

képeket rendezetlenül eltolódnak és elfordulnak. A rendezetlenség annál nagyobb mértékű, minél kisebbek a kristallitok.

Az ilyen grafitféleségek kristallitméreteinek a Debye-Scherrer vonalak szélességéből való meghatározásához ugyanazokat a számításokat alkalmazták, mint a rendezetlenség-mentes kristallitok méreteinek a meghatározására. Ez az eljárás természetesen legalábbis indokolásra szorult.

II. Warren módszere

1941-ben Warren közölt számításokat [3], amelyek bizonyos módosítással igazolni látszanak ezt az eljárást. A finomkristályos szénféleségek kristallitméreteinek a Debye-Scherrer vonalak szélességéből való meghatározását azóta Warren számításai alapján végzik [4].

Warren N_3 darab egyforma, $N_1\bar{a}_1$ és $N_2\bar{a}_2$ élvektorú, egymással párhuzamos és egymástól a_3 távolságban elhelyezkedő rácssíkból álló kristallitok röntgenszórását tárgyalja azzal a feltételezéssel, hogy ezek a síkok a grafit szerkezetben meghatározott helyzetükhöz képest \bar{a}_1 - és \bar{a}_2 -vel párhuzamosan teljesen rendezetlenül eltolódva fordulnak elő az egyes kristallitokban. $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$ a grafit ortohexagonális elemi cellájának élvektorai, N_1, N_2 és N_3 egész számok./

Rendezetlen kristallit-halmazok által valamely irányban szórt intenzitást úgy kapjuk meg, hogy az egy kristallit által szórt intenzitást integráljuk a kristallit összes lehetséges térbeli helyzeteire. Ezt az integrálást az A_1, A_2, A_3 derékszögű reciprok-rács koordináták mint változók szerint az

$$\left(\frac{A_1}{a_1}\right)^2 + \left(\frac{A_2}{a_2}\right)^2 + \left(\frac{A_3}{a_3}\right)^2 = \left(\frac{2 \sin \nu}{\lambda}\right)^2$$

feltételnek eleget tevő felületen kell képezni, ahol ν az un. reflexiós szög, λ a röntgenfény hullámhossza. A következőkben - rövidség kedvéért - integrálon az ilyen integrálokat fogjuk érteni.

Warren számításai a következő állításokból indulnak ki:

1. A grafit reflexiói közül a finomkristályos szeneknél csak két típusú reflexió lép fel. a/ Az egyik fajta olyan, mint amelyet a mondott rácssíkok teljesen rendezetlen halmazától le-

hetne várni. Ezek a reflexiók tehát két indexszel /hk/ jellemezhetők, és intenzitásukat az

$$|F|^2 \frac{\sin^2 \tilde{\pi} N_1 A_1}{\sin^2 \tilde{\pi} A_1} \cdot \frac{\sin^2 \tilde{\pi} N_2 A_2}{\sin^2 \tilde{\pi} A_2} \quad /x/$$

függvény integrálja adja, ahol $|F|^2$ a grafit-térrács szerkezeti faktora. b/ A másik fajta pedig megfelel a grafit /00l/ típusu reflexióknak, és az ilyen reflexiók intenzitását az

$$|F|^2 \frac{\sin^2 \tilde{\pi} N_1 A_1}{\sin^2 \tilde{\pi} A_1} \cdot \frac{\sin^2 \tilde{\pi} N_2 A_2}{\sin^2 \tilde{\pi} A_2} \cdot \frac{\sin^2 \tilde{\pi} N_3 A_3}{\sin^2 \tilde{\pi} A_3} \quad /xx/$$

függvény integrálja szolgáltatja, ahol $|F|^2$ ugyanazt jelenti, mint előbb.

2. Ha a rácssíkok a fent mondott eltolódásokon kívül még rendezetlenül el is fordulnak, ez már nem változtatja meg a fellépő reflexiókat.

III. A Warren-féle számítás hiányosságai

A következő megfontolásokból látni fogjuk, hogy $|F|^2$ helyébe - Warren állításával /lád id.mű, /40/ egyenlet/ ellentétben - nem a grafitrács kristályszerkezeti faktorát, hanem a mondott síkokhoz tartozó síkrács szerkezeti faktorát kell tennünk; az l/a állítás még így is csak akkor helyes, ha a rendezetlen eltolódási lehetőség igen nagy, sokkal nagyobb, mint a_1 , illetve a_2 ; a 2/ állítás még ekkor sem exakt; az l/b állítás éppen annál kevésbé exakt, minél nagyobbak az eltolódások.

Az igen nagy eltolódási lehetőségek feltevése önmagában véve fizikailag megengedhetetlennek látszik. Hiszen a Warren-féle számítások alapján meghatározott N_1 -, N_2 -, N_3 -ra gyakran /pl. bizonyos kormoknál/ igen kis egész számok adódnak, és a kristallitok igen kicsi volta egyéb /pl. adszorpciós/ vizsgálatokkal is összhangban áll. Kis rácssíkok nagy eltolódásainak feltételezése azonban nyilván ellentétben áll a rácssíkok párhuzamosságának és egymástól való meghatározott távolságának a számításokban kihasznált feltevésével.

Ezért a következőkben - fenti állításaink igazolásán túlmenően - megkíséreljük megállapítani, milyen eltérésekre vezet a Warren-féle képletektől az, ha az igen nagy eltolódási lehetőség-

gek feltevése helyett kisebb, plauzibilis, pl. az \bar{a}_1 , ill. \bar{a}_2 irányban legfeljebb a_1 , ill. a_2 nagyságu eltolódási lehetőséggel számolunk.

IV. Számítások

Jelölje

$$\bar{r}_c = x_1 \bar{a}_1 + x_2 \bar{a}_2 + x_3 \bar{a}_3 \quad /1/$$

az egyes elemi cellák helyvektorát. Azokat a tényezőket, amelyek az említett integrálásnál gyakorlatilag konstansnak vehetők /és amelyeket Warren is így kezelt/ egyszerűen elhagyva, az intenzitást az

$$\left| \sum e^{2\pi i (x_1 A_1 + x_2 A_2 + x_3 A_3)} \right|^2 \quad /2/$$

összeg átlagértékének integrálja adja. /i a képzetes egység./ Az összegezés a kristallit összes elemi celláira, az átlagolás x_1 , x_2 , x_3 összes lehetséges értékeire vonatkozik.

1. Kis eltolódási lehetőség

Jelöljük a kristallitbeli szóbanforgó /egymástól n_3 indexszel megkülönböztetett/ rácssíkok eltolódásait $\delta_{n_3} \bar{a}_1$ - ill. $\epsilon_{n_3} \bar{a}_2$ - vel. Ekkor a /2/ kifejezés átlaga nyilván így írható:

$$\begin{aligned} & \left| \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} \sum_{n_3=1}^{N_3} e^{2\pi i [(n_1 + \delta_{n_3}) A_1 + (n_2 + \epsilon_{n_3}) A_2 + n_3 A_3]} \right|^2_{\text{átlag}} = \\ & = \frac{\sin^2 \bar{\pi} N_1 A_1}{\sin^2 \bar{\pi} A_1} \cdot \frac{\sin^2 \bar{\pi} N_2 A_2}{\sin^2 \bar{\pi} A_2} \cdot \left| \sum_{n_3=1}^{N_3} e^{2\pi i (n_3 A_3 + \delta_{n_3} A_1 + \epsilon_{n_3} A_2)} \right|^2_{\text{átlag}} = \\ & = \frac{\sin^2 \bar{\pi} N_1 A_1}{\sin^2 \bar{\pi} A_1} \cdot \frac{\sin^2 \bar{\pi} N_2 A_2}{\sin^2 \bar{\pi} A_2} \left\{ N_3 + \right. \quad /3/ \\ & \quad \left. + \sum_{\substack{n_3=1 \\ n_3 \neq n'_3}}^{N_3} \sum_{n'_3=1}^{N_3} e^{2\pi i [(n_3 - n'_3) A_3 + (\delta_{n_3} - \delta_{n'_3}) A_1 + (\epsilon_{n_3} - \epsilon_{n'_3}) A_2]} \right\}_{\text{átlag}} \equiv \\ & \equiv \frac{\sin^2 \bar{\pi} N_1 A_1}{\sin^2 \bar{\pi} A_1} \cdot \frac{\sin^2 \bar{\pi} N_2 A_2}{\sin^2 \bar{\pi} A_2} \cdot \overline{f(A_3)}. \end{aligned}$$

Ha most feltételezzük pl., hogy $0 \leq \delta_{n_3} \leq 1$, valamint $0 \leq \varepsilon_{n_3} \leq 1$, akkor az f/A_3 -ban szereplő kettős összeg általános tagjának átlaga:

$$\int_0^1 \int_0^1 e^{2\pi i [(\delta_{n_3} - \delta_{n_3}') A_1 + (\varepsilon_{n_3} - \varepsilon_{n_3}') A_2]} d\delta_{n_3} d\delta_{n_3}' d\varepsilon_{n_3} d\varepsilon_{n_3}' = \quad |4|$$

$$= \frac{1}{\pi^4 A_1^2 A_2^2} e^{2\pi i (\delta_{n_3} - \delta_{n_3}') A_1} \cdot \sin^2 \pi A_1 \cdot \sin^2 \pi A_2.$$

Tehát f/A_3 átlagértéke:

$$\overline{f(A_3)} = N_3 + \frac{1}{\pi^4 A_1^2 A_2^2} \sin^2 \pi A_1 \cdot \sin^2 \pi A_2 \cdot \sum_{n_3=1}^{N_3} \sum_{\substack{n_3'=1 \\ n_3 \neq n_3'}}^{N_3} e^{2\pi i (\delta_{n_3} - \delta_{n_3}') A_1} = \quad |5|$$

$$= N_3 - \frac{N_3}{\pi^4 A_1^2 A_2^2} \sin^2 \pi A_1 \cdot \sin^2 \pi A_2 - \frac{1}{\pi^4 A_1^2 A_2^2} \sin^2 \pi A_1 \cdot \sin^2 \pi A_2 \cdot \frac{\sin^2 \pi N_3 A_3}{\sin^2 \pi A_3}$$

$\overline{f/A_3}$ -at /5/-ből /3/-ba helyettesítve

$$N_3 \frac{\sin^2 \pi N_1 A_1}{\sin^2 \pi A_1} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_2 A_2}{\sin^2 \pi A_2} - \frac{N_3}{\pi^4} \frac{\sin^2 \pi N_1 A_1}{A_1^2} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_2 A_2}{A_2^2} + \quad |6|$$

$$+ \frac{1}{\pi^4} \frac{\sin^2 \pi N_1 A_1}{A_1^2} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_2 A_2}{A_2^2} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_3 A_3}{\sin^2 \pi A_3} -$$

ra jutunk. Az intenzitást tehát ennek integrálja adja meg, és könnyen belátható, hogy ez különbözni fog akár /x/, akár /xx/ integráljától.

A fenti levezetés tökéletes analógiájára tárgyalható az intenzitás a δ_{n_3} és ε_{n_3} tartományra vonatkozó bármilyen más feltétel esetén is. A különböző feltételek a /6/-tal analóg különböző képletekre vezetnek.

Abban a határesetben, amikor ezeknek a tartományoknak a kiterjedése 0, ami a tökéletesen rendezett grafitrácsnak felel meg, /6/ természetesen átmegy a térrácsokra vonatkozó /xx/ képletbe.

2. Igen nagy eltolódási lehetőségek

Ha δ_{n_3} - és ε_{n_3} -nak nem 0-tól 1-ig, hanem sokkal nagyobb tartományban való változását engedjük meg, akkor a fentivel analóg módon elvégzett átlagolás az $A_1 \neq 0$ és $A_2 \neq 0$ esetben /tehát a (hk) típusu reflexióknál/ tényleg /x/-ra vezet.

A /00l/ típusu reflexiókra megadott /xx/ képlet azonban

éppen az igen nagy eltolódási lehetőség esetében alkalmazható a legkevésbé. Ugyanis ebben az esetben, ha A_1 és A_2 nem túl kevés-
sel eltér 0-tól, a $\delta_{n_3} A_1$ és $\varepsilon_{n_3} A_2$ fáziseltolódások teljesen bi-
zonytalanok lesznek. Így ilyenkor a /3/-ban jelölt átlagolás nem
/xx/-ra, hanem /x/-ra vezet. Másrészt $A_1 = 0$ és $A_2 = 0$ igen kis
környezetében a IV.1. pontbelivel analóg módon elvégzett átlago-
lás nem vezet sem /x/-ra, sem /xx/-ra. Végül ha A_1 és A_2 ponto-
san 0, akkor az átlagolás /xx/-ra vezet. Annál kisebb $|A_1|$ - és
 $|A_2|$ -től kezdve kell ilyenkor a /xx/ képlet helyett az /x/ képle-
tet használni, minél nagyobb eltolódásokat engedünk meg.

A megengedett eltolódások mértékének a csökkenésével termé-
szetesen /xx/ egyre jobb közelítést jelent a /00l/ interferenci-
ák esetében. Ez eleve sejthető is: ha a megengedett eltolódások
0-ra csökkennek, akkor visszajutunk a pontos grafitrács esetéhez,
amikor is /xx/ pontosan érvényes.

3. Eltolódások és elfordulások együttes hatása

Ha a grafitrácsban egy kiválasztott \bar{a}_3 tengely körül az e-
gyes rácscsukok különböző α_{n_3} szögekkel elfordulva lépnek fel,
akkor /1/ helyébe nyilván ezt kell írunk:

$$\begin{aligned} \bar{r}_c = & (n_1 \cos \alpha_{n_3} - n_2 \frac{a_2}{a_1} \sin \alpha_{n_3}) \bar{a}_1 + \\ & + (n_1 \frac{a_1}{a_2} \sin \alpha_{n_3} + n_2 \cos \alpha_{n_3}) \bar{a}_2 + n_3 \bar{a}_3. \end{aligned} \quad |1|$$

Ha pedig ezenkívül még az eltolódások is fellepnek, akkor

$$\begin{aligned} \bar{r}_c = & (n_1 \cos \alpha_{n_3} - n_2 \frac{a_2}{a_1} \sin \alpha_{n_3} + \delta_{n_3}) \bar{a}_1 + \\ & + (n_1 \frac{a_1}{a_2} \sin \alpha_{n_3} + n_2 \cos \alpha_{n_3} + \varepsilon_{n_3}) \bar{a}_2 + n_3 \bar{a}_3. \end{aligned} \quad |1''|$$

Igy /2/ konkrét alakja most ez lesz:

$$\left| \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} \sum_{n_3=1}^{N_3} \exp \left\{ 2\pi i \left[(n_1 \cos \alpha_{n_3} - n_2 \frac{a_2}{a_1} \sin \alpha_{n_3} + \delta_{n_3}) A_1 + (n_1 \frac{a_1}{a_2} \sin \alpha_{n_3} + n_2 \cos \alpha_{n_3} + \varepsilon_{n_3}) A_2 + n_3 A_3 \right] \right\} \right|^2 \Big|_{\text{átlag}} \quad |17|$$

Ha az α_{n_3} szögek egyenlő valószínűséggel vehetnek fel minden értéket 0 és 2π között, akkor /7/ így írható:

$$\frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} \exp \left\{ 2\pi i \left[(n_1 \cos \alpha_{n_3} - n_1' \cos \alpha_{n_3'} - n_2 \frac{a_2}{a_1} \sin \alpha_{n_3} + \right. \right. \\ \left. \left. + n_2' \frac{a_2}{a_1} \sin \alpha_{n_3'} \right) A_1 + (n_1 \frac{a_1}{a_2} \sin \alpha_{n_3} - n_1' \frac{a_1}{a_2} \sin \alpha_{n_3'} + \right. \\ \left. \left. + n_2 \cos \alpha_{n_3} - n_2' \cos \alpha_{n_3'} \right) A_2 \right] \right\} d\alpha_{n_3} d\alpha_{n_3'} \quad /8/$$

$$\cdot \left| \sum_{n_3=1}^{N_3} \exp \left\{ 2\pi i (n_3 A_3 + \delta_{n_3} A_1 + \epsilon_{n_3} A_2) \right\} \right|^2 \text{ átlag}$$

/8/ második tényezője megegyezik a /3/-beli $\overline{f/A_3}$ -al. /8/ első tényezője azonban szemelláthatólag nem vezet a /3/ első két tényezőjét képező /x/ kifejezésre. Tehát /8/ különbözik /3/-től, és így a rendezetlen elfordulások hatása tényleg nem egyezik meg a rendezetlen eltolódások hatásával, ellentétben Warren állításával.

4. Kristályszerkezeti faktor

Mindeddig csupán az elemi cellákat kijelölő cella-csucspon-
toktól származó intenzitást tárgyaltuk. A cellák belsejében a ki-
jelölő csucsponthoz képest meghatározott módon elhelyezkedő a-
tomok hatása az intenzitásra az $|F|^2$ szerkezeti faktoriala vehető
figyelembe. Ennek a szórási szöggel való viszonylag lassu válto-
zása a kristallitnagyság számítását ugyan gyakorlatilag nem, de
a különböző reflexiók abszolút intenzitását nyilván lényegesen
befolyásolja.

Warren számításaiban a grafit-térrácsra vonatkozó $|F|^2$ -et
használja. /Lásd Warren, id.mű (40) egyenlet./ A számításaiban
feltételezett eltolódások miatt azonban /akár kicsik azok, akár
nagyok/ már nem teljesül az a feltétel, hogy a grafit elemi cel-
láiban lévő összes atomok a cellát kijelölő csucsponthoz képest
meghatározott módon helyezkedjenek el. Ugyanis a grafit szerke-
zete olyan, hogy két-két, egymástól a_3 távolságban fekvő rác-
sok között is, tőlük $\frac{1}{2} a_3$ távolságban található egy ugyanolyan,
csak az előbbiekhöz képest meghatározott módon eltolt rácssok.

Semmi sem indokolná azt a feltevést, hogy minden ilyen "köztes" rácssík az említett rendezetlen eltolódásoknál, ill. elfordulásoknál pontosan együtt tolódik, ill. fordul el - mondjuk - az alatta fekvő rácssíkkal, amikor is nem egyes rácssíkok, hanem rácssík-párok eltolódásáról kellene beszélnünk. /Ebben az esetben a rendezetlenség ellenére is az eredeti térrácsához tartozóval azonos $|F|^2$ -et kellene használnunk./

A szomszédos rácssíkok egyenértékűsége miatt csak az a feltetelezés látszik jogosultnak, hogy az említett rendezetlen elcsúszási és elfordulási lehetőség az összes, egymástól $\frac{1}{2} a_3$ távolságban lévő, \bar{a}_3 -ra merőleges rácssíkokra nézve fennáll.

Ennek megfelelően a fenti képletekben a következő módosításokat kell végrehajtanunk. 1. \bar{a}_3 helyébe $\frac{1}{2} \bar{a}_3$ -at kell tennünk, és N_3 -on az egy kristallitban található ilyen rácssíkok számát kell értenünk. Ez az igen nagy eltolódások és $A_1 \neq 0$, $A_2 \neq 0$ esetében érvényes /x/ integrálját ugyan nem, de /6/ integrálját /ill. a vele analóg, az eltolódási lehetőség egyéb értékeire vonatkozó képletek integrálját/ befolyásolja. 2. A grafit kristályszerkezeti faktora helyett most az \bar{a}_1 , \bar{a}_2 élvektoru kétméretű elemi cella atomjaira képezett síkrács-szerkezeti faktort kell használnunk. Ez még az igen nagy eltolódások, tehát a /x/ képlet alkalmazása esetére is igaz, és lényegesen megváltoztatja az egyes reflexiókra számított abszolút intenzitást, amint az a kétféle $|F|^2$ képzésével azonnal kiderül.

V. Következtetések

A fentiekben a következő megállapításokat tettük:

a/ A Warren által használt /x/ képlet csak az igen nagy eltolódási lehetőség esetében, a /xx/ képlet pedig csak a 0 eltolódási lehetőség esetében érvényes exaktul. A kettőnek szokásos egyidejű használata tehát semmiképpen sem lehet exakt.

b/ Egy speciális, kisebb eltolódási lehetőség esetén a /x/ és /xx/ képletek helyett a /6/ képletet kell alkalmazni. A levezetés alapján könnyen megadható a megfelelő képlet bármilyen más nagyságú eltolódások esetére is.

c/ Ha az eltolódási lehetőségen kívül az elfordulási lehetőséget is figyelembe vesszük, az - Warren állításával ellentétben - módosítja az intenzitásképletet.

d/ A tárgyalt rendezetlenség esetén /akár igen nagy eltolódások és elfordulások léphetnek fel, akár csak kisebbek/ az intenzitás számítására nem a grafit-térrács szerkezeti faktorát kell használnunk, hanem az \bar{a}_3 -ra merőleges síkrácsét, ellentétben Warren állításával. Ez egy-egy reflexión belül ugyan csak gyakorlatilag konstans tényezővel változtatja meg az intenzitást, az egész koherens intenzitás-eloszlásban azonban lényeges különbséget okoz.

1. A kristallit-méreték számítása az eltolódások mértékének figyelembevételével

Felmerül a kérdés, hogy a kristallitméreteknél a Debye-Scherrer vonalak szélességéből számított értékeiben milyen különbséget okoz az, ha ehhez a /x/ és /xx/ képletet, ill. az eltolódások mértékét helyesen figyelembevevő /6/ ill. valamelyik azzal analóg képletet használjuk. Erre vonatkozólag a következő becslést adhatjuk.

A /xx/ integrálást Laue végezte el közelítő módon [5], /x/-ot pedig Warren integrálta /id.mű/ - lényegében Laue-ra visszanyúló közelítésben. A kristallit-nagyság és a vonalszélesség ezen számításokból meghatározott összefüggése nem hasonlítható össze egymással közvetlenül, mert ezt Laue az un. integrális, Warren pedig a félérték-szélességre adta meg. Az összehasonlítás azonban megtehető, ha a Laue-féle összefüggést átalakítjuk úgy, hogy az is a félértékszélességre vonatkozzék. Ilyen módon könnyen kimutatható, hogy ha adott vonalszélességből a /x/ képlet alapján számítjuk a kristallit-nagyságot, akkor ez kb. 2-szer nagyobbak adódik, mint ha a /xx/ képlet alapján végezzük a számítást.

A IV.1. és IV.2. pontokban láttuk, hogy a /6/ és az azzal analóg képletek az igen kis ill. igen nagy eltolódásoknál határesetként a /xx/ ill. az /x/ képletbe mennek át. Az ezekből a képletekből a kristallit-méretekre vezető számítás jellegét figyelembevéve, ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy ha a /x/ és /xx/ képletek alapján számolunk, a tényleges rendezetlenségnek megfelelő /6/, ill. valamelyik ezzel analóg képlet helyett, akkor a számított kristallit-méreték csak egy 2-es faktoron belül helyesek.

Félreértések elkerülésére megjegyezzük még, hogy a tárgyalt

rendezetlenségek esetében a Warren-féle módszer alapján számított krisztallit-nagyság az eltolódások semmilyen mértéke mellett sem lehet exakt. Ui. ezen módszer szerint - amint már említettük - a /x/ és a /xx/ képleteket egyidejűleg használják: a /hk/ típusu reflexiókra /x/-ot, a /00l/ típusu reflexiókra /xx/-ot. Továbbá N_1 -et és N_2 -t a /hk/ típusu reflexiókból, tehát /x/ alapján, N_3 -at a /00l/ reflexiókból, tehát /xx/ alapján számítják ki. Így minél jobb értékeket nyerünk N_1 - és N_2 -re /nagy eltolódások esetében/, annál rosszabb értéket nyerünk N_3 -ra, ill. /a kis eltolódások esetében/ megfordítva.

2. Az eltolódások mértékének meghatározása

A tárgyalt eltolódások mértékét röntgen-diffrakcióval aligha lehetne számbajövő pontossággal megállapítani. Így a különféle, általunk diszkutált képletek közül az adott esetben helyes röntgendiffrakciós mérések alapján nem is lehetne kiválasztani. A röntgendiffrakció által adott lehetőségek körében maradván, az $|F|^2$ tényezőre vonatkozó megjegyzésünktől eltekintve, meg kellene elégednünk a szokásos számítási módszer elvi kritikájával, de helyette jobbat ajánlani nem tudnánk.

Neutron-diffrakció alkalmazása azonban módot nyújt arra, hogy a különböző tárgyalt képletek közül adott esetben a leginkább megfelelőt kiválasszuk, vagyis hogy a rendezetlenség fajtáját és mértékét megállapítsuk. /Ennek ismeretében a krisztallitméretek meghatározásában uralkodó említett bizonytalanság is megszüntethető./

A neutron-diffrakciót a következő sajátságok teszik alkalmassá ilyen vizsgálatokra. A röntgen-sugárzáshoz képest a neutron-sugárzás abszorpciója a szénben igen kicsi. A szén neutron-szórása gyakorlatilag teljesen koherens szórás, míg a röntgen-szórásnál a koherens részt csak az inkohérens szórásnak számításal történő levonásával kaphatjuk meg a mért szórásból, ami természetesen újabb bizonytalanságot okoz. Végül a röntgen-diffrakciónál az intenzitás a nagyobb szórási szögek felé erősen csökken az atomalakfaktor miatt, a neutron-diffrakciónál viszont ez a hatás hiányzik, ami a finomkristályos szének amugyis gyenge reflexiói esetében nagy előnyt jelent. Mindezen sajátságok követ-

keztében a neutron-diffrakciónál sokkal könnyebben és pontosabban lehet a mért intenzitások megfelelő korrigálásával belőlni a zavaró hatásoktól /abszorpció, inkohereus szórás/ mentes koherens intenzitás-eloszlást megkapni, mint röntgen-diffrakciónál.

A reflexiók szélességének a $/x/$ és a $/xx/$, ill. a $/6/$ stb. képlet alkalmazása esetében várható különbözőségein túlmenően a teljes intenzitás-eloszlásban, különösen annak diffúz részében szemelláthatóan lényeges különbségek várhatók.

Igy a különböző mértékű rendezetlenségekre vonatkozó képletek között a számított és a mért teljes intenzitás-görbék összehasonlításával várhatóan dönteni lehet. Itt persze fontos, hogy a helyes /tehát a sikrács-/ szerkezeti faktort használjuk a számításokhoz, másképpen biztosan mindegyik fajta tárgyalt képlet alkalmazása esetén a kísérleti görbétől eltérő intenzitás-eloszlási görbék adódnak.

De esetleg nem is szükséges a teljes intenzitás-görbét ki-mérni és kiszámítani ahhoz, hogy a rendezetlenség mértékéről tudomást szerezhessünk. U. neutron-diffrakcióval - annak említett sajátosságai miatt - nemcsak jóval pontosabban lehet a koherens intenzitás-menetet megállapítani, mint röntgen-diffrakcióval, hanem igazi abszolút intenzitás-méréseket is lehet végezni kristallit-halmazokon. Az egyes reflexiók abszolút módon meghatározott intenzitásmaximumánál a diffúz intenzitásnak és a reflexió szélességének a viszonya a különböző tárgyalt képletekből nyilván lényegesen különbözőnek adódik. Így ebből a viszonyból is lehet következtetni a rendezetlenség mértékére. Elvben a maximumnál a diffúz és a reflexiós intenzitás viszonyából is következtetni lehetne a rendezetlenségre. De a reflexió-szélesség pontosabban mérhető, mint a reflexiós intenzitás-maximum, és a pontosságbeli különbség különösen nagy lesz a bennünket most elsősorban érdeklő kisméretű, többé-kevésbé rendezetlen szénkristallitok esetében várható nagyon gyenge reflexióknál.

Megfontolásaink tehát olyan módszer alapjait vetik meg, amelynek alkalmazása alapos reménnyel kecsegtet a finomkristályos szemek szerkezetének jobb megismerésére.

I r o d a l o m

- [1] U.Hofmann, D.Wilm, Z. für phys. Chemie B 18, 401, 1932;
Koll. Z. 70, 21, 1935; Z. für Elektrochemie 42, 504, 1936;
U.Clark, H.Rhodes, Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 12, 66, 1940;
K.Biastoch, U.Hofmann, Angew. Chemie 53, 327, 1940; stb.
- [2] H.Arnfelt, Arkiv f. Mat., Astron., Fys. 23, B 1, 1932.
- [3] B.E.Warren, Phys. Rev. 59, 693, 1941.
- [4] J.Biscoe, B.E.Warren, J.Appl. Phys. 13, 364, 1942;
R.E.Franklin, Proc. Roy. Soc. A 209, 196, 1951; stb.
- [5] M.v.Laue, Z.für Krist. 64, 115, 1926.

Érkezett 1958.jul.1.

KFKI Közlemények 6.évf. 3.sz. 1958.

A HAMILTON-JACOBI-EGYENLET A KLASSZIKUS TÉRELMÉLETBEN

Irta: Domokos Gábor

Kozmikus Sugárzási Osztály

Összefoglalás

A variált hatás elvéből kiindulva felírjuk egy klasszikus tér kovariáns Hamilton-Jacobi-féle egyenletét. Kimondjuk az általánosított Jacobi-tételt. Az eljárást a kölcsönhatás mentes, valószínű skalártéren illusztráljuk. A módszer alkalmas kvantált terekre való általánosításra.

1.§.

A klasszikus mechanika kanonikus elmélete jól ismert és bármely tankönyvben megtalálható [1]. A kanonikus formalizmus Lorentz-kovariáns módon általánosítható erőterek esetére [2]. Ebben a munkában a mechanikai Hamilton-Jacobi-féle parciális differenciálegyenlet általánosítását adjuk meg egy klasszikus erőtérré. A kimondható tételek pontos analogonjai a mechanikaiaknak, másrészt - mint később meg szeretnénk mutatni - az általánosítást tovább lehet folytatni és kvantált erőterekre is kiterjeszthetjük a Hamilton-Jacobi formalizmust. Ennek segítségével az erőtereket egy szembeszökően kovariáns Schrödinger-képben is le lehet írni. Ebben a képben egyes problémák /pl. a szórás formális elmélete/ egyszerűbben fogalmazhatók meg.

2.§.

Adjuk meg térszerű felületek egy-paraméteres $\sigma(\tau)$ sokaságát. Ez a fogalom nyilvánvalóan a $t = \text{const.}$ felületserreg kovariáns általánosítása. Tekintsük az \mathcal{L} Lagrange-sűrűséggel jellemzett klasszikus erőteret, s a szokásos módon kössük ki, hogy \mathcal{L} csak a ψ térfüggvénytől és annak $\psi_{,\mu}$ első deriváltjaitól függjön.

Egyszerűség kedvéért tekintsük ψ -t valósnak; eredményeink magától értetődő módon általánosíthatók komplex térfüggvény esetére. Képezzük a S hatásfunkcionált:

$$S = \int_{\sigma_0}^{\sigma_1} \mathcal{L} d^4x \quad /1/$$

/ahol $\sigma_1 \equiv \sigma(\tau_1)$ stb./ . Variáljuk most S -et a következőképpen:

1. σ_0 -át nem variáljuk.
2. σ_0, σ_1 közötti négyes térrészben mind a koordinátákat, mind ψ függvény alakját variáljuk. Ekkor

$$\delta\psi = \delta_0\psi + \psi_{,\mu} \delta x^\mu$$

ahol $\delta_0\psi$ a térfüggvény megváltozása a függvényalak variációja következtében.

3. A felső határon δx^μ abból származik, hogy σ_1 -át átvisszük ugyanazon felületsereg infinitézimálisan közeli elemébe, amely $\tau' = \tau + \delta\tau$ paraméterhez tartozik. Akkor:

$$\delta x^\mu = n^\mu \delta\tau$$

ahol n^μ a felület normális egységvektora. A felső határon

$$\delta\psi = 0$$

Jól ismert módon [2] a hatásintegrál variációja ilyen feltételek mellett a következő lesz:

$$\delta S = \int_{\sigma_0}^{\sigma_1} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi} - \partial_\mu \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{,\mu}} \right) \delta_0\psi d^4x + \int_{\sigma_1} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{,\mu}} \psi'^{\nu} - g^{\mu\nu} \mathcal{L} \right) \delta x_\nu d\sigma_\mu \quad /2/$$

Ha a rendszer fizikai, tehát a mozgásegyenletek teljesülnek, akkor

$$\delta S = \int_{\sigma_1} T^{\mu\nu} n_\mu n_\nu d\sigma \delta\tau \quad /3/$$

Itt:

$$T^{\mu\nu} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{,\mu}} \psi'^{\nu} - g^{\mu\nu} \mathcal{L}$$

a kanonikus energia-impulzus-tenzor, és felhasználtuk a $\delta x^\mu = n^\mu \delta\tau$; $d\sigma_\mu = n_\mu d\sigma$ összefüggéseket. Deriváltakra térve át:

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} = \int_{\sigma_1} T^{\mu\nu} n_\mu n_\nu d\sigma \quad /3' /$$

/Analóg egyenletet kapnánk σ_0 variációjával./ Vezessük be a

$\bar{\pi}(x) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{,\nu}} n_\nu$ kanonikus impulzust, s akkor, hasonlóan, mint a

mechanikában meggyőződhetünk arról, hogy:

$$-\pi(x) = \frac{\delta S}{\delta \psi(x)} \quad /4/$$

/3'/ jobboldalon szereplő funkcionálban ψ, μ -ket kifejezhetjük a $\pi(x) p_\mu$ mennyiségekkel és az így kapott funkcionál /-1/-szeresét a nyilvánvaló analógia alapján nevezzük Hamilton-funkciónak. /A térelmélet nem szembeszökően kovariáns kanonikus formalizmusában az ennek teljesen megfelelő

$$-\int T^{00} dV$$

mennyiséget nevezik Hamilton-funkciónak./

Igy tehát /4/ felhasználásával S-re a következő funkcionál-differenciálegyenletet kapjuk:

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} + H\left\{\psi, \frac{\delta S}{\delta \psi}\right\} = 0 \quad /5/$$

Jegyezzük meg, hogy H általában nem független σ -tól. Abban a speciális esetben, ha hipersikok seregét választjuk, $\delta H / \delta \sigma = 0$ és H megegyezik a nemkovariáns Hamilton-funkcionállal.

Ha H τ -tól független, akkor $\frac{\partial^2 S}{\partial \tau^2} = 0$ és $S = -E\tau + S_0[\psi]$ feltevéssel kapjuk a rövidített egyenletet:

$$H\left[\psi, \frac{\delta S_0}{\delta \psi}\right] = E \quad /6/$$

ahol E konstans szám; ha speciálisan hipersiksereget választunk, akkor a rendszer teljes energiájával egyenlő.

3.§.

/3/-ből leolvashatóan, H az infinitézimális τ -eltolás generátor-funkcionálja.

Tétel.

Ha /5/-nek megtaláljuk egy teljes megoldását, amely egy tetszőleges függvényt és egy - additív - konstans tartalmaz, akkor ezzel a dinamikai problémát megoldottuk. /Általánosított Jacobi-tétel./

Bizonyítás. Legyen $S[\psi, \chi]$ a ψ térfüggvény és a χ tetszőleges függvény funkcionálja, amely eleget tesz /5/-nek. Definiáljuk S-el, mint generátor-funkcionállal egy kanonikus transz-

formációt úgy, hogy χ -t tekintjük új térfüggvénynek. Akkor az új Hamilton-funkcionál:

$$H' = H + \frac{\partial S}{\partial T} = 0$$

/5/ miatt; ezért az új χ térfüggvények és ρ kanonikus impulzusok

$$\frac{\delta \chi}{\delta G} = 0 \qquad \frac{\delta \rho}{\delta G} = 0 \qquad /7/$$

kanonikus egyenleteknek tesznek eleget. E szerint $\chi(x)$, $\rho(x)$ egy felületen önkényesen előírható, s a probléma megoldását /4/ és a neki megfelelő analóg egyenlet adja:

$$-\widehat{\kappa}(x) = \frac{\delta S}{\delta \psi(x)} \qquad \rho(x) = \frac{\delta S}{\delta \chi(x)} \qquad /8/$$

Ezek már nem differenciál-egyenletek és belőlük $\psi(x)$ kifejezhető, *q. e. d.*

Jegyezzük meg a következőt: Első pillanatban különösnek látszik, hogy /7/-ben két független önkényes függvény szerepel és így pl. egy elsőrendű téregyenlet esetében a probléma látszólag túlhatározott. A valóságban azonban ilyenkor a Lagrange-függvény strukturája miatt /7/ két egyenlete egymásnak komplex konjugáltja /vagy feles spinű terek esetében spinoradjungáltja/, tehát vég-eredményben egy komplex egyenletre jutunk. Látjuk végül, hogy az általunk definiált teljes megoldás pontos analogonja a mechanikai, f szabadsági fokú rendszer Hamilton-Jacobi egyenlete $f + 1$ állandót tartalmazó teljes megoldásának.

4.§.

Illusztráljuk az itt mondottakat egy egyszerű példán. Válasszunk semleges skalárteret:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} [g^{\mu\nu} \varphi_{,\mu} \varphi_{,\nu} - m^2 \varphi^2]$$

a Lagrange sűrűség.

$$\widehat{\kappa}(x) = \varphi_{,\mu} n^\mu$$

Válasszunk térszerű hipersík-sereget.

$$H = \frac{1}{2} \int_G (\widehat{\kappa}^2 + m^2 \varphi^2) d\sigma$$

Látjuk, hogy H független a felülettől - ahogy várható is - így rögtön a rövidített Hamilton-Jacobi-egyenletet írjuk fel:

$$2E = \int_{\sigma} \left[\left(\frac{\delta S}{\delta \varphi} \right)^2 + m^2 \varphi^2 \right] d\sigma$$

Egyenletünk - ismét a mechanikai analógiát használva - szeparálható abban az értelemben, hogy

$$E = \int_{\sigma} \mathcal{E}(x) d\sigma$$

$$S = \int_{\sigma} S(x) d\sigma$$

feltevés olyan egyenletre vezet, amely "nem keveri össze" a különböző pontban vett függvényértékeket. A hatássűrűsége adódó

$$\left(\frac{\delta S(x)}{\delta \varphi(x)} \right)^2 + m^2 \varphi(x)^2 = 2 \mathcal{E}(x)$$

egyenlet megoldása a fizikai tartományban /ott/, ahol a kinetikus energia-sűrűség pozitív/ egyszerű funkcionális integrálással:

$$S(x) = \mathcal{E}(x) / m \left[\arcsin \left(m \varphi(x) / \sqrt{2\mathcal{E}} \right) - m \varphi(x) / \sqrt{\mathcal{E} \sqrt{1 - m^2 / 2\mathcal{E}(x)} \varphi(x)^2} \right]$$

$$S[\mathcal{E}, \varphi] = \int_{\sigma} S(x) d\sigma + S_0$$

ahol S_0 additív konstans. A fenti megoldás valóban teljes, mert $\mathcal{E}(x)$ tetszőleges függvényt és S_0 konstanst tartalmazza. Vezessük be $\mathcal{E}(x)$ -hez, mint új térfüggvényhez konjugált $\lambda(x)$ impulzust, akkor /8/ szerint:

$$-\pi(x) = \frac{1}{2} m^2 \varphi(x)^2 / \sqrt{2\mathcal{E}(x) - m^2 \varphi(x)^2}$$

$$\lambda(x) = \frac{1}{m} \left\{ \arcsin \left(m \varphi(x) / \sqrt{2\mathcal{E}(x)} \right) + m / 2 (1 - \varphi(x)) / \sqrt{2\mathcal{E}(x) - m^2 \varphi(x)^2} \right\}$$

egyenletekből kifejezett $\varphi(x)$, $\pi(x)$ függvény a dinamikai probléma megoldása.

A $\lambda(x) = \frac{\delta S}{\delta \mathcal{E}(x)}$ egyenlet azt mutatja, hogy a fenti második egyenlet a jelenségek időbeli lefolyásáról közvetlen felvilágosítást ad: $\lambda(x)$ képzési módjából következően éppen az egy adott világpontban vett helyi idő.

I r o d a l o m

- [1] Lásd például Budó Á. Mechanika. Tankönyvkiadó Bp. 1950.
- [2] Marx Gy. Bevezetés az elemi részek kvantumelméletébe. I. rész. /Egyetemi jegyzet/ Felsőoktatási Jegyzetellátó V. Budapest, 1957.

Érkezett 1958.jul.9.

KFKI Közlemények 6.évf. 3.sz. 1958.

AZ ULTRAIBOLYA SPEKTROSKÓPIA ALKALMAZÁSAI
III. A KEVERÉKSZINKÉPEK JELENTŐSÉGE

Irta: Falta Éva és Láng László

Spektroszkópiai Osztály

Összefoglalás

Az aromás kondenzált szénhidrogének előállításánál gyakran felmerül az a kérdés, hogy a végtermékként kapott anyag elég nagy tisztaságú-e?

Ebből a célból szerzők kidolgoztak egy olyan spektroszkópiai vizsgálati módszert, melynek segítségével teljes biztossággal állapítható meg az előállított anyag tisztasági foka. Ez a módszer a keverékszinképek vizsgálata.

A spektroszkópiai szerkezetkutatások során olyan mellékproblémák is előadódhatnak, melyek részletesebb kidolgozása az ultraibolya spektroszkópia egyes különleges alkalmazási lehetőségeire adhatnak felvilágosítást [1].

Az aromás kondenzált szénhidrogének spektroszkópiai irodalmát áttekintve, azt tapasztaljuk, hogy az alacsony extinkciójú szinképterület kimérése általában hiányzik, vagy esetleg megbízhatatlan adatokat tartalmaz. Az $\epsilon = f(\lambda)$ függvény ábrázolása általában csak 100 fölértékeknél kezdődik, ami nagy mértékben megnehezíti a spektroszkópiai elméletek fejlesztését, illetve sok esetben igazolását.

Nem véletlen, hogy a szinképek hiányosak, vagy részben hibásak. Mindkettő arra vezethető vissza, hogy az anyag spektroszkópiailag nem tiszta. Előfordulhat az az eset pl. az aromás kondenzáltgyűrűs vegyületeknél, hogy totálszintézis útján sem nyerhető spektroszkópiai tisztaságú anyag, pedig az irodalmi értékekkel egyezik a kapott végtermék olvadáspontja és mikroanalízise. Ezeket az ellenőrző módszereket feltétlenül ki kell egészíteni ultraibolya abszorpciós szinképek felvételével. A vizsgált

vegyületeknél igen csekély szennyezés sok esetben jelentkezik az alacsony extinkciójú területen, míg a magasabb értékeknél észrevehető változást nem okoz. Ha rendelkezünk a tiszta anyag teljes szinképével, akkor az azonosítás eredményre vezet, ha azonban ez nincs kézben, akkor olyan vizsgálati módszert kell alkalmazni, aminek segítségével a szennyezés kimutatható, százalékos aránya kiszámítható és végül a valódi szinkép számítással előállítható.

Az ajánlott módszert a következőkben ismertetjük:

Ha egy anyagot több lépésben tisztítunk és minden alkalommal felvesszük szinképét, akkor két egymástól eléggé különböző szinkép adatainak felhasználásával megállapítható a szennyezésre jellemző szinképrészlet. A megfelelő extinkcióértékek hányadosa a rövidebb hullámhosszak felé az egység eléréséig csökken, ami annyit jelent, hogy az a szinképterület jellemző a szennyezésre, ahol a hányados értékek 1-nél nagyobbak. Ezen a területen a megfelelő extinkcióértékeket egymásból kivonva, megkapjuk a szennyező anyagra jellemző szinképrészletet. Itt tehát nem arról van szó, hogy egy ismeretlen összetételű keverék extinkciós értékeiből levonjuk egy ismert vegyület extinkciós értékeit és az így kapott eredményt hasonlítjuk valamihez, hanem arról, hogy két ismeretlen összetételű keverék szinképének összevetése szolgáltatja a szennyező komponensre jellemző adatokat. Felírható ugyanis, hogy

$$E_1 = a_1 E_0 + b_1 E_x$$

$$E_2 = a_2 E_0 + b_2 E_x$$

$$E_1 - E_2 = (a_1 - a_2) E_0 + (b_1 - b_2) E_x$$

hol E_1 és E_2 a két ismeretlen összetételű keverék, E_0 az alapanyag, E_x a szennyező anyag azonos hullámhosszra vonatkozó extinkcióértéke, a_1 , a_2 és b_1 , b_2 pedig a százalékos tartalomra vonatkozó adatok. Miután szennyezésről van szó, így feltehetően $a_1 \approx a_2$, s ekkor

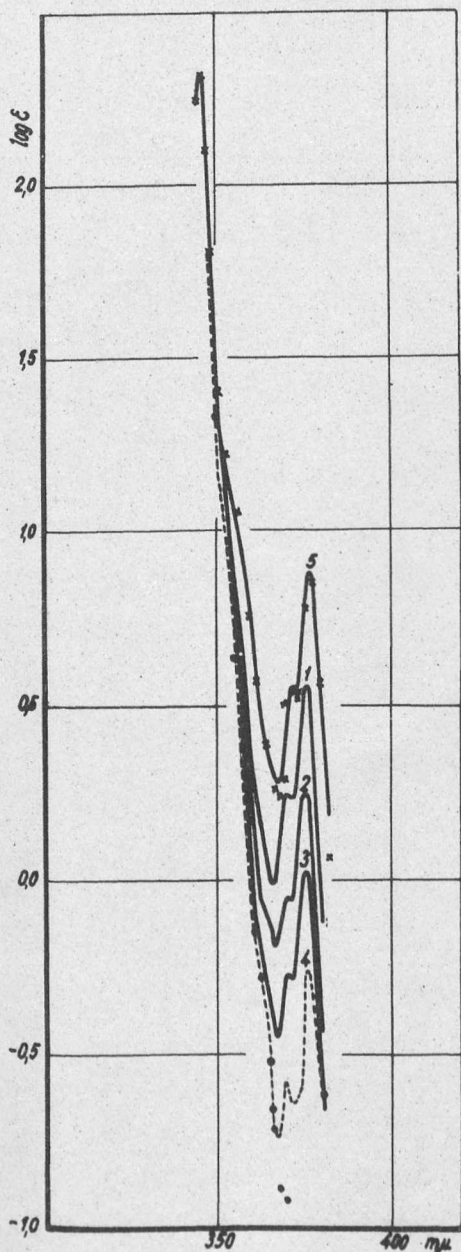
$$E_1 - E_2 = (b_1 - b_2) E_x$$

vagyis a mért extinkciók különbsége arányos a szennyezésre jellemző extinkcióértékekkel.

Természetesen ez a módszer csak olyan esetekben alkalmazható, amikor a keverék komponensei egymással nem lépnek kémiai reakcióba, egymás szinképére hatást nem gyakorolnak, tehát az eredő szinkép csak az összetevők százalékos arányától függ. Az alkalmazhatósághoz még az is szükséges, hogy a tisztítási folyamat

legalább kis mértékben eredményes legyen. Ha azonban a tisztítási folyamatnál kapott szinképek adatai változatlanok, akkor ez a módszer nem alkalmazható. A változatlan szinképadatok nem jelentik azt, hogy az anyag tiszta, hanem csak azt, hogy egyáltalában nem, vagy igen nehezen tisztítható. Ebben az esetben célszerű az ún. keverékszinkép elkészítése, melynél igen kis százalékban azt az anyagot tesszük hozzá az alapanyaghoz, mesterséges szennyezésnek, amire az alapanyag szinképéből következtetni lehet. Ebben az esetben, ha ténylegesen szennyezésről van szó, a szennyezésre jellemző maximum értéke megnövekedik, míg a szinkép többi része változatlan marad.

A keverékszinkép véleményünk szerint a spektroszkópiai analízisben ugyanaz, mint a keverék-olvadáspont mérése a szerves kémiában. Van azonban egy lényeges különbség a kettő között. A keverék-olvadáspont kis mennyiségű szennyezéseknél /mint pl. az általunk vizsgált rendszere-



1. ábra

rek/ nem mutat könnyen mérhető depressziót, viszont a keverékszinkép jelentősen különbözik a tiszta anyag szinképétől úgy, hogy az alapanyagra jellemző maximum értékek változatlanok maradnak,

míg a szennyezésnek megfelelő maximum értéke ugrásszerűen változik meg. A módszer igen érzékeny, az általunk vizsgált rendszereknél a szennyezés mértéke 0,012-0,087 % között változott.

Ennek a módszernek alkalmazásával kiszámítható és ellenőrizhető az egyes tiszta anyagoknak megfelelő valódi szinkép is.

I. Táblázat
log ϵ értékek /izooktánban/

$\lambda \mu$	Görbe 1.	2.	3.	4.	5.	x-x-x	-o-o-o-
	A:0,043%	0,021%	0,013%	antracénhez viszonyítva 0,038%	0,087%	számított	számított
380	-0,12	-0,44	-0,66	-0,62	0,17	0,05	-1,70
378	0,28	-0,05	-0,28	-0,38	0,54	0,56	-1,70
376	0,55	0,23	0,00	-0,26	0,83	0,85	-1,52
375	0,56	0,25	0,03	-0,41	0,88	0,86	-1,40
374	0,49	0,19	-0,04	-0,58	0,81	0,77	-1,30
372	0,25	-0,05	-0,28	-0,64	0,57	0,53	-1,10
371	0,23	-0,06	-0,29	-0,64	0,54	0,52	-1,05
370	0,25	-0,05	-0,27	-0,58	0,55	0,53	-0,92
368	0,12	-0,12	-0,36	-0,72	0,44	0,40	-0,89
367	0,01	-0,19	-0,45	-0,74	0,32	0,27	-0,72
366	-0,02	-0,19	-0,44	-0,60	0,26	0,23	-0,66
365	0,02	-0,12	-0,35	-0,48	0,28	0,25	-0,52
362	0,16	0,05	-0,17	-0,20	0,40	0,38	-0,28
360	0,34	0,21	0,02	-0,09	0,56	0,56	-0,15
358	0,61	0,47	0,28	0,23	0,81	0,75	0,40
355	0,88	0,81	0,69	0,62	1,03	1,05	0,63
352	1,15	1,13	1,05	1,03	1,19	1,22	1,08
350	1,36	1,36	1,29	1,29	1,32	1,40	1,33
348	1,81	1,81	1,72	1,74	1,76	1,82	1,81
347	2,11	2,11	2,09	2,08	2,07	2,11	2,11
346	2,32	2,32	2,31	2,31	2,32	2,33	2,32
345	2,25	2,25	2,25	2,24	2,23	2,25	2,24

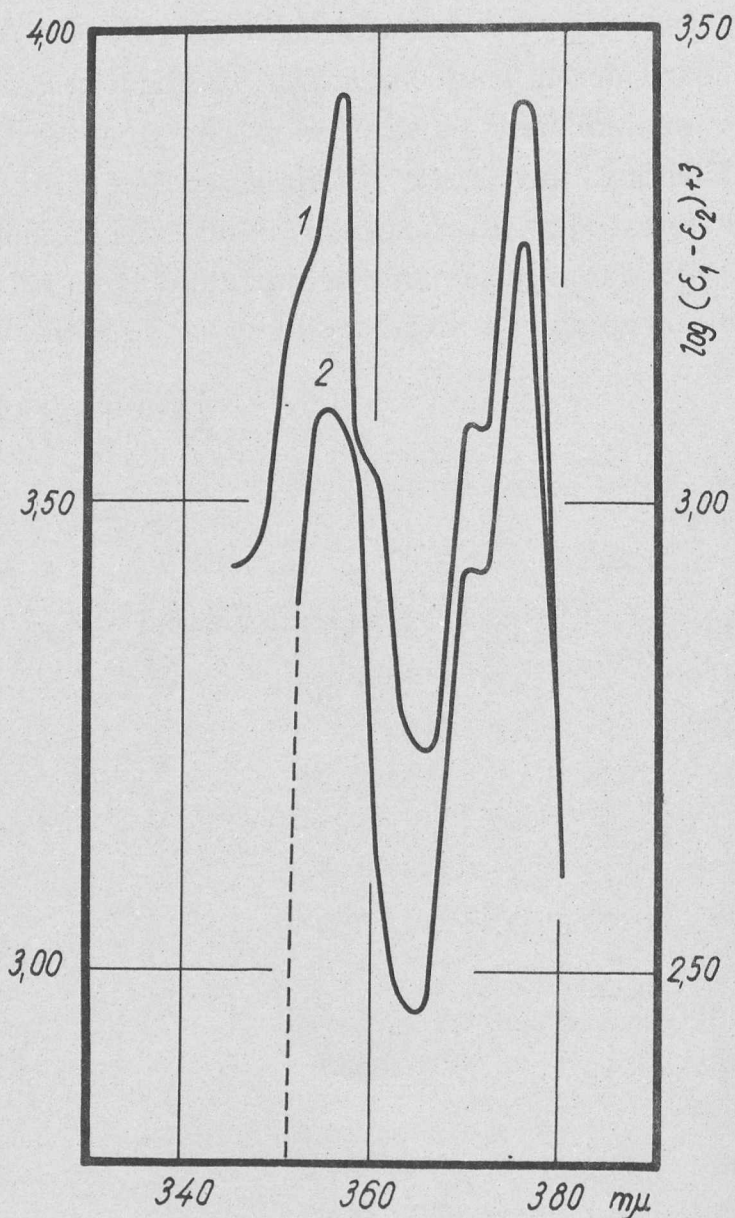
Az ismertetett módszer minden fázisát az általunk vizsgált fenantrén-antracén rendszer adatainak felhasználásával mutatjuk be /I.táblázat/.

A gyári készítményű pro anal. jelzésű fenantrén szinképéből indulunk ki /1.ábra, 1.görbe/. A tisztítási folyamat alatt a szinképben az első maximum extinkcióértéke csökken, a másodiké változatlan marad /1.ábra, 2. és 3.görbe/. Ennek csak az lehet a magyarázata, hogy az első sáv szennyezéstől származik. A megfelelő extinkcióértékek hányadosának értéke 380 m μ -tól a rövidebb hullámhosszak felé csökken, 350 m μ -tól kezdve 1. Ez annyit je-

II.Táblázat

λ m μ	ϵ_1/ϵ_2	$\epsilon_1 - \epsilon_2$	$\log(\epsilon_{\frac{1-3}{2}})$	$\log \epsilon$ Anthracen
380	2,11	0,40	2,60	3,10
378	2,14	1,02	3,01	3,62
376	2,11	1,88	3,27	3,91
375	2,05	1,88	3,27	3,92
374	1,99	1,54	3,19	3,83
372	1,98	0,89	2,95	3,58
371	1,96	0,84	2,92	3,57
370	1,95	0,86	2,93	3,58
368	1,74	0,56	2,75	3,44
367	1,78	0,38	2,58	3,29
366	1,46	0,30	2,48	3,23
365	1,36	0,28	2,45	3,23
362	1,29	0,32	2,50	3,33
360	1,35	0,57	2,76	3,53
358	1,36	1,09	3,04	3,56
355	1,19	1,25	3,10	3,90
352	1,05	0,79	2,90	3,37
350	1,00	0,06	1,78	3,64
348	1,00	0,00	-	3,46
347	1,00	0,00	-	3,44
346	1,00	0,00	-	3,43
345	1,00	0,00	-	3,42

lent, hogy a szennyezésre jellemző szinképterület 380-350 $m\mu$ között van. Ezen a területen a megfelelő extinkcióértékeket egymásból kivonva, megkapjuk a szennyező anyagra jellemző szinképrészletet /II.táblázat/. A 2. ábrából világosan látszik, hogy antracén szennyezésről van szó /1.,2.görbe/. Nyilvánvaló, hogy ha a kapott fenantrénszinképből kiszámítjuk az antracén-szennyezés százalékos értékét és egy ennek körülbelül megfelelő antracén-oldattal kompenzálunk a fenantrén szinképfelvételeinél, akkor az első maximumnak még tovább kell csökkennie, míg a második maximum helyben marad /1. ábra, 4.görbe/. Ha viszont az eredeti fenantrénoldathoz ismert mennyiségű



2. ábra

antracént adunk, kb. a szennyezés nagyságrendjével egyező mértékben, akkor az első maximumnak lényegesen kell emelkednie, míg a második helyben marad /1. ábra, 5.görbe/. Felhasználva az antracén szinképét, kiszámítható a fenantrén valódi szinképe is /1. ábra, o-val jelölt pontok/. Ha a valódi szinkép adatait, valamint az eredeti fenantrénben lévő szennyezésszázalékot és az ismert mennyiségben hozzáadott antracént vesszük figyelembe, akkor megkapjuk az antracénnal szándékosan szennyezett oldat szinképének számított adatait /1. ábra x-el jelölt pontok/.

A fentiekben ismertetett módszer felhasználásával - amint látható - igen nagy pontossággal sikerül megállapítani az

antracén-szennyezés jelenlétét. Ez a tény, tekintve az igen fontos célt, már önmagában is indokolttá teszi a keverékszinképek módszerének bevezetését. Az angulárisan kondenzált szénhidrogéneknél előreláthatólag igen gyakran kell számolnunk azzal a veszéllyel, hogy lineáris analógot szennyezésként tartalmaz a reakcióelegy. A keverékszinképek alkalmazása új lehetőséget nyitott meg a szintézisek tisztaságának ellenőrzésére.

I r o d a l o m

- [1] Falta Éva és Láng László, KFKI Közl. 3, /1955/, 217.
Magyar Kémiai Folyóirat 62, /1956/, 66, Acta Chim. Hung. 11,
/1957/, 45.
Kiss Árpád és Muth Béla, KFKI Közl. 4, /1956/, 477.

Érkezett 1958.jul.2.

KFKI Közlemények 6.évf. 3.szám, 1958.

ANGULÁRISAN KONDENZÁLT AROMÁS SZÉNHIIDROGÉNEK SZINKÉPÉNEK VIZSGÁLATA KISÉRLETI ÉS ELMÉLETI MÓDSZERREKKEL

Irta: Falta Éva, Ladik János[‡] és Láng László

Spektroszkópiái Osztály

Összefoglalás

Kísérletileg bebizonyítottuk, hogy az egyes fenantrén szinképekben jelentkező 376 m μ -os sávrendszer antracén szennyezéshez rendelhető. Az orientált fényelnyelés továbbfejlesztett elméletének átfogalmazásához első lépésként bevezettük a szubsztituensek "strukturális /bruttó/ - hatása" fogalmát, valamint a "szubsztitúciós tengelyek" elnevezést.

Az utóbbi években igen sokat foglalkoztunk az angulárisan kondenzált aromás szénhidrogének ultraibolya abszorpciós szinképek vizsgálatával. Célul tűztük ki annak kutatását, hogy ezen vegyületek szerkezeti felépítése és abszorpciós szinképe között lehet-e olyan összefüggéseket megállapítani, melyek alapján konkrét következtetések vonhatók le a fényelnyelés mechanizmusára vonatkozólag. Éppen ezért a legegyszerűbb angulárisan kondenzált aromás szénhidrogén, a fenantrén és származékainak szinképét vizsgáltuk behatóbban. A szakirodalom idevonatkozó fejezeteit átnézve, igen sok olyan cikket találtunk, melynél a célkitűzés ugyanaz volt, mint az általunk elképzelt perspektíva. Számos szerző foglalkozott a fenantrén szinképek értelmezésével és még sokan mások a fenantrén-származékokkal [1].

A legtöbb szerző vizsgálati módszerként azt az utat választotta, hogy a szinképeket minden kvantumkémiai alap nélkül igyekezett magyarázni, tekintetbe véve a szemmel látható, törvényszerű ismétlődéseket. A legkülönbözőbb magyarázatok és elméletek születtek ily módon, melyek egyeztetése valamilyen közös alap nél-

[‡] Országos Közegészségügyi Intézet kutatója.

kül nem járt sikerrel. Korábbi cikkeinkben mi is ezt az utat követjük, oly módon, hogy kapcsolódtunk az orientált fényelnyelés továbbfejlesztett elméletéhez és azt igyekeztünk kísérleti adatokkal alátámasztani [2].

Az esetek egy részében az elméletet és a kísérleti adatokat fedésbe lehetett hozni, más, ennél nagyobb számu esetben azonban nem. Ezért célszerűnek látszik megkísérelni az elmélet átfogalmazását. Ez a lépésünk szükségessé vált azért is, mert egyrészt az elmélet a fenantrén esetében hibás kísérleti adatokra épült fel, másrészt pedig több angulárisan kondenzált aromás szénhidrogénnél nem lehetett összhangba hozni a kvantumkémiai eredményekkel.

A fenantrénra vonatkozó hibás kísérleti adatokkal kapcsolatban a következőket jegyezzük meg:

Néhány évvel ezelőtt, amikor az orientált fényelnyelés továbbfejlesztett elméletéről szóló első cikk megjelent [3], az irodalomban kettő kivételével csupa olyan fenantrén-szinképet lehetett találni, melyek a kísérleti hibahatáron belül azonosak voltak, az alacsony extinkciójú terület azonban mindegyiknél hiányzott [1]. Az egyik különleges fenantrén szinkép [4] igen erősen különbözött az összes irodalmi adattól. Ezt az esetet gondosan megvizsgáltuk és sikerült is kimutatnunk, hogy az eltérés nagyfokú /kb. 30 %/ szennyezés jelenlétére vezethető vissza [5]. A másik szinképnél [6] a méréseket igen alacsony extinkcióértékig / $\log \epsilon = 0$ / végezték el és bár a magasabb extinkcióértékeknél a szinkép egyezett a többi irodalmi adattal, mégis feltűnt a hosszabb hullámhossznál jelentkező "uj" abszorpciós maximum. A cikk szerzői szintetikus uton[‡] állították elő a szerintük maximális tisztaságu fenantrént.

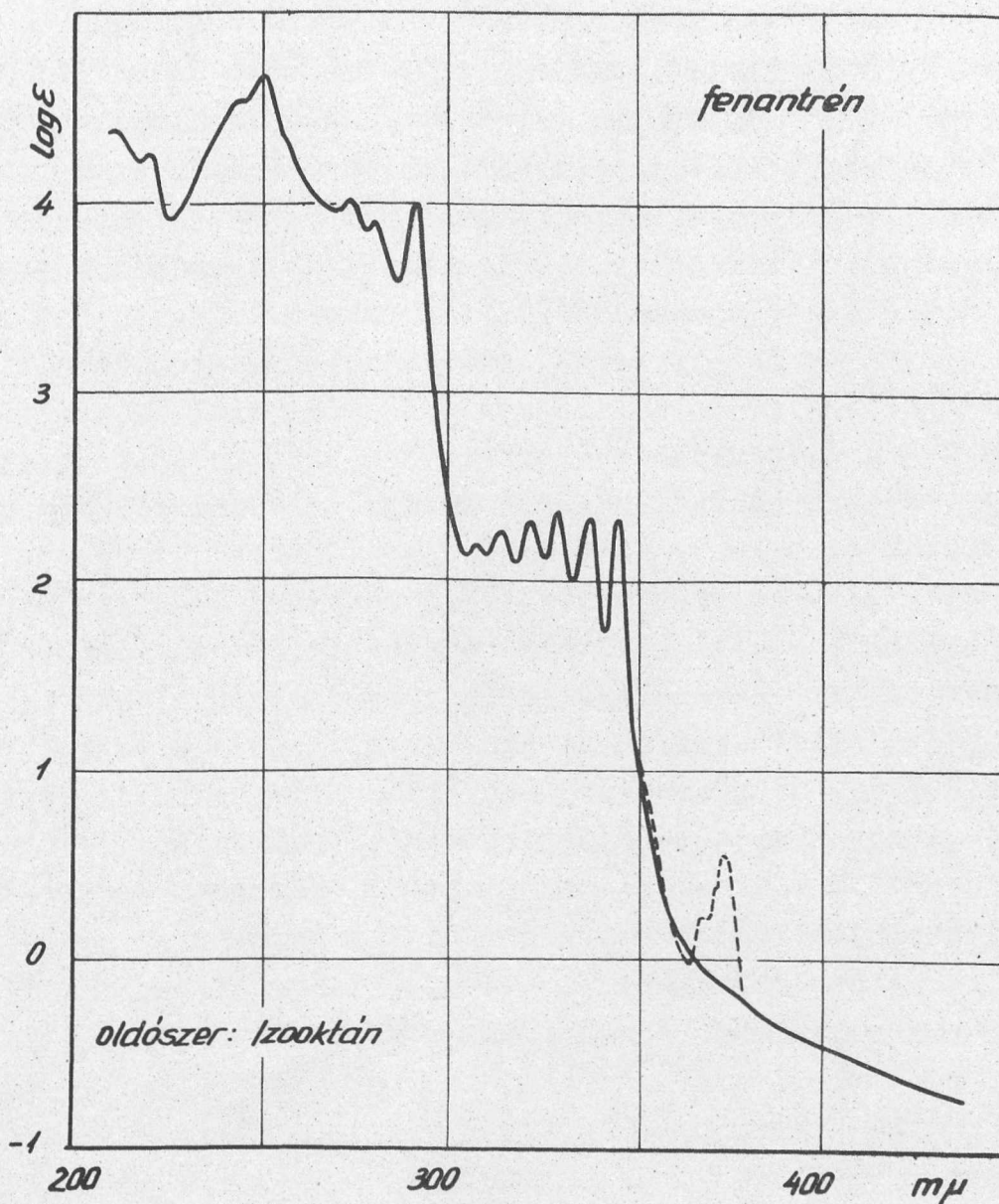
Kísérleteinknél jelentkezett a 376 m μ -os első sávrendszer, amely az orientált fényelnyelés továbbfejlesztett elmélete szempontjából döntő jelentőségűnek mutatkozott. Pro analysi jelzésű anyagot használva a szinképfelvételhez, még nem találtunk olyan tisztaságu fenantrént, melynél a 376 m μ -os első abszorpciós

[‡] Persze, a szintézis folyamán átfordulás is következhet be, s ekkor kismértékben /pl. 0,05 %/ keletkezik annyi antracén, hogy a $\log \epsilon = 0,20$ nagyságrendű szennyezés maximum a szinképben megjelenik.

maximum ne jelentkezett volna. Miután egy szintetikus előállított fenantrén és az eddig megvizsgált, kereskedelmi forgalomban kapható p.a. tisztaságu készítmény szinképében a 376 m μ -os sávrendszert könnyűszerrel, igen nagy pontossággal meg lehetett határozni, így kézenfekvő volt a továbbfejlesztett elmélet alapjainak lerakása [3,7]. Éppen ezért első cikkeinkben még magunk is fenantrén sávrendszerként kezeltük a 376 m μ -nál észlelt maximumot [2].

Először a [4] alatt idézett fenantrén szinképének ellenőrzésénél merült fel az a gondolat, hogy a 376 m μ -nál jelentkező maximum egyáltalában nem tartozik a fenantrénhez [5]. Ezt a feltevésünket egy érzékeny eljárás kidolgozásával és alkalmazásával sikerült is igazolnunk [8]. Ennél a maleinsavanhidrides kezelésnél a szennyezést addukt-képzésen keresztül távolítottuk el, s ez együtt járt a szinképben észlelt 376 m μ -os maximum intenzitásának fokozatos csökkenésével. Az antracén szennyezés ugyanis lecsökkent kb. ötödére, igaz, hogy teljesen nem sikerült eltüntetni. Éppen ezért egy másik tisztítási folyamatot is elvégeztünk, melynek menetét az alábbiakban vázoljuk. Kiindulunk olyan fenantrénből, melyről tudjuk, hogy biztosan tartalmaz antracén szennyezést. Ebből készítünk 9-bróm-származékot, azt átalakítjuk 9-CN-származékká, majd azt 9-COOH-származékká. A karboxil-származék dekarboxilezésével fenantrént kapunk. Így tulajdonképpen egy igen rossz hatásfoku körfolyamat /4 %-os végkitermelés/ során érkezünk el a tiszta fenantrénhez.

Végiggondolva a fent vázolt reakciókat, világos, hogy bár a kezdetben jelenlévő kb. 0,05 %-os szennyezés az első lépésben szintén brómozódik, azonban a 9-Br-fenantrén átkristályosításánál a szennyezés mértéke nyilván lecsökken. A további reakcióknál ugyanez történik. A 9-CN- majd a 9-COOH-fenantrén átkristályosításával, illetve aktív szénrel való derítésével olyan nagymértékű tisztítást sikerül elérni, hogy a végtermékként kapott fenantrén már teljesen tisztának tekinthető és a 376 m μ -os sávrendszer nem jelentkezik a szinképben. Természetesen ebben a tisztítási körfolyamatban jelentős szerepe van az egyes vegyületek különböző oldékonysági viszonyainak is, ezeket azonban külön nem tárgyaljuk.



1. ábra

Az ábrában a "régi" fenantrén szinképét csak azokon a helyeken rajzoltuk meg, ahol lényeges eltérést találtunk az "új" szinképhez viszonyítva. Amint látható, a 376 mμ -os sávrendszer eltűnt a szinképből, s ezzel megszűnt annak szükségessége, hogy az orientált fényelnyelés továbbfejlesztett elmélete szerinti harmadik "gerjesztési tengely" létezését fel kelljen tételeznünk. Anélkül, hogy részletesen foglalkoznánk az egész elmélettel, meg kell állapítanunk, hogy a kvantumkémiai eredményeknek az a végkövetkeztetés, hogy a fenantrénnél nincs harmadik "gerjesztési tengely", tökéletesen megfelel. A "gerjesztési tengelyek" tárgyalására még a későbbiekben visszatérünk.

Az a törekvés, hogy a tiszta fenantrén szinképéhez eljussunk, azért volt fontos, mert a legkülönbözőbb kvantumkémiai módszerek mellett célszerű egy olyan szemléletes elmélet kidolgozása, mely a szinképek értelmezését leegyszerűsíti. Ilyen pl. az előbb említett elmélet mellett annak őse: a Lewis és Calvin [9], majd Jones által kialakított orientált fényelnyelési elmélet [10], valamint a Clar-féle elmélet [11]. Ezen elméletek alapja az igen tiszta szinképek sorozatvizsgálata, nagyszámu kísérleti adat összegyűjtése. Az így észlelt ismétlődő jelenségekből levonhatók olyan következtetések, melyek egy-egy vegyületcsoporton belül érvényesek, sőt szerencsés esetben érvényességük általánosságban is kiterjeszthető.

Egy régebbi cikkekünkben [2] a fenantrén sávrendszerként kezelt 376 $m\mu$ -os, ill. 372 $m\mu$ -os abszorpciós maximumok mint $x_1(1)$ gerjesztés szerepelnek. A Clar-féle elképzelést [11] igen jól lehetett alkalmazni az általunk $x_1(1)$, ill. $x_1(2)$ -vel jelzett gerjesztésekre. Most azonban, hogy kiderült a vita tárgyát képező sávrendszer hovatartozása, joggal feltehető, hogy a Clar-féle viszonyszámok érvényessége nem terjeszthető ki a szinképen talált összes sávrendszerekre, s ez vitássá teszi a viszonyszámok helyességét, illetve alkalmazásuk értékét. Mivel a viszonyszámok kiszámítása igen pontosnak látszó eredményre vezetett, felvetődik azonban annak a lehetősége is, hogy a többgyűrűs, aromás kondenzált vegyületeknél /lineárisaknál és angulárisaknál egyaránt/ olyan sávrendszer-sorozattal állunk szemben, melyekre egységes törvényszerűség vonatkozik. E két feltevés között csak további kísérletek és számítások elvégzése után lehet majd dönteni.

A Clar-féle viszonyszámok érvényességének kiterjeszthetlensége, illetve az eredeti értelmezés tarthatatlansága mellett szól az, hogy ha a következő párosításban írjuk fel az abszorpciós maximumokat:

gerjesztés		viszonyszám
első	második	
346	267	1,296
339	259	1,309
330	252	1,309
323	247	1,308

akkor a fenti viszonyszámokat kapjuk. Ezek az értékek egyértelműen bizonyítanák a sávrendszerek összetartozását a Clar-elmélet alapján, azonban némi kétség mégis felmerülhet, mert ugyanilyen egyértelműnek látszó eredményeket kaptunk akkor, amikor a régi párosításban [2] irtuk fel az abszorpciós maximumok értékeit. Az akkori számításoknál az elméleti érték felett kaptunk eredményeket, a jelenleginél az elméleti érték alatt! $1,42 > 1,35 > 1,31/$

A szubsztituált fenantrén-származékok szinképének kísérleti adatai alapján az alábbi következtetésekre lehet jutni:

- a/ Egy-egy szubsztituensnek az alapváz szinképére gyakorolt strukturális hatása /brutto-hatás/ a szubsztitúció helyétől általában független, ami annyit jelent, hogy az észlelt változás jellemző a szubsztituensre, illetve a szubsztituensek bizonyos csoportjára.*
- b/ Ha azonban a fenantrén szinképét keskeny tartományokra osztjuk fel és ezeken a szinképtartományokon belül tanulmányozzuk a szubsztituensek hatását, akkor azt vesszük észre, hogy a létrejött változások a szubsztitúció helyével vannak igen szoros összefüggésben.

Az a/ és b/ alatti következtetések érvényesek az eddigi dolgozatainkban tárgyalt valamennyi fenantrén származék szinképére. Ezek a következtetések azonban nem kapcsolhatók közvetlenül az orientált fényelnyelés továbbfejlesztett elméletében nagy szerepet játszó gerjesztési tengelyekhez, hanem azoktól függetlenül önmagukban érvényes elvként kezelendők. Minderre egy későbbi dolgozatunkban még vissza fogunk térni.

Az eddigiekben a kísérleti eredmények szempontjából tárgyaltuk a fenantrén és származékainak szinképét, a most következőkben megkíséreljük azt, hogy átfogó képet nyujtsunk az idevonatkozó elméleti kutatásokról, különösen szem előtt tartva azt a kérdést, hogy vajon mennyire lehet összeegyeztetni a kvantumkémia szempontjait az orientált fényelnyelés továbbfejlesztett elméletével.

* A csoportbeosztással részletesen foglalkozott Láng László kandidátusi értekezése /1954/.

Klevens és Platt [12] mutattak rá arra, hogy a különböző kondenzált aromás szénhidrogének ultraibolya abszorpciós szinképe sávrendszerének osztályozása a különböző kvantummechanikai közelítő módszerek közül talán legkönnyebben a szabadelektron-molekulapálya modell alapján végezhető el. Munkájukban az azonos típusu sávrendszereket különböző vegyületekben is azonos szimbólumokkal látták el. Az egyes nivókat azok intenzitása és rezgési szerkezetüknek élessége alapján egyértelműen azonosítani tudták. Megállapították, hogy az adott típusu nivók helyzete vegyületről-vegyületre rendszeres módon változik a molekula alakjával és nagyságával, s hogy a benzolt kivéve a nivók száma, addig a bizonyos felső határnívóig, ameddig a szinképeket felvették, az egyes vegyületekben általában ugyanaz. Az utóbbi szabály alóli néhány kivételt az egyes sávrendszerek átfedésének tulajdonítják.

Az egyes sávrendszereknek a megfelelő elektronátmenetekhez való rendelését Platt [13] egy olyan szabadelektron pályái közti átmenetek szerint végezte el, amely egy, egydimenziós áramkörben kering a molekula kerülete mentén. Ez a leegyszerűsített modell a magok és a σ -elektronok potenciálját állandónak veszi a kerület mentén, s a keresztkötések hatását elhanyagolja. Platt feltételezi, hogy az ilyen módon mozgó π -elektronok hullámfüggvénye felbontható két olyan függvény szorzatára, amelyek közül az egyik csakis a kerületmenti koordináta függvénye, a másik pedig az x-el jelölt kerületmenti koordinátával derékszögű, jobbsodrásu koordináta rendszert alkotó y- és z-koordináták függvénye.

$$\psi_n(x,y,z) = \varphi(y,z) f_n(x). \quad /1/$$

ahol, Platt feltételezése szerint, $\varphi(y,z)$ minden pályánál azonos, vagyis a hullámfüggvény csakis a kerület mentén van kvantálva. Hückel [14] nyomán bevezetve a q-val jelölt "pálya-gyűrű kvantumszám" fogalmát, amely az egyes pályák kerületmenti csomópontjainak számát méri, a fenti modell szerint mozgó π -elektronok állapotait ezen gyűrű-kvantumszámmal jellemezte. A q-gyűrű-kvantumszámu állapotban lévő elektron energiájára pedig, ha a molekula kerületét körré torzítjuk, a síkbeli rotátor energia képletének megfelelően

$$E = \frac{q^2 h^2}{2ml^2} \quad /2/$$

adódik, ahol l a kerületnek \mathring{A} -ban mért hossza.

Az elmélet a továbbiakban a szokásos módon felveszi, hogy az egyes elektronok a fenti szabadelektron-molekulapályákat, a Pauli-elv figyelembevételével, növekvő energia szerinti sorrendben töltik be. Ilyenmódon a legalsó ($q=0$) nivóban ellentétes spinekkel két, minden más nivóban a kétszeres degeneráltságra való tekintettel, négy elektron foglalhat helyet. Aromás katódkondenzált szénhidrogének esetén a legfelső betöltött molekulapálya gyűrűkvantumszáma tehát éppen a gyűrűk számával egyenlő,

$$q = n. \quad /3/$$

Az egész molekula valamely állapotát Platt a Q eredő gyűrűkvantumszámmal írta le, amely a különböző elektronok q kvantumszámainak /az egy dimenzióra való tekintettel/ algebrai összegezésével nyerhető

$$Q = \sum q. \quad /4/$$

Bevezetve a

$$Q = 0, 1, 2 \dots 2n, 2n+1, 2n+2 \dots$$

$$A, B, C \dots K, L, M \quad /5/$$

jelöléseket és feltételezve, hogy az észlelt sávrendszerek egyelektron-gerjesztés útján jönnek létre, a legalsó észlelt sávrendszereket, amelyek tehát egy elektronnak a legfelső betöltött kötő molekulapályából a legalsó betöltetlen lazító molekulapályába való átmenetéből származnak az,

$$l_A - l_B, \quad \text{ill.} \quad l_A - l_L \quad /6/$$

jelöléssel látta el, ahol az l_A mindkét esetben az alapállapotot jelöli. Megjegyzendő, hogy az alapállapot jelölését rendszerint el szokták hagyni és az átmeneteket csak a felső állapotuk szimbólumával látják el. Az átmenet felső állapotainak ezek a jelölései könnyen érthetővé válnak, ha figyelembe vesszük, hogy az n gyűrűkvantumszám legfelső betöltött állapotból az $n+1$ kvan-

tumszám legalsó betöltetlen állapotba való átmenet esetén az eredő gyűrű-kvantumszám változása

$$\Delta Q = n+1 \pm n = \begin{cases} 2n+1 \\ 1 \end{cases} \quad /7/$$

lehet, s mivel az alapállapot eredő gyűrű-kvantumszáma zérus, a gerjesztett állapot eredő gyűrű-kvantumszáma is $2n+1$, vagy 1 lesz.

Figyelembevétel, hogy a szingulett-triplett átmenet tiltott, mivel az alapállapot szingulett, a gerjesztett állapotok is szingulettek lesznek. Foszforeszcenciában felléphetnek a triplett állapotok is, amelyeket valóban észleltek [13]. Ez érthetővé válik, ha figyelembe vesszük, hogy aromás szénhidrogének foszforeszcenciáját általában úgy magyarázzák [15], hogy egy gerjesztett állapotban lévő elektron a gerjesztett szingulett állapotból nem az alapállapotba, hanem egy, a gerjesztett állapotnál alacsonyabban fekvő triplett állapotba kerül vissza, majd innen esik le az alapállapotba. Mivel a szingulett-triplett átmenet valószínűsége igen kicsi, de a spin-pálya kölcsönhatás perturbációja következtében mégsem zérus, az utóbbi interkombinációs átmenet hosszabb idő alatt játszódik le, s így létrejön a foszforeszcencia.

Centráliszimmetrikus rendszereknél az eredő gyűrű-kvantumszám megváltozására fennáll még a

$$\Delta Q = 2k+1 \quad /8/$$

kiválasztási szabály, ahol k egy pozitív egész szám. Ez a kiválasztási szabály a szimetriacentrumra való tükrözés szempontjából páros és páratlan egyelektron-állapotok kombinációját megengedő, de a páros-páros, ill. páratlan-páratlan kombinációkat tiltó kiválasztási szabályból következik. A szimetriacentrummal nem rendelkező molekulák, pl. a fenantrén esetén ez az utóbbi kiválasztási szabály nem áll fenn.

Az egyes, azonos elektronkonfigurációk közötti átmeneteknek megfelelő energiakülönbségek sorrendjére nézve a Hund-féle szabály nyújt támpontot. Ennek alapján következik, hogy adott átmenet esetén a szingulett-állapotba való átmenethez szükséges energia nagyobb, mint a megfelelő triplett állapotba való átmenet

gerjesztési energiája és a szingulett állapotokon belül ugyanazon két, egy-elektron-állapot között végbemenő átmenetnél a kisebb eredő gyűrű kvantumszám-változással járó átmenethez szükséges energia a nagyobb. Pl.:

$$\Delta E_{1_L} > \Delta E_{3_L} \quad \text{és} \quad \Delta E_{1_B} > \Delta E_{1_L} \quad /9/$$

Platt kimutatta, hogy valamely adott ΔQ -értékhez tartozó átmenet során létrejövő szingulett állapot ebben a leegyszerűsített modellben kétszeresen degenerált, de a keresztkötések figyelembevételével és konstans helyett periódikus potenciál használata ezen degeneráltság felhasadására vezet. A degenerált állapotok megkülönböztetésére az illető állapotot jellemző hullámfüggvény csomópontjainak helyzete szerint, amelyek száma egy Q -kvantumszámú állapotban $2Q$, az egyes állapotokat a ill. b alsó indexel látta el. Pl.:

$$l_{B_a}, l_{B_b} \quad /10/$$

L -állapotok esetén a csomópontok $2(2n+1)$ -száma aromás katakondenzált szénhidrogéneknél éppen a szénatomok számával egyezik meg. A hullámfüggvény csomópontjai az L_a állapotban a kötések felezőpontjaira, az L_b állapotban pedig az atomok helyire esnek.

Az egyes sávrendszerek intenzitása elméletileg az

$$f = 1,08 \cdot 10^{-5} \cdot \nu \cdot GZ^2 \quad /11/$$

oszillátorerősségek kiszámítása útján kapható meg, ahol ν az átmenethez tartozó hullámszám cm^{-1} -ben, $G = 1$ nem degenerált és $G = 2$ kétszeresen degenerált felsőállapotokra és Z az átmeneti momentum vektor

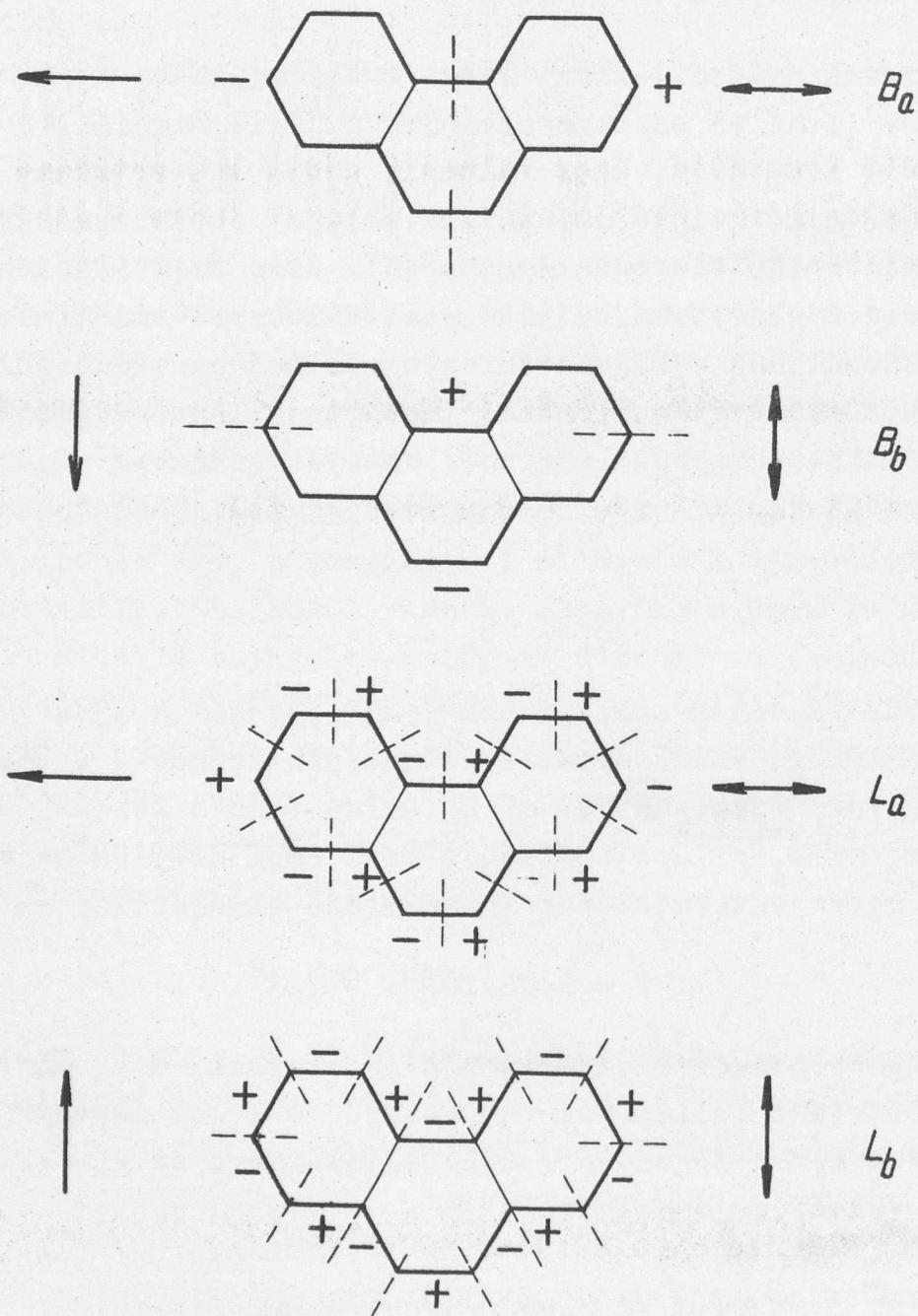
$$Z = \int \psi \text{ alap.á.} \sum \bar{r}_i \psi \text{ gerj.á.} d\tau \quad /12/$$

amelynek az iránya szabja meg a kvantummechanika szerint az átmenet polarizációját. A /12/ egyenletben ψ alap.á. illetve

ψ gerj.á. az alap-, illetve gerjesztett állapotok sok-elektron-hullámfüggvényét, \bar{r}_i pedig az i -dik elektron helyvektorát jelenti, az összegezés kiterjesztendő az összes elektron helyvektorra.

raira és az integrálást az összes elektron koordinátái szerint kell elvégezni.

Az átmeneti momentum vektor sokszor elég bonyolult kiszámítása helyett az un. polarizációs diagramm segítségével lehet kö-



2. ábra

zelítő értékeket nyerni a különböző átmeneti momentum vektorok értékeire és határozhatók meg azok irányai. Kimutatható ugyanis [13], hogy a fenti szabadelektron kerületmenti molekulapálya modell A - B, A - C állapotainak polarizációi azonosak a síkbeli rotátor

$\sigma-\pi$, $\sigma-\delta$ egyelektron-átmeneteinek polarizációival. Ennek alapján a molekula kerületét körré torzítva, berajzolhatók a $q = Q$ kvantumszámú síkbeli rotátor sajátfüggvény csomópontjainak helyei, majd a kört visszaalakítva az eredeti molekula kerületévé, a csomópontok a $q = Q$ kvantumszámú szabadelektron-molekulapályán lévő elektron hullámfüggvénye csomópontjait adják meg. Megjegyzendő még, hogy mivel az 1A alapállapotnak polarizáció szempontjából megfelelő $q=0$ egyelektron-állapot nem rendelkezik egy csomóponttal sem, az egyes átmenetek polarizációja a felső állapotuk polarizációjával fog megegyezni. A 2. ábra fenantrén esetén mutatja, Platt [13] nyomán, figyelembevételével, hogy később Ham és Ruedenberg [16] a B_a és B_b állapotokat felcserélték, s az egyes sávrendszerek besorolását is megváltoztatták, a négy legalsó sávrendszer felső állapotainak polarizációs diagrammját.

A szaggatott vonalak a csomópontok helyeit, a +, ill. - jelek az un. ellencsomópontokat, a töltések helyeit jelölik. Az ellencsomópontokra váltakozva elhelyezett pozitív és negatív töltések által alkotott dipolusok momentumainak eredője adja meg az átmeneti momentum vektort. Az ábrára tekintve, azonnal látható, hogy az L-állapotok dipolusai nagyrészt megsemmisítik egymást, így az eredő átmeneti momentum vektor, s ezzel együtt az intenzitás sokkal kisebb lesz, mint a B-állapotokban. Ha Platt nyomán, a Hund-féle szabálynak megfelelően a fenantrén első két sávrendszerét az 1L , a következő sávrendszert pedig az egyik 1B átmenettel azonosítjuk, a polarizációs diagrammból kapott ezen eredmények a kísérleti intenzitások sorrendjével megegyeznek, amint az a fenantrén szinképén látható /lásd az 1. ábrát/.

Platt azt találta, hogy ha a polarizációs diagrammból kapott eredő elektromos momentum-hosszuságokat 0,25-al megszorozva a /11/-egyenletbe helyettesíti, az ilymódon kapott elméleti oszcillátor erősségek elég jól egyeznek a kísérleti értékekkel.

A fenantrén legalsó négy sávrendszerére felrajzolt polarizációs diagrammból az is látható, hogy az átmeneti momentumvektor mind a négy esetben egyértelműen, vagy a molekula hossztengegye irányában, vagy az erre merőleges tengely irányába mutat /longitudinális, vagy transzverzális a polarizáció/.

Ham és Ruedenberg [16] a fenti modellt tovább fejlesztették. A π -elektronokra vonatkozó szabadelektron-molekulapályákból ki-

indulva, amelyeket a maguk és a σ elektronok konstansnak felvett potenciálját tartalmazó egyelektronos Schrödinger egyenlet megoldásával nyertek, ezek antiszimmetrikus szorzatainak lineáris kombinációból szerkesztett sokelektron-alap- és gerjesztett állapot sajátfüggvények segítségével egy egész sor aromás szénhidrogén legalsó négy szingulett állapotának energianívóit számították ki. A számítás során figyelembe vették a π -elektronok közötti kölcsönhatásokat és a keresztkötések hatását is. Bizonyos kölcsönhatási tagokat empirikusan úgy felvéve, hogy a levezetett összefüggések a benzol legalsó négy szingulett sávrendszere helyét helyesen adják meg, a többi aromás szénhidrogén szinképe négy legalsó sávrendszerének helye minden további empirikus paraméter bevezetése nélkül legfeljebb tíz százalékos hibával kiadódott.

Ham és Ruedenberg az átmeneti momentum integrálok kiszámítása alapján megadják az oszcillátorerősségek elméleti értékeit és az egyes sávok polarizációt is. A számított oszcillátorerősségek a kísérleti értékekkel elég jól egyeznek.

I. Táblázat

Az átmenet jelölése	Számított gerjesztési energia cm ⁻¹	Kísérleti gerjesztési energia cm ⁻¹	Polarizáció
$1_{A-3}L_a$	22900	21000	long.
$1_{A-1}L_b$	27300	28900	trans.
$1_{A-1}L_a$	34300	34200	long.
$1_{A-1}B_a$	43000	38740	long.
$1_{A-1}B_b$	45400	45050	trans.
$1_{A-1}L_a/2/$	-	52800	long.
$1_{A-1}L_b/2/$	-	56400	trans.

Az I.táblázat az előzőekben bővebben tárgyalt fenantrén-szinkép egyes sávrendszereinek a Ham és Ruedenberg által továbbfejlesztett szabadelektron-modell szerinti besorolását, az általuk számított és a kísérletileg talált gerjesztési energiákat és az egyes átmenetek elméletileg meghatározott polarizációt tartalmazza.

A kísérleti értékek közül az első négy szingulett sávrendszerre vonatkozó érték saját, ciklohexános oldatban végzett méréseink eredménye és az egyes sávrendszerek első rezgési sávja maximumának helyét adja meg. Az interkombinációt átmenet, amely csak foszforeszcenciában, vagy nagyon vastag rétegen való abszorpcióban észlelhető, kísérleti értékét, valamint a két legfelső szingulett sávrendszerhez tartozó értéket Klevens és Platt [12] már említett dolgozatából vettük át. Az utóbbiak közül az 52800 cm^{-1} -es érték, az első rezgési sáv momentumát, de az 56400 cm^{-1} -es érték, mivel az első rezgési sáv maximuma itt már nincsen kimérve, az ezen sáv kezdetének megfelelő hullámszámot jelenti.

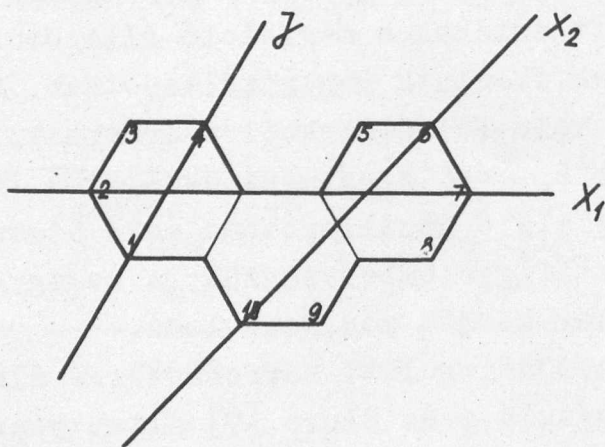
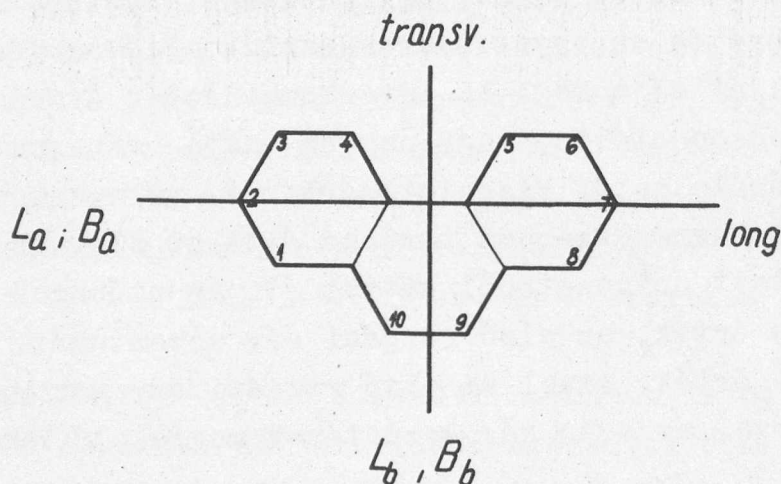
A táblázattal kapcsolatban még megjegyzendő, hogy a feltüntetett számított értékek a megfelelő állapotok közötti rezgésmentes átmeneteknek felelnek meg gőzállapotban. Mivel a kísérleti adatok oldatban való felvételekből származnak, ezek hullámszámai az intenzívebb 1B_a - és 1B_b -átmeneteknél kb. 1000 cm^{-1} -el kisebbek, mint a megfelelő gőzállapotban való átmenetek hullámszámai lennének. Ha ezt figyelembe vesszük, a megegyezés a kísérleti és számított értékek között még jobb lesz.

Az első két szingulett sávrendszerre elméletileg kapott polarizáció megegyezik a Mc Clure [7] által végzett, a 20 K^0 -os fenantrén kristályok fluoreszcenciás spektrumának polarizációira vonatkozó vizsgálatok eredményeivel. A többi sávrendszer polarizációira - tudomásunk szerint - nem végeztek vizsgálatokat.

Megemlítendő még, hogy Ham és Ruedenberg az ötödik és hatodik szingulett átmenet különböző vegyületekben meghatározott energiáinak a gyűrűk számától és a molekula alakjától való függése alapján, mivel ezen görbék menete a két legalsó szingulett sávrendszer megfelelő görbéjének menetével azonos, feltételezik, hogy, Platt besorolásától eltérően, ezen két sávrendszer nem az alapállapotból a B-, ill. C-állapotokba való átmenetből származik,

hanem az 1L_a és 1L_b felső állapotú átmenetek második sorozatát alkotják. Ezt a besorolásukat azonban elméletileg nem támasztják alá.

A továbbiakban megkíséreljük a fenti, a szabadelektronmodell alapján fenantrénra nyert eredményeket, az orientált fényelnyelés, az angulárisan kondenzált szénhidrogének tárgyalására, Kiss által továbbfejlesztett elméletével összeegyeztetni. A leg-



3. ábra

kézenfekvőbbnek az látszanék, hogy az orientált fényelnyelés elmélete gerjesztési tengelyeinek a kvantummechanika átmeneti momentumait feleltessük meg. Itt megjegyzendő, hogy az elektronok mozgása a kvantummechanika szerint nem fogható fel ugyan az e tengelyek menti rezgéseknek, de az egyes gerjesztések a kvantummechanika szerint is az illető átmenet polarizációjának megfelelő rezgésirányú fény abszorpciójával történhetnek csak meg, vagyis az orientált fényelnyelés elméletének alapfeltevése, hogy a

gerjesztés vektorizált folyamat [3,7] a kvantummechanika alapján is fennáll.

A 3. ábra fenantrén esetén mutatja az elméletileg kiszámított átmeneti momentum-vektor irányokat és a fenantrénnek az orientált fényelnyelés továbbfejlesztett elmélete által megadott gerjesztési tengelyeit [7].

Az ábrából látható, hogy az egyik kvantummechanikai átmeneti momentum irány valóban megegyezik az x_1 gerjesztési tengely irányával, de az e tengelyhez tartozó első gerjesztéshez rendelt $376 \text{ m}\mu$ -os sávról, az előzőekben ismertetett kísérleti vizsgálatok egyértelműen bebizonyították, hogy az antracén szennyezésnek tulajdonítandó. Megjegyzendő, hogy a már felvázolt elméleti számítások sem adnak ennél a hullámhossznál, vagy ennek közelében átmenetet, s az elméletileg számított szingulett sávrendszerek száma a kísérletileg talált sávrendszerek számával egyáltalában csak akkor egyezik meg, ha ez a gerjesztés nem következik be, viszont antracén esetén Ham és Ruedenberg számításai 26000 cm^{-1} -nél $/384 \text{ m}\mu/$ valóban jeleznek egy átmenetet. Ezért, mivel azokat a régebbi kísérleti eredményeket, amelyek az orientált fényelnyelés elmélete nyelvén szólva, az x_1 -tengely menti gerjesztés létezésének feltételezését szükségszerűen maguk után vonták, az újabb vizsgálatok nem igazolták, az e tengely menti gerjesztés létezésének feltételezését szükségszerűen maguk után vonták, az újabb vizsgálatok nem igazolták, az e tengely menti gerjesztés gondolatát fenantrén esetén - véleményünk szerint - el kellene ejteni.

A másik, a molekula rövidebb tengelye irányába mutató átmeneti momentum vektor irány, mint látható, nem egyezik meg az egymással csak kis szöget bezáró y - és x_2 -tengelyek irányával, amelyek ezzel kb. 45° -os szöget zárnak be. Ezek alapján úgy látszik, hogy a fenantrén esetén az átmeneti momentum vektor irányoknak a gerjesztési tengelyek irányával való azonosítása nem vezethet eredményre.

Meg szeretnénk jegyezni, hogy a kvantummechanikai átmeneti momentum vektorok irányainak a Lewis és Calvin [9] által felvett elektron-oszcillációk irányáival való összehasonlítása a lineárisan kondenzált aromás szénhidrogéneknél is nehézségekre vezet.

Lewis és Calvin szemiklasszikus elméletükben ugyanis a lineárisan kondenzált aromás szénhidrogének sávrendszerait a molekula hosszabb és rövidebb tengelye menti elektronrezgések első és második gerjesztése szerint osztályozták. Elméletük szerint a molekula hossztengelye szerinti első gerjesztés a legkisebb energiájú, ezután következik a rövidebb tengely menti első gerjesztés, majd ugyanebben a sorrendben a második gerjesztés. Ezzel szemben a szabadelektron molekulapálya módszer antracén és magasabb homológiai esetére a legalsó, 1L_a sávrendszerre transzverzális irányu polarizációt ad meg. Coulson [18] LCAO molekulapálya számításai ugyanerre az eredményre vezettek. Ezeket az elméleti úton nyert polarizációkat Sidmannak [19] $20 K^0$ -on naftalin, ill. fenantrén egy kristályban oldott, s így megfelelően orientált antracéneken és tetracéneken végzett vizsgálatai igazolták. Megjegyzendő, hogy a vegyértékkötés elmélet általában /lásd pl. Baldock [20] dolgozatát/ a lineárisan kondenzált aromás szénhidrogének legalsó szingulett állapotaira longitudinális polarizációt ad meg, de, amint arra Coulson [18] mutatott rá, ha a számításnál a Kekulé strukturákon kívül az ionizált határalakokat is figyelembe vennék, valószínű, hogy ez az elmélet is transzverzális polarizációt szolgáltatna a legalsó átmenetre.

A Lewis-Calvin-féle elektronoszillátor-elképzelés másik fő nehézségét az elmélet szerinti longitudinális és transzverzális első és második gerjesztések relativ intenzitásaiban látjuk. Az ezen elmélet szerinti második gerjesztés az elektron oszcillátor megfelelő rezgése első felhangjának felel meg. Ez az átmenet harmonikus oszcillátor esetén tiltott, anharmonikus oszcillátor esetén megengedett ugyan, de az átmenet valószínűsége sokkal kisebb, mint az alaprezgésé. Így az volna várható, hogy az ezeknek a felhangoknak megfelelő, a szabadelektron-modell által 1B -vel jelölt, átmenetek intenzitásai sokkal kisebbek lesznek, mint az alap oszcillációknak megfelelő, 1L -el jelölt, átmenetek intenzitásai. A valóságban, amint ez jól ismert, a helyzet éppen a fordítottja ennek.

Véleményünk szerint mindezek alapján megállapítható, hogy az orientált fényelnyelés, ill. az orientált fényelnyelés továbbfejlesztett elmélete által megadott gerjesztési tengelyek menti elektronoszillációk szemléletes elképzelését fel kellene adni.

II. Táblázat

Sávrendsz. jelölése	$l_{L_b^I}$, $x_2/1/$		$l_{L_a^{II}}$, $y/1/$	
Vegyület	$\frac{\Delta\lambda}{m\mu}$	$\Delta/\log \varepsilon /$	$\frac{\Delta\lambda}{m\mu}$	$\Delta/\log \varepsilon /$
1-F-fen./y/	+2,5	+0,78	+2,5/+3/	+0,15
2-F-fen./x ₁ /	0	+0,13	+1,0 /0/	+0,07
3-F-fen./x ₂ /	+3,5	+0,80	-0,5/+2,5/	+0,03
4-F-fen./y/	+2,0	+0,75	+3,5 /+1,5/	+0,25
9-F-fen./x ₂ /	+2,5	+0,57	+3,5 /+4,5/	-0,01
Fenantrén	346	2,36	293	4,02

Sávrendsz. jelölése	$l_{B_a^{II}}$, $x_2/2/$		Hatás
Vegyület	$\frac{\Delta\lambda}{m\mu}$	$\Delta/\log \varepsilon /$	
1-F-fen./y/	+1,5	+0,08	/x ₂ /1/ y/1/
2-F-fen./x ₁ /	-2,0	+0,12	-
3-F-fen./x ₂ /	-2,5	+0,07	x ₂ /1/
4-F-fen./y/	-4,5	+0,26	y/1/
9-F-fen./x ₂ /	-3,0	+0,03	x ₂ /1/
Fenantrén	252	4,70	

Ugyanakkor viszont, mint azt nagyszámu vegyületben megállapították [3,7], kisebb-nagyobb pontossággal valóban fennáll az a törvényszerűség, hogy a tengelyvégeknek megfelelő maghidrogének szubsztituálása azokra a sávrendszerekre gyakorolja a legnagyobb hatást, amelyeket az orientált fényelnyelés, ill. annak továbbfejlesztett elmélete az illető tengelyekhez rendelt. Ilyen értelemben, ha nem is gerjesztési, de szubsztitúciós tengelyekről továbbra is beszélhetünk, anélkül, hogy a kvantummechanikai eredményekkel ellentmondásba kerülnénk. Szolgáljon például erre az

III. Táblázat

Sávrendszer. jelölése	${}^1L_b^\perp, x_2/1/$		${}^1L_a^\parallel, y/1/$	
	$\frac{\Delta\lambda}{m\mu}$	$\Delta/\log \epsilon /$	$\frac{\Delta\lambda}{m\mu}$	$\Delta/\log \epsilon /$
1-oxi-fen./y/	+9	+1,12	+11 /+11/	-0,06
2-oxi-fen./x ₁ /	+8	+0,64	-2 /0/	+0,10
3-oxi-fen./x ₂ /	+10	+0,95	+10 /+9/	-0,15
9-oxi-fen./x ₂ /	+12	+0,77	+10 /+16/	-0,12
Fenantrén	346	2,36	293	4,02

Sávrendszer. jelölése	${}^1B_a^\parallel, x_2/2/$		${}^1B_b^\perp, y/2/$		Hatás
	$\frac{\Delta\lambda}{m\mu}$	$\Delta/\log \epsilon /$	$\frac{\Delta\lambda}{m\mu}$	$\Delta/\log \epsilon /$	
1-oxi-fen./y/	+1	-0,20	+6	+0,25	x/1/ y/2/
2-oxi-fen./x ₁ /	+4	+0,11	+10	-0,05	x ₂ /2/
3-oxi-fen./x ₂ /	+1	-0,14	+4	-0,03	x ₂ /1/
9-oxi-fen./x ₂ /	-2	-0,04	-	-	x ₂ /1/
Fenantrén	251	4,70	220	4,21	

1,- 2,- 3,- 4,- és 9-F-fenantrének, valamint az 1,- 2,- 3,- és 9-oxi-fenantrének esete.

A II. táblázatban szereplő fenantrénhez viszonyított hullámhossz-eltolódás/ $\Delta\lambda$ / és a moláris extinkciós koefficiensek logaritmusainak különbségében $|\Delta(\log \epsilon)|$ feltüntetett intenzitásváltozás-értékek mindenütt az első rezgési sáv maximumára vonatkoznak, s azokat Bevin és Dewar [1] már említett dolgozata alapján számítottuk ki. A fenantrén rovatban nem a különbségek, hanem a λ_{\max} és $\log \epsilon$ -értékek vannak saját méréseik alapján megadva. A sávrendszerek jelölése a szabadelektron modell, ill. az orientált fényelnyelés továbbfejlesztett elmélete szerinti je-

lölés, a \parallel és \perp jelek az elméleti jelölések mellett az elméleti polarizációs irányokat adják meg. Az egyes vegyületek neve mellé zárójelben írt jelölések azt mutatják, hogy az illető szubsztituens helyénél melyik tengely végződik az orientált fényelnyelés továbbfejlesztett elmélete szerint. Az 1L_a sávrendszer $\Delta\lambda$ -rovatában zárójelben egy elméleti számítás eredményei vannak feltüntetve, amelyről a továbbiakban még szó lesz. A bekeretezett számok mindenütt az illető függőleges oszlopban szereplő többi értékhez viszonyított legnagyobb hatásokat jelzik. Az utolsó oszlopban azt tüntettük fel, hogy az illető szubsztituens mely sávrendszerre gyakorolt legnagyobb hatást, ha mind a batokrom effektust, mind az intenzitásnövekedést figyelembe vesszük. Mint látható, az 1-F-fenantrén esetén nem egyértelmű a hozzárendelés, de a 3-, 4- és 9-F-fenantrének esetében a szubsztitúció arra a sávrendszerre gyakorolja a legnagyobb hatást, amelynek tengelye a szubsztitúció helyén végződik, ha a "legnagyobb hatást" úgy definiáljuk, hogy a szubsztitúció egyidejűleg elég nagy batokrom és hiperkrom hatást gyakoroljon az illető sávrendszerre. Az általában igen kis hatást gyakorló 2-helyen való szubsztitúcióval kapcsolatban megjegyzendő, hogy mivel a 2-es helyen való szubsztitúció megnöveli a molekula hossz tengelye menti átmeneti momentumának nagyságát, várható, hogy a molekula hossz tengelyével párhuzamos polarizációjú 1L_a és 1B_a ill. $y/1/$ és $x_2/2/$ sávrendszerek intenzitása nagyobb mértékben változik meg, mint az 1L_b ill. $x_2/1/$ sávrendszeré. Ez a táblázatban közölt $\Delta(\log \epsilon)$ értékekből le is olvasható.

A III. táblázatban szereplő oxifenantrének közül az 1-, 2-, és 9-oxifenantrénra vonatkozó értékeket irodalmi adatok alapján, míg a 3-oxifenantrén értékeit saját mérési eredményink alapján számítottuk ki. Az összes oxifenantrén-felvétel alkohol oldatban készült, s a táblázat alján feltüntetett mennyiségek is alkoholban oldott fenantrénra vonatkoznak. A táblázat jelölései és beosztása mindenben megegyezik az előző táblázatával. Ismét az a helyzet, hogy az 1-es helyen szubsztituált vegyület nem rendelhető hozzá egyértelműen egyik tengelyhez sem, de a 3- és 9-oxi-származékoknál kiadódik az x_2 -tengelyhez való hozzárendelés, ha legnagyobb hatás alatt ismét az elég nagy egyidejű batokrom és hiperkrom hatást értjük. Ilyen értelemben azonban, mint látható, a 2-es helyen szubsztituált vegyület is az $x_2/2/$

gerjesztéshez tartozik. Ennél a szubsztituensnél itt is feltűnhet a logintudinális polarizációju 1L_a - és 1B_a -sávrendszerek nagyobb intenzitásnövekedése a transzverzális polarizációju átmenetekéhez képest.

Mindkét táblázatból kitűnik azonban, hogy a batokrom és hiperkrom hatás egy adott helyzetű szubsztituenssel szubsztituált molekula adott átmeneténél sok esetben egyáltalán nem halad párhuzamosan, sőt egyes esetekben batokrom hatás mellett az átmenet intenzitásának csökkenése következik be. Ugyancsak észrevehető a táblázatokból, hogy az ugyanazon szubsztitúciós tengely két végpontján lévő, azonos szubsztituensek hatása is csak első közeli-tésben azonos, sőt egyes esetekben /igy az 1- és 4-F-fenantrének 1B_a ill. $x_2/2/$ átmeneténél, valamint a 3- és 9-F-fenantrének 1L_a ill. $y/1/$ átmeneténél/ a különbség elég tekintélyes. Ezeket a finomabb részleteket, amelyek a gyűrű különböző helyein uralkodó különböző elektronsűrűség következményei, a hullámmechanikai számítások - tudomásunk szerint - csak részben tudják még visszaadni.

Befejezésül két olyan, aránylag egyszerű kvantumkémiai módszer ismertetünk, amelyek alkalmasak a különböző sávrendszerek első rezgési sávja maximumának különböző helyzetű szubsztituensek okozta hullámhosszeltolódásai és intenzitásváltozásai egy részének értelmezésére. Coulson és Longuet Higgins [21] az egyszerű, tehát a π -elektronok közti kölcsönhatást figyelembe nem vevő, LCAO molekulapálya módszer segítségével az i-dik molekulapályára gyakorolt perturbációként tárgyalták egy olyan szubsztituensnek az aromás rendszer i-dik molekulapályája energiájára gyakorolt hatását, amely egy ρ -pályával járul hozzá a π -elektronrendszerhez. Az energiaváltozásra az általunk kapott:

$$\delta \varepsilon_i = \frac{c_{ir}^2 \beta_{rs}^2}{\varepsilon_i - \alpha} \quad /13/$$

kifejezésből, ahol $\delta \varepsilon_i$ az i-dik molekulapálya energiájának megváltozása, c_{ir} pedig az atomkoefficiense a szubsztitúció helyén, β_{rs} a szubsztituens és a gyűrű megfelelő atomjai közötti rezonancia integrál és α a szubsztituens p-pályájának Coulomb-integrálja, Peters [22], feltételezve, hogy az előzőekben 1L_a -val jelölt sávrendszert a legfelső betöltött és a legalsó betöltetlen LCAO molekulapályák közötti átmenet hozza létre, a szubsztituens okozta batokrom eltolódásra a

$$\delta\lambda = 475c_{ir}^2 \frac{1}{\varepsilon_i(\varepsilon_i - \alpha)} \left(\frac{\beta_{rs}}{\beta} \right)^2 \quad /14/$$

kifejezést vezette le. Itt $\delta\lambda$ $m\mu$ -ban értendő, $\beta = 30\ 000$ kal/mol, és az előzőekkel azonos jelentésű ε_i és α integrálok β többszöröseiben helyettesítendők be. Peters a Coulomb integrálok értékeit az egyes szubsztituensek elektronegativitásának sorrendje szerint vette fel, $\frac{\beta_{rs}}{\beta}$ -ra pedig olyan értékeket választott, hogy a /14/ egyenlettel számított értékek a α -helyen szubsztituált naftalinra vonatkozó kísérleti értékekkel megegyezzenek. A /14/ egyenlettel kapcsolatban megjegyzendő, hogy mint látható ebben a közelítésben, adott szubsztituens és adott aromás szénhidrogén, vagyis adott ε_i , α és β_{rs} esetén a hullámhosszeltolódás nagysága c_{ir}^2 -l, tehát a szubsztitúció helyén az illető molekulapályán lévő elektronoktól származó elektronsűrűséggel arányos.

Peters a fenti módon eljárva, egy sor aromás szénhidrogén második sávrendszere különböző szubsztituensek okozta, a szubsztitúció helyétől függő, batokrom eltolódását számította ki. A különböző helyen szubsztituált F- és oxi-fenantrénekre kapott értékeit tüntettük fel zárójelben a második, ill. harmadik táblázatban. Ezeknél Peters a

$$F : \alpha = 1,5 \beta \quad \text{és} \quad \frac{\beta_{rs}}{\beta} = 0,25$$

illetve

/15/

$$O : \alpha = 1,3 \beta \quad \text{és} \quad \frac{\beta_{rs}}{\beta} = 0,40$$

értékeket használta.

A II. és III. táblázatból látható, hogy az egyezés a kísérleti értékekkel, egyes esetektől eltekintve, elég jó. A 4-es helyen való szubsztitúciónál a számítottnál nagyobb kísérleti értéket szterikus gátlás okozza. Ha ezt figyelembe veszik, amint azt Peters levezette, az elméleti érték megnövekedése várható.

Valószínű, hogy a többi betöltött kötő molekulapálya c_{ir} koeficienseinek és ε_i pálya-energiáinak /14/-be való behelyettesítése útján a Peters-féle számítás ki volna terjeszthető a fenantrén többi sávrendszereire is. Így a F-re és O-ra vonatkozó /15/-beli értékek felhasználásával mód nyílna az ilymódon számított és a különböző F-, illetve oxi-fenantrének másik két, illet-

ve három sávrendszerére vonatkozó, a II., ill. III. táblázatban feltüntetett, kísérleti maximumeltolódásainak összehasonlítására.

A másik módszer ismét Plattól [23] származik, aki felveszi, hogy egy aromás szénhidrogén valamely sávrendszerének intenzitása két részre bontható. Ezek közül az egyik rész a rezgésnek a magasabb állapotokkal való kölcsönhatásából származik, míg a másik részt a rezgésmentes átmenethez tartozó átmeneti momentum integrál értéke szabja meg. A szubsztitúciónak az intenzitásra gyakorolt hatását vizsgálva feltételezi, hogy a leghosszabb hullámhosszu, fenantrénnél pl. 1L_p , sávrendszereknél az intenzitásváltozást nagyrészt a rezgésmentes, tehát csak az elektron sajátfüggvényekkel képezett, átmeneti momentum integrálnak a szubsztituens perturbációs hatása következtében bekövetkező megváltozása okozza. Ezek alapján az

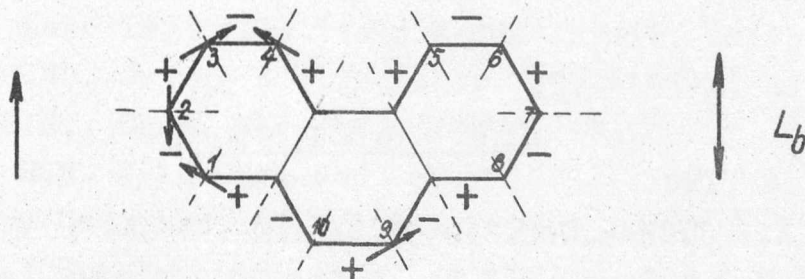
$$I - I_0 = K m^2 \quad /16/$$

egyenlettel, ahol $I - I_0$ a szubsztitúció okozta intenzitásváltozás a moláris extinkciós koeficiensek $\epsilon - \epsilon_0$ különbségében mérve, K egy dimenzió nélküli állandó, egy un. spektroszkópai momentumot definiál, amelynek értékét $K = 1$ helyettesítéssel egy sor szubsztituensre a monoszubsztituált benzolok mért extinkció értékei alapján határozza meg. Az ily módon számított értékekkel az o-, m-, és p-diszubsztituált benzolokra a megfelelő spektroszkópai momentumok vektori összeadása és a fenti egyenletbe való helyettesítése alapján kapott értékek a kísérleti értékekkel elég jól egyeznek.

A többi sávrendszerre ettől a módszertől, mint Platt rámutat, nem várhatók jó eredmények, mert ezeknél már egyáltalán nem áll fenn az a feltevés, hogy a szubsztitúció által okozott intenzitásváltozásnál a rezgési rész megváltozása elhanyagolható a rezgésmentes sajátfüggvényekkel képezett átmeneti momentum megváltozásához képest.

Kondenzált aromás szénhidrogének esetén ez a módszer nem elég finom arra, hogy az intenzitásváltozásnak a szubsztitúció helyétől való függésére kvantitatív eredményeket adjon. A szubsztituens által indukált elektromos momentum gondolata segítségével azonban kvalitatív uton, a 4. ábrán bemutatott szerkesztés segítségével, amelyet Plattnak benzolra és naftalinra végzett

hasonló szerkesztései alapján készítettünk, számot tudunk adni arról, hogy a F- és oxi-fenantrének közül, miért a 2-es szubsztituens okozza az 1L_b sávrendszerben a legkisebb intenzitás növekedést az alapvegyülethez képest.



4. ábra

Az ábra a fenantrén 1L_b gerjesztett állapotának már ismerttetett polarizációs diagrammját mutatja. Ha feltételezzük, hogy a szubsztituens a szubsztitúció környezetében megnöveli az elektronsűrűséget, az egyes helyeken a nyilakkal jelölt indukált elektromos momentumokat kapjuk, ha a dipolus momentum vektorokat a + töltéstől huzzuk a - töltés felé. Mivel a szubsztituálatlan molekula eredő momentuma az 1L_b -állapot bejelölt helyzetében az ábra bal oldalán jelölt irányu, s ennek irányával, mint látható, csak a 2-es szubsztituens indukált momentuma ellenkezik, érthető, hogy miért itt a legkisebb az intenzitásnövekedés. A négy másik esetben a berajzolt indukált momentumoknak, mint az ábrán látható, az alapvegyület momentumával megegyező komponensei vannak. A 2-oxi-fenantrén esetében viszont az is jól látható, hogy a szubsztitúció okozta intenzitásváltozás már a fenantrén 1L_b sávrendszerénél is elég erősen függ az intenzitás rezgési részének megváltozásától, mert az extinkció növekedés ebben az esetben is elég tekintélyes.

Igen kívánatos lenne, ha a Peters által az 1L_a átmenetre végzett számításokat sikerülne a fent jelzett módon a fenantrén összes sávrendszerére általánosítani és valamilyen megfelelő módszert lehetne találni a szubsztituens minőségének és a szubsztitúció helyének a többi sávrendszer intenzitására gyakorolt hatása számbavételére. Ilyen irányú számítások megkísérlését célul tűztük ki magunk elé, mert - véleményünk szerint - csakis ezeknek a részletesebb számításoknak az eredményei magyarázhat-

ják meg kielégítően a kvantummechanika oldaláról a szubsztitúciós tengelyek fennállásának tényét, s hozhatják ezzel nagyobb összhangba az orientált fényelnyelés továbbfejlesztett elméletét és a kvantummechanikát.

I r o d a l o m

- [1] Askew F.A.: J.Chem.Soc. 1935, 509.
Bavin, P.M.G., Dewar M.J.S.: J.Chem.Soc.London, 1955, 4486.
Clar E.: Ber 65, /1932/, 846, 66, /1933/, 202, 73 /1940/,
104, 596.
Clar E., Lombardi L.: Ber. 65, /1932/, 1411,
Heilbronner E., Däniker H.U., Plattner Pl.A.: Helv.Chim.
Acta 32, /1949/, 1723.
Lauer K.: Ber. 69, /1936/, 986.
Maddams W.F., Schnurman R.: J.Chem.Phys. 17, /1949/, 108.
Radulescu D., Ostrogovic H.G.: Ber. 64, /1931/, 2233.
hogy csak a legfontosabbakat emlitsük.
- [2] Falta É., Láng L.: KFKI Közl. 2, /1954/, 431, 3, /1955/, 323.
- [3] Kiss Á.: MTA VII.Oszt.Közleményei, 2, /1952/, 329.
- [4] Ramart-Lucas, Matti M.J., Guilmart T.: Bull.Soc.chim.France
/5/ 15, /1948/, 1215.
- [5] Falta É., Láng L.: FKI Közl. 3, /1955/, 217.
Falta É., Láng L.: Magyar Kémiai Folyóirat 62, /1956/, 66.
Falta É., Láng L.: Acta Chim. Hung. 11, /1957/, 45
- [6] Mayneord, W.V., Roe E.M.F.: Proc. Roy. Soc. London, /A/,
152, /1935/, 317.
- [7] Kiss Á.: Acta Chim.Hung. 8, /1956/, 345, 11, /1957/, 85, 99.
Kiss Á.: MTA VII.Oszt.Közleményei, 6, /1955/, 47, 63.
Kiss Á.: Tagungsbericht der Chemischen Gesellschaft in D.D.R.
"Elektronentheorie der homöopolare Bindung", 1956. Akademie
Verlag Berlin, 136.

- [8] Láng L., Falta É.: Colloquium Spectroscopicum Internationale VI. Amsterdam, 1956, 555. Pergamon Press.
Falta É., Láng L.: KFKI Közl. 6, /1958/
Láng L., Falta É.: Előadás a Német Demokratikus Köztársaság Fizikai Társulatának spektroszkópiái konferenciáján, Jéna, 1957., Experimentelle Technik der Physik, sajtó alatt.
- [9] Lewis G.N., Calvin N.: Chem.Rev. 25, /1939/, 263.
- [10] Jones R.N.: Chem. Rev. 41, /1947/, 353.
Jones, R.N. J.Am.Chem.Soc. 67, /1945/, 1021, 2127.
- [11] Clar E.: Chem.Ber. 82, /1949/, 495.
Clar E.: Spectrochim. Acta, 4, /1950/, 116.
Clar E.: Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer, 1952.
- [12] Klevens, H.B., Platt J.R.: J.Chem.Phys., 17 /1949/, 470.
- [13] Platt J.R.: J.Chem.Phys. 17 /1949/, 484.
- [14] Hückel E.: Z.f.Physik, 70 /1931/, 204.
- [15] Hamka H.F.: Ph.D.Thesis, Leiden University, 1956.
- [16] Ham N.S., Ruedenberg K.: J.Chem.Phys., 25 /1956/, 1; 13.
- [17] Mc.Clure D.S.: J.Chem. Phys. 22 /1954/, 1256.
- [18] Coulson C.A.: Proc. Phys. Soc. 60 /1948/, 257.
- [19] Sidman, J.W.: J.Chem.Phys. 25 /1956/, 115.
- [20] Baldock G.R.: Proc. Phys.Soc. 63 /1950/, 585.
- [21] Coulson C.A., Longuet Higgins: Proc.Roy.Soc.,A. 191 /1957/ 39.
- [22] Peters D.: J.Chem.Soc. /London/ 1957, 646; 1993.
- [23] Platt J.R.: J.Chem.Phys. 19 /1951/, 263.

Érkezett 1958.jul.1.

KFKI Közlemények 6.évf. 3.szám, 1958.

HUZALPOTENCIOMÉTER MÉRETEZÉSE ADOTT JELLEGGÖRBE ALAPJÁN

Irta: Sebestyén Béla

Elektronikus Kutató Csoport

Összefoglalás:

A cikk méretezési eljárást ismertet, melynek segítségével előre meghatározott jelleggörbéjű potenciométer létesíthető. Az eljárás egy mozgó érintkezővel és két szélső határoló kapocccsal rendelkező, egyszeres menetelésű /alap-/ típusra vonatkozik.

Bevezetés

A huzalpotenciométer különböző elektromos berendezések lényeges alapeleme. Egyszerűbb esetben változtatható értékű ellenállásként használják, máskor szerepe bonyolultabb. Alapvető funkciót tölt be elektromechanikus alkatelemekkel működő analóg-számológépek szervomultiplikátoraiban és függvénygenerátoraiban /függvénypotenciométer/. Kedvező sajátása, hogy adott jelleggörbét nagy pontossággal valósíthatunk meg általa.

A potenciométer - mint ismeretes - olyan ellenállás, melynek két szélső kapcsa közötti értéke $R = \text{konstans}$, míg a kapocs-pár között mozgó érintkező és bármely kapocs közötti ellenállás $0-R$ között változtatható.

Az alábbiak olyan potenciométer megoldásra vonatkoznak, melynél az ellenálláshuzal keskeny, hengerpalást alakúra görbített szigetelő lemezsávon helyezkedik el. A lemezsáv egyik élén fut végig a mozgó érintkező.

A potenciométer jelleggörbéjén azt a függvénygörbét értjük, mely leírja a mozgó érintkező és az egyik - vagy a mozgó érintkező és a másik álló kapocs közötti ellenállás értékét a mozgó érintkező helyzetének függvényében.

Általános esetben tehát a potenciométernek két jelleggörbéje van attól függően, melyik fix pontját választjuk koordináta kezdőpontnak.

A gyakorlatban a legkülönbözőbb jelleggörbék megvalósítása iránt merülhet fel igény. Általánosan ismertek pl. a lineáris, parabolikus és logaritmikus jelleggörbéjű potenciométerek.

Az itt következő méretezési eljárás segítségével meghatározhatjuk azokat a geometriai viszonyokat, melyek mellett a potenciométer jelleggörbéje, adott függvénykapcsolatnak megfelel. Meghatározhatjuk továbbá a potenciométer ellenálláshuzalának szükséges hosszát és átmérőjét is.

A számítás elkezdésekor kiindulási alapként ismernünk kell a potenciométer szerkezeti méreteit, nevezetesen a szabályozási pálya hosszát (ℓ), a huzalt tartó szigetelő-sáv által elfoglalható szerkezeti mélységet (m), valamint természetesen a jelleggörbét meghatározó függvénykapcsolatot.

A jelleggörbe megadásának módja

A jelleggörbét leíró függvény különböző alakban állhat előttünk. Független változóként szerepelhet pl. a szabályozási pályán mért ivhossz, vagy az elfordulás szöge is.

A megadott függvényt számításunk céljára olyan $r = R(x)$ alakjában tudjuk alkalmazni, melyben az x független változó a szabályozási pályán mért ivhossz s melyre nézve az

$$R(\ell) = R$$

feltétel fennáll.

Ha a függvény más alakban állna előttünk, mindig transzformálnunk kell olyan módon, hogy az itt leírt feltételeknek megfeleljen.

Azt a körülményt, hogy a valóságos huzalpotenciométer tulajdonképpen lépcsős függvény, míg a megadott $R(x)$ kapcsolat a gyakorlatban mindig folytonos, a következőkben figyelmen kívül hagyjuk. A számítás alapján megvalósításra kerülő huzalpotenciométer lépcsős függvénye a megadott $R(x)$ jelleggörbéhez szorosan simul.

A lemezsáv függvénygörbéjének számítása

Mindenekelőtt határozzuk meg a sávgörbe fogalmát. Az ellenálláshuzalt hordó szigetelőlemez-sáv szélessége általában változik, vastagságát elhanyagoljuk. Egyik szélgörbének mindig egyenesnek kell lennie, ui. ezen fut végig a mozgó érintkező karja. Az egyenes szélgörbét x -tengelynek választva, a reá merőleges irányt S -nek, az s -ordináták által definiált másik szélgörbe az, amit sávgörbének nevezünk. A sávgörbét $S(x)$ függvény írja le, $R(x)$ koordinátarendszerében.

"Sávgörbe-terület" megnevezés alatt az $S(x)$ -görbének 0 és x közötti integrálját értjük.

Mint hogy az ellenálláshuzal egyenletesen hálózza be az egész szigetelőlemez-sávot, az egységnyi területhez tartozó r_1 ellenállás és az $R(x)$ ellenállás között az

$$R(x) = r_1 \int_0^x S(x) dx \quad (11)$$

összefüggés áll fenn. A potenciométer teljes ellenállása így $x=l$ esetén adódik.

Az egységnyi területhez tartozó ellenállás értékét úgy kapjuk, hogy a koordinátatengelyekkel parallel egyenesek segítségével egységnyi oldalhosszuságú négyzetet határolunk el a sávgörbeterületen. Ha az egységnyi hosszúságú abszcissza szakaszon n_1 menet fekszik, az egységnyi területhez tartozó huzalszakaszok teljes hossza $2n_1$ /a 2-es faktor figyelembeveszi, hogy a koordináta sik előtt és mögött is huzal fekszik/. Az egységnyi területhez tartozó ellenállás pedig

$$r_1 = \frac{\rho \cdot 2n_1}{\frac{d^2n}{4}} \quad (12)$$

/ ρ - a fajlagos ellenállás, d - a huzalátmérő/.

Az /1/ összefüggés mindkét oldalát differenciálva az

$$S(x) = \frac{1}{r_1} R'(x) \quad (13)$$

kifejezést nyerjük.

A leirtak alapján a következőket mondhatjuk ki:

a/ A potenciométer jelleggörbéjét a sávgörbe definiálja az /1/ összefüggésnek megfelelően.

b/ Adott $R(x)$ jelleggörbéjü potenciométer, $S(x) = \frac{1}{r_1} R'(x)$ függvénykapcsolatot követő sávgörbe alkalmazásával létesíthető. Ez utóbbi előállítása kapcsán, minden esetben, a pálya hosszára transzformált függvényt kell alkalmaznunk.

Az "egységnyi-terület ellenállásá"-nak számítása

Mielőtt bármit tudnánk ρ , r_1 és d értékéről, a szerkezeti méretek birtokában kiszámíthatjuk r_1 értékét. A számításra a /3/ összefüggést használjuk fel. Tételezzük fel, hogy a rendelkezésre álló teljes szerkezeti mélység 0,9-szeresét használjuk ki. A max. szerkezeti mélységet m -el jelölve, a sávgörbe max. ordinátája

$$S(x_0) = 0,9m$$

lesz. Az $S(x)$ függvény maximuma ugyanannál a pontnál található, mint az $R'(x)$ -függvényé. Az x_0 meghatározása általában nem okoz nehézséget. Az $R(x)$ folytonosan emelkedő értékű függvény. Ha a szabályozási szakaszon belül nincs inflexiója, akkor x_0 a pálya kezdő-, vagy végpontjával esik egybe. Inflexió esetén x_0 az inflexiós pontba is eshet.

Ezek után az egységnyi terület ellenállását

$$r_1 = \frac{R'(x_0)}{S(x_0)} = \frac{R'(x_0)}{0,9m} \quad |4|$$

összefüggés segítségével számolhatjuk.

A huzal adatainak számítása

A huzal adatainak számítása előtt meg kell választanunk anyagát. Az anyag megválasztásánál figyelemmel kell lennünk arra, hogy a hőmérsékleti függőség, a mechanikai szilárdság, a kopásállóság stb. feltételeinek megfeleljen.

A választás megtörténte után a huzalméreteket a következő módon számíthatjuk ki:

Mindenekelőtt, mint mellékfeltételt előírjuk, hogy a huzal menetemelkedése a huzalátmérő 1,1-szerese legyen. Az 1,1 tényezővel figyelembe vesszük, hogy a huzal nem tökéletesen sima és szigetelése miatt átmérője valamivel nagyobb, mint a névleges.

A szabályozási pálya egységnyi szakaszán a menetek száma

$$n_1 = \frac{1}{1,1 \cdot d} \quad 15/$$

Ezzel /2/-ből:

$$d = 2 \sqrt[3]{\frac{\rho}{r_1 \cdot \pi \cdot 1,1}} \quad 16/$$

Az r_1 -értékét Ω / cm^2 -ben, ρ -értékét $\Omega \text{ cm}$ -ben helyettesítve, d -értékét cm -ben kifejezve kapjuk.

A d -értékének ismeretében az /5/ összefüggésből nyerjük az egységnyi hosszra eső menetszámot. A potenciométer összes meneteinek száma

$$N = l \cdot n_1 \quad 17/$$

Az egységnyi hosszúságu huzal ellenállása

$$R_1 = \frac{\rho}{\frac{d^2 \pi}{4}} \quad 18/$$

Az ellenálláshuzal teljes hossza pedig

$$L = \frac{R}{R_1} \quad 19/$$

Az L -értékét más gondolatmenet útján is nyerhetjük. Számítsuk ki a közepes menethosszat. Ennek értéke az $S(x)$, függvény-középértékének kétszerese. $S(x)$ középértéke

$$S_k = \frac{\int_0^l S(x) dx}{l}$$

A teljes huzal-hossz tehát

$$L = N \cdot 2S_k$$

R ismeretében:

$$L = \frac{2NR}{r_1 l} \quad 110/$$

Ez a kifejezés arra használható, hogy segítségével, lefolytatott számításunkat végül ellenőrizhessük.

Az elmondottak alapján röviden összefoglaljuk a méretezési eljárás menetét:

a/ A szerkezeti méretekből (l, m) és a jelleggörbét leíró $R(x)$ függvénykapcsolatból indulunk ki.

b/ r_1 -értékét kiszámítjuk a /4/ összefüggés segítségével.

c/ A /3/ összefüggés felhasználásával a szabályozási éllel átellenben fekvő szélgörbe függvénygörbét kapjuk.

d/ Az ellenálláshuzal anyagát megválasztjuk.

e/ Az ellenálláshuzal átmérőjét /6/ összefüggés segítségével számoljuk.

f/ Az egységnyi hosszra eső, valamint a teljes menetszámot /5/, illetve /7/ összefüggés alkalmazásával számítjuk.

g/ Az ellenálláshuzal teljes hosszát /8/ és /9/ összefüggések felhasználásával kapjuk.

Végül:

h/ A /10/ összefüggés alkalmazásával a számítást ellenőrizzük.

Köszönetemet fejezem ki Bába Miklós tudományos munkatársnak a téma feldolgozása kapcsán tett értékes észrevételeiért, valamint Zsdánszky Kálmánnak, az Elektronikus Kutató Csoport vezetőjének, aki lehetővé tette a cikk megjelenését.

I r o d a l o m

Beitrag zum Aufbau einfacher Analog - Rechengerate mit elektromechanischen Bauelementen für die Mess und Regeltechnik. Von Dipl.-Ing.Karl Zeilinger Elektronik 7. Jahrgang, Nr. 5. S. 135-139.

Erkezett 1958.jul.21.

KFKI Közlemények 6.évf. 3.sz. 1958.

A kiadásért felelős: a Központi Fizikai Kutatóintézet igazgatója
Megrendelve: 1958. VIII. 5. Pédányszám: 450
Készült Rotaprint eljárással az MSZ 5601-54 Á és MSZ 5602-55 Á szabványok
szerint 43,3 (Á/5) ív terjedelemben ábrával

FELSŐOKTATÁSI JEGYZETELLÁTÓ VÁLLALAT

Felelős: Heitter Imre

8-2568