A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA

KÖZPONTI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK

KÖZLEMÉNYEI

7. KÖTET 5. SZÁM

1959

BUDAPEST

R E P O R T S
of the
CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS
of the
Hungarian Academy of Sciences

Vol.7. 1959 No.5.

C O N T E N T S

Page

1. L.Pál and T.Tarnóczi: Investigation of the Order-Disorder Transformation in FeAl Alloys..... 265
2. E.Nagy, I.Nagy and J.Tóth: The Kinetics of the Disorder - Order Transformation in the Alloy Cu_3Au..... 276
3. T.A.Hoffmann: On the Theory of the Growth of Crystal Grains 287
4. P.Szabó: On the Possibility of Determining the Structural Disorder in Fine Crystalline Carbons..... 296
5. B.Fogarassy and G.Németh: A New Potential Function for Diatomic Molecules..... 302
6. B.Fogarassy and G.Németh: On the Specific Heat and Thermal Expansion of Solids..... 312
7. A.Ádám, L.Bod, Z.Szabó and L.Szeghő: A Pulsed /d,t/ Neutron Source..... 331
8. A.Lajtai: High Resolution Scintillation Neutron Detectors 341

Editor:

E. F e n y v e s

Editorial Board:

J.Erő, I.Kiss, T.Mátrai, Zs.Náray, L.Pál

Publisher: Central Research Institute for Physics

P.O.B. 49. Budapest 114.

S u m m a r i e s

1. Investigation of the Order-Disorder Transformation in FeAl Alloys

L.Pál and T. Tarnóczi

The process of order-disorder transformation in FeAl alloy has been studied by measuring magnetic parameters. An explanation is given for the phenomenon called the double Curie point observed first by Sykes and Evans [5] . Our results support the existence of $Fe_{13}Al_3$ structure shown by Taylor and Jones [3] .

2. The Kinetics of the Disorder-Order Transformation in the Alloy Cu_3Au

E.Nagy, I. Nagy and J.Tóth

The disorder-order transformation in the alloy Cu_3Au has been investigated by electrical resistivity and differential thermopower measurements performed continuously at a constant temperature below the transformation point. It has been found that the variation in thermopower gives information on the atomic rearrangements leading to the disorder-order transformation while the resistivity is influenced also by the gradual disappearance of antiphase domains.

3. On the Theory of the Growth of Crystal Grains

T.A.Hoffmann

The theory of the growth of crystal grains of Becker and Volmer is discussed. A new theory is presented which accounts for the development of crystal grains even at temperatures above the melting point. According to this theory the crystal grains grow to dimensions defined by the temperature even above the melting point,but reaching these dimensions they are melted again.

4. On the Possibility of Determining the Structural Disorder in Fine Crystalline Carbons

P.Szabó

We discuss the intensity scattered by fine crystalline carbons. It is shown that the formulae of intensity used in the literature do not take adequately into account the assumed disorder. The error caused by this fact in the usual determination /from the Debye-Scherrer line width/ of crystallite dimensions is considered. It is found that the interpretation of diffuse scattered intensity on basis of Warren's theory in a case reported in the Literature [7] is justified even without using the particular disorder assumption applied there. In principle our considerations make it possible to determine the disorder from scattered in-

tensity. It is outlined what kind of neutron diffraktion measurements are required for this purpose. For the present however, there are some mathematical difficulties in the actual application of this method.

5. A New Potential Function for Diatomic Molecules

B.Fogarassy and G.Németh

An empirical potential function for diatomic molecules is given. The conditions based on physical considerations which have to be satisfied by such an empirical potential function are determined and the known potential functions are briefly discussed from this point of view. It is shown that the solution of the Schrödinger equation obtained in the literature by means of the Morse function, frequently in use, is not exact. The new potential function suggested by the authors satisfies the required conditions and leads to the exact solution of the Schrödinger equation. Our considerations are restricted to the vibration spectrum.

6. On the Sepcific Heat and Thermal Expansion of Solids

B. Fogarassy and G.Németh

Specific heat and thermal expansion of solids are determined on the basis of quantum theory. It is assumed that the atoms of the solids are bound by anharmonic forces which are described by potential functions satisfying given physical conditions. The proposed potential function leads to an exact solution of the Schrödinger equation and the parameters of the potential function are related to directly measurable physical quantities. The expression obtained for specific heat turns into the Einstein formula for low temperatures whereas for high temperatures it yields a higher value than the Dulong-Petit law. In this connection Born-Bródy's calculations of a similar nature are discussed. The thermal expansion coefficient may be expressed in terms of sublimation energy compressibility and minimum lattice space so that it is possible to establish a relationship between the Grüneisen-constant and these quantities. The thermal expansion coefficients calculated theoretically are in agreement with the experimental results, howewer, only after having been multiplied by a given factor.

7. A Pulsed /d,t/ Neutron Source

A.Ádám, L.Bod, Z.Szabó and L.Szeghő

A 2oo kV, horizontally arranged accelerator has been developed and built for producing neutrons in $T^3/d,n/He^4$ reactions. Operating and focusing conditions of the accelerator were investigated. A net ion current of 2oo - 3oo μA could be focused on the target. The neutron yield measured, using a Zr-T target was found to be for a clean target 3.10^7 neutrons/ μ Coul.

8. <u>High Resolution Scintillation Neutron Detectors</u>

A.Lajtai

Fast and slow neutron detectors of new design have been developed. In fast neutron detectors a mixture of plastic phosphor and plexiglass, in slow neutron detectors plastic phosphor, boron or lithium compounds and plexiglass are used. Resolution time of the detector is a few times 10^{-9} sec. The efficiency of fast neutron detectors is 0,5 - 2 %, that of the slow neutron detectors 1 - 10% depending on background gamma radiation.

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA

KÖZPONTI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK

K Ö Z L E M É N Y E I

Erő János, Kiss István, Mátrai Tibor, Náray Zsolt és Pál Lénárd
közreműködésével szerkeszti
Fenyves Ervin

7. kötet 1959 5.szám

T A R T A L O M J E G Y Z É K

Oldal

1. Pál Lénárd és Tarnóczi Tivadar: Rendeződési folyamatok vizsgálata vas-aluminium ötvözetekben..... 265

2. Nagy Elemér, Nagy Imre és Tóth József: A rendezett fázis kialakulásának kinetikája Cu_3Au ötvözetekben.... 276

3. Hoffmann Tibor: A kristálymagképződés egy elmélete..... 287

4. Szabó Pál: Finomkristályos szenek kristályszerkezeti rendezetlenségének kimutathatóságáról..... 296

5. Fogarassy Bálint és Németh Géza: Uj potenciálfüggvény kétatomos molekulák számára..... 302

6. Fogarassy Bálint és Németh Géza: Szilárd testek fajhőjéről és hőtágulásáról..... 312

7. Ádám András, Bod László, Szabó Zoltán és Szeghő László: Pulzált üzemü /d,t/ neutronforrás..... 331

8. Lajtai (Lukovics) Albert: Nagy felbontóképességü szcintillációs neutrondetektorok..... 341

-.-

Technikai szerkesztő: Stancsich Györgyné

RENDEZŐDÉSI FOLYAMATOK VIZSGÁLATA VAS-ALUMINIUM ÖTVÖZETEKBEN*

Irta: Pál Lénárd és Tarnóczi Tivadar
Szilárdtestfizikai Labóratórium

Összefoglalás

A Fe-Al ötvözet "order-disorder" átalakulását vizsgáltuk mágneses paraméterek utján. Magyarázzuk a Sykes és Evans [5] által először tapasztalt un. kettős Curie-pont jelenséget. Eredményeink alátámasztják a Taylor és Jones [3] által kimutatott $Fe_{13}Al_3$ struktura létezését.

1. §

A vas-aluminium ötvözetek termikus, elektromos és mágneses tulajdonságaiban jelentkező anomáliák azzal magyarázhatók, hogy bizonyos feltételek mellett ezekben az ötvözetekben a vas és aluminium atomok elrendeződése szabályossá válik.

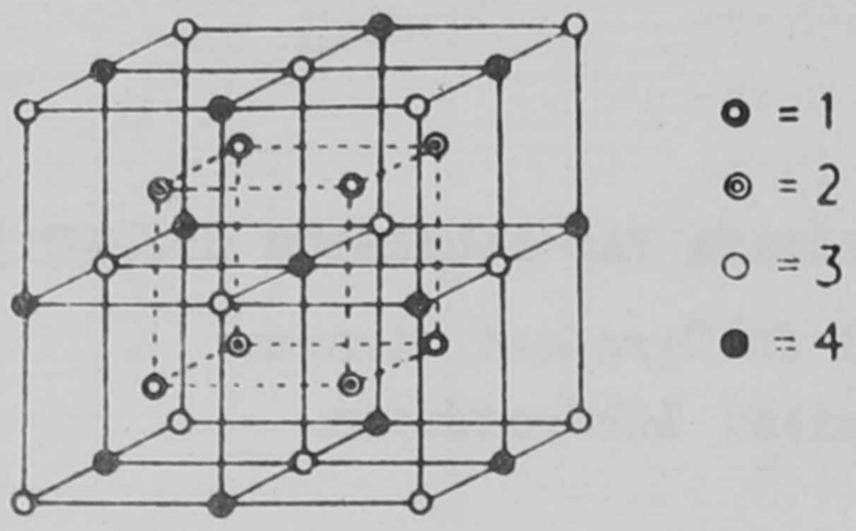
A várható strukturák jellemzésére nyolc tércentrált cellából alkosunk egy uj cellát /1. ábra/. Soroljuk négy alrácsba, Bradley és Jay [1] szerint a nyolc illeszkedő tércentrált cella rácspontjait. Jelöljék sorban az 1, 2, 3 és 4 számok az egyes alrácsokat. Legyen $f_i(c_{Al},T)$ az i-tipusu alrácsban található aluminium atomok koncentrációja az egész rácsra vonatkozó c_{Al} aluminium koncentráció mellett, T hőmérsékleten. Az aluminium atomok eloszlása a különböző alrácsok között általában nem egyenletes, sőt ez az eloszlás érzékenyen függ az egész rácsra vonatkozó aluminium koncentrációtól.

A 18 atomsuly százalék aluminiumnál kevesebb aluminiumot tartalmazó ötvözetekben az aluminium atomok a négy alrács között statisztikusan oszlanak meg. Ez azt jelenti, hogy a kristályrács bármely pontjában egyenlő valószinüséggel találhatunk aluminium atomot. Az ilyen szerkezetü ötvözeteket rendezetlen szerkezetü ötvözeteknek nevezzük. A 18-25 atomsuly százalék aluminiumot tartalmazó, egyensulyi állapotban lévő ötvözetekben az aluminium atomok előszeretettel az 1-tipusu alrácsban koncentrálódnak. Ez arra vezet, hogy az aluminium atomok a kristályrács különböző pontjaiban különböző valószinüséggel találhatók. Az ilyen ötvözeteket részben, vagy egészben rendezett szerkezetü ötvözeteknek nevezzük.

Ha azonban magas hőmérsékletről, viszonylag gyorsan hütjük le a 18-25 atomsuly százalék aluminiumot tartalmazó ötvözeteket, akkor - mint ahogy az az ábrán látható - nem alakul ki rendezett szerkezet. Az aluminium atomoknak

---

* 1959. szeptember hóban a szilárdtestfizikai kollokviumon elhangzott előadás



1. ábra

A vas-aluminium ötvözet szerkezete

a) Az ötvözet elemi cellája. b) A négy különféle alrácsot alkotó rácspontokban található aluminium atomok koncentrációjának függése az ötvözési aluminium koncentrációtól.

ez az eloszlása természetesen nem felel meg az egyensulyi állapotnak, mivel egyensulyi állapotban az aluminium atomoknak az 1-tipusu alrácsban kell koncentrálódniuk.

Egyensulyi állapotban lévő ötvözetekben 25 atomsuly százaléknál nagyobb aluminium tartalom mellett az ábrán látható módon csökken az aluminium atomok koncentrációja az 1-tipusu alrácsban, mig a 2-tipusuban nő. Gyors hütéssel befagyasztott ötvözetekben viszont csakis az 1- és 2-tipusu alrácsokban találhatók aluminium atomok, amelyek koncentrációja azonban azonos.

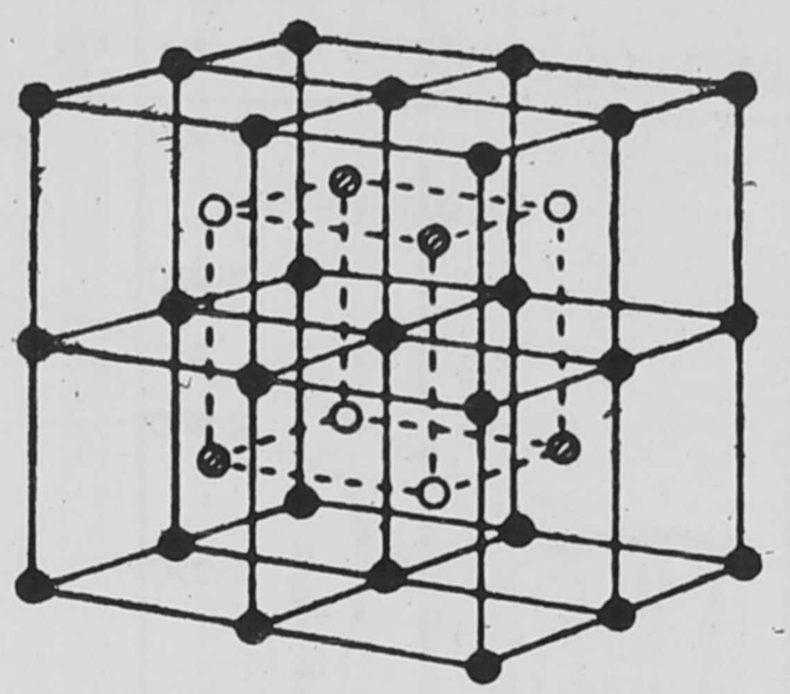
2. §

Számunkra különösen a 18-33 atomsuly százalék aluminiumot tartalmazó ötvözetek érdekesek, mivel ezek mágnesesek.

A rendeződési folyamatokat különösen részletesen tanulmányozták a Fe_3Al összetételhez közeleső ötvözetekben. Megállapitották, hogy ezekben az ötvözetekben a rendeződési folyamatokban csaknem kizárólag azok az atomok vesznek részt, amelyek az 1- és 2-tipusu alrácsokhoz tartoznak. Ennek megfelelően a rendeződés tulajdonképpen egy kősó-tipusu alrács kialakulásához vezet (2. ábra). Ha elfogadjuk ezekre az ötvözetekre a rendeződési folyamat emlitett modelljét, akkor egyszerü számitásokkal megmutatható [2], hogy a rendeződési folyamat másodrendü fázisátalakulásnak tekinthető. Szelinszkij és Bennett kisérleti adatai igazolták, hogy az Fe_3Al összetételü ötvözetben lejátszódó átalakulás valóban másodrendü.

Egészen az utóbbi évekig a vas-aluminium ötvözetek szerkezetéről a Bradley és Jay [1] által kifejtett elképzelést tartották helyesnek. Nemrégen

Taylor és Jones [3] igen gondos rácsparaméter méréseket végeztek különböző összetételü, nagytisztaságu vas-aluminium ötvözeteken. Méréseik eredményét szemlélteti a 3. ábrán látható görbesereg. Megállapitották, hogy az Fe_3Al összetételü, rendezett szerkezetü fázis sokkal szükebb koncentráció intervallumban alakulhat ki, mint hogy ez Bradley és Jay mérései alapján közismertté vált. A kisebb aluminium tartalmu ötvözetekben lehetséges rendezett strukturák közül kimutatták az $Fe_{13}Al_3$ struktura létezését, amely lassu hütés mellett az Fe_3Al strukturával együtt jelenik meg. Az $Fe_{13}Al_3$ összetételü rendezett ötvözet elemi celláját a 4.ábrán láthatjuk. Összehasonlitásul az 5. ábrán ugyanebben az ábrázolásban, bemutatjuk az Fe_3Al rendezett ötvözet szerkezetét is. A 6. ábrán láthatjuk Taylor és Jones mérési adatai alapján finomitott egyensulyi fázisdiagrammot. Láthatjuk, hogy a 20–24 atomsuly százalék aluminiumot tartalmazó, egyensulyi állapotban lévő ötvözetekben két rendezett fázis van jelen, amelyek közül az egyik (az $Fe_{13}Al_3$) vasban gazdagabb.



● A vas atom
⊘ D vas atom
○ B aluminium atom

2. ábra

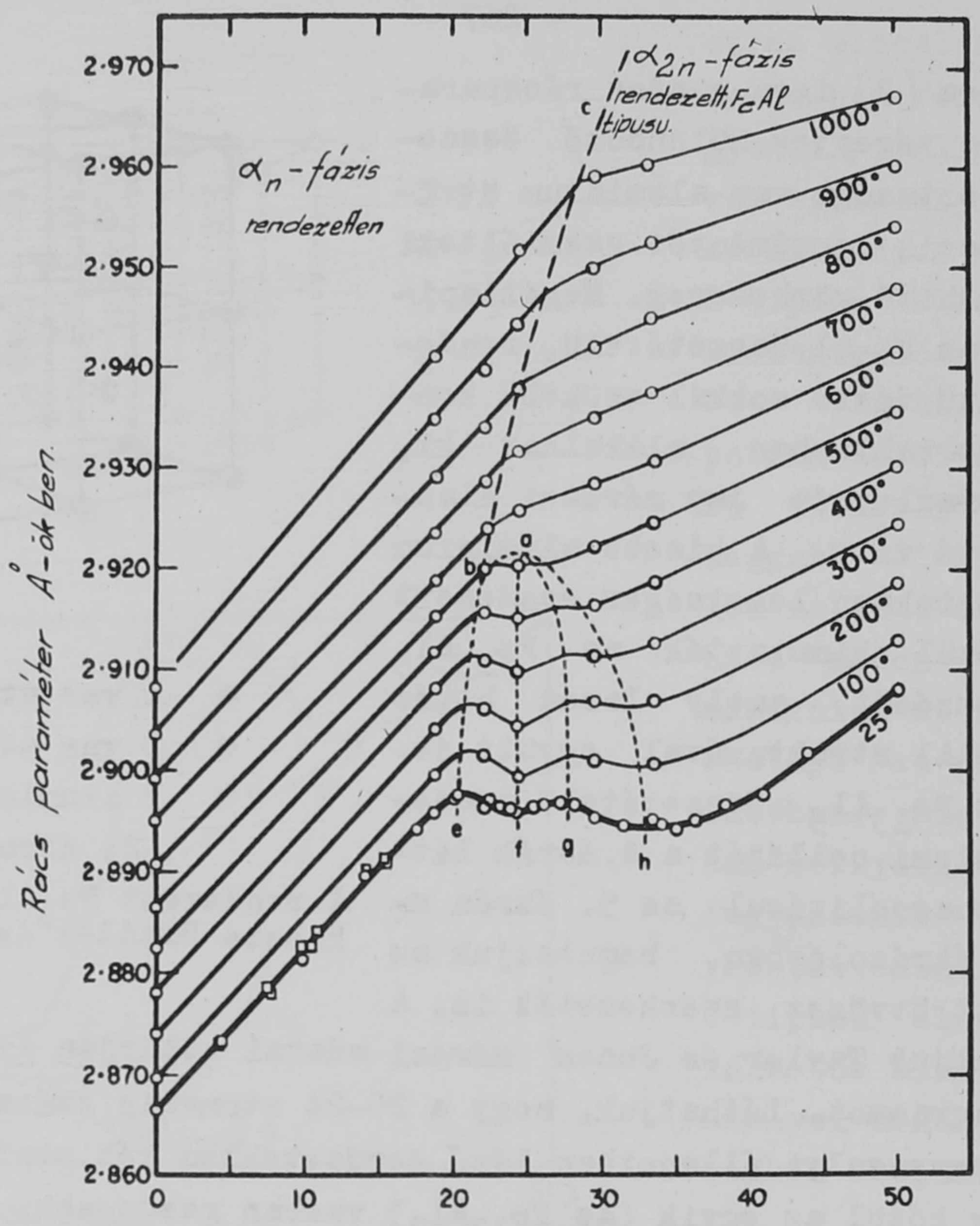
A rendezett Fe_3Al ötvözet szerkezete Bradley és Jay [1]szerint.

3. §

Szükségesnek láttuk, hogy a 20–24 atomsuly százalék aluminiumot tartalmazó ötvözetek mágneses tulajdonságainak vizsgálatával kiegészitsük a vas-aluminium ötvözetekben lejátszódó rendeződési folyamatra vonatkozó ismereteinket és hogy megkisérelj̈ük az $Fe_{13}Al_3$ rendezett struktura létezését mágneses mérésekkel is bizonyitani.

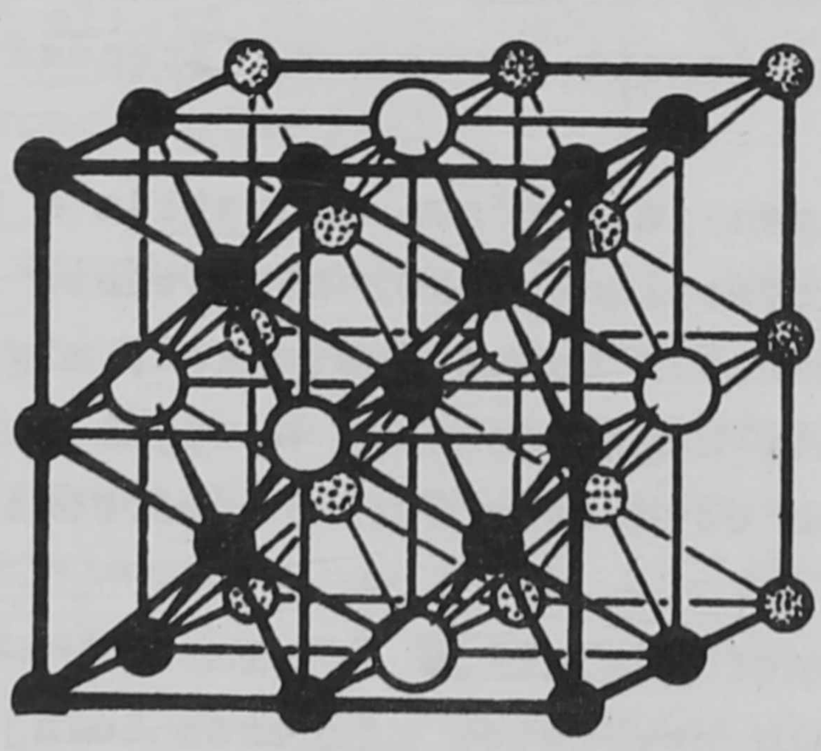
A rendeződési folyamat sok esetben igen jelentősen módositja a ferromágneses állapot kialakulásáért felelős kicserélődési kölcsönhatást. Egyes ötvözetek a rendeződési folyamat során elveszitik mágnesességüket, mig mások mágnesessé válnak. Vonszovszkij [4] elméleti meggondolások alapján meghatározta a kétkomponensü, rendeződésre hajlamos ötvözetek Curie-hőmérsékletének függését a lokális rendparaméterektől.

Célszerünek látjuk mindenekelőtt összefoglalni és értelmezni azokat az eredményeket, amelyek az Fe_3Al összetételü ötvözetek mágneses tulajdonságaira vonatkoznak. Mivel a vas-aluminium atomok közötti kicserélődési integrál értéke jóval kisebb, mint a vas-vas atomok közötti kicserélődési integrálé, várható, hogy a rendezett szerkezetü Fe_3Al Curie-pontja kisebb, mint a rendezetlen szerkezetüé. A kisérletek valóban igazolták,hogy az Fe_3Al össze-



3. ábra

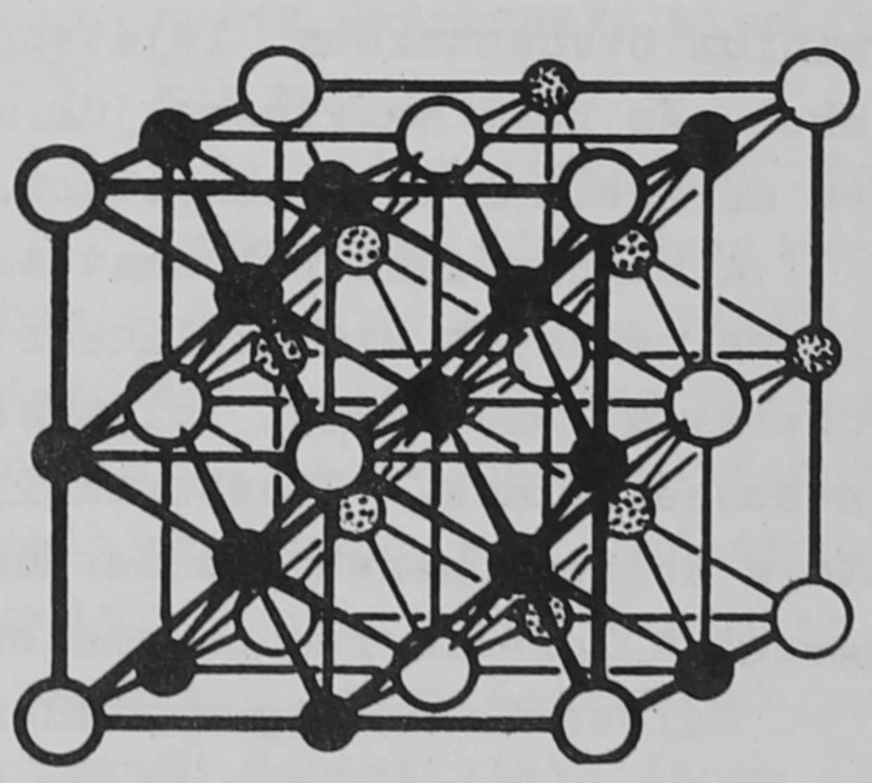
A vas-aluminium ötvözet rács-paraméterének függése az ötvözési aluminium koncentrációtól különböző hőmérsékleten, Taylor és Jones [3] szerint



● vas atom
⊛ vas atom
○ aluminium atom

4. ábra

A rendezett $Fe_{13}Al_3$ övözet szerkezete Taylor és Jones [3] szerint



● vas atom
⊛ vas atom
○ aluminium atom

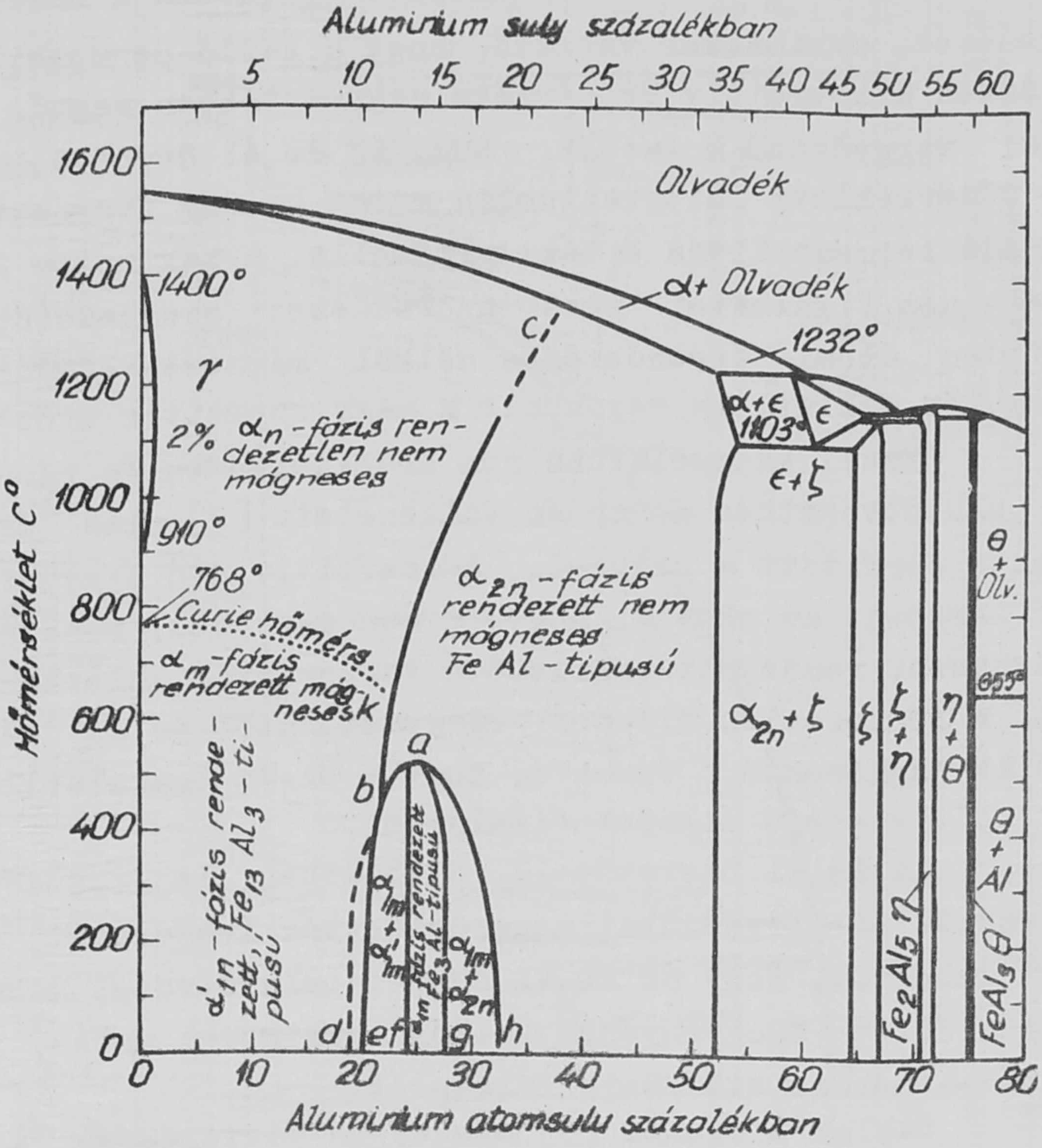
5. ábra

A rendezett Fe_3Al ötvözet szerkezete Taylor és Jones [3] szerint

1532

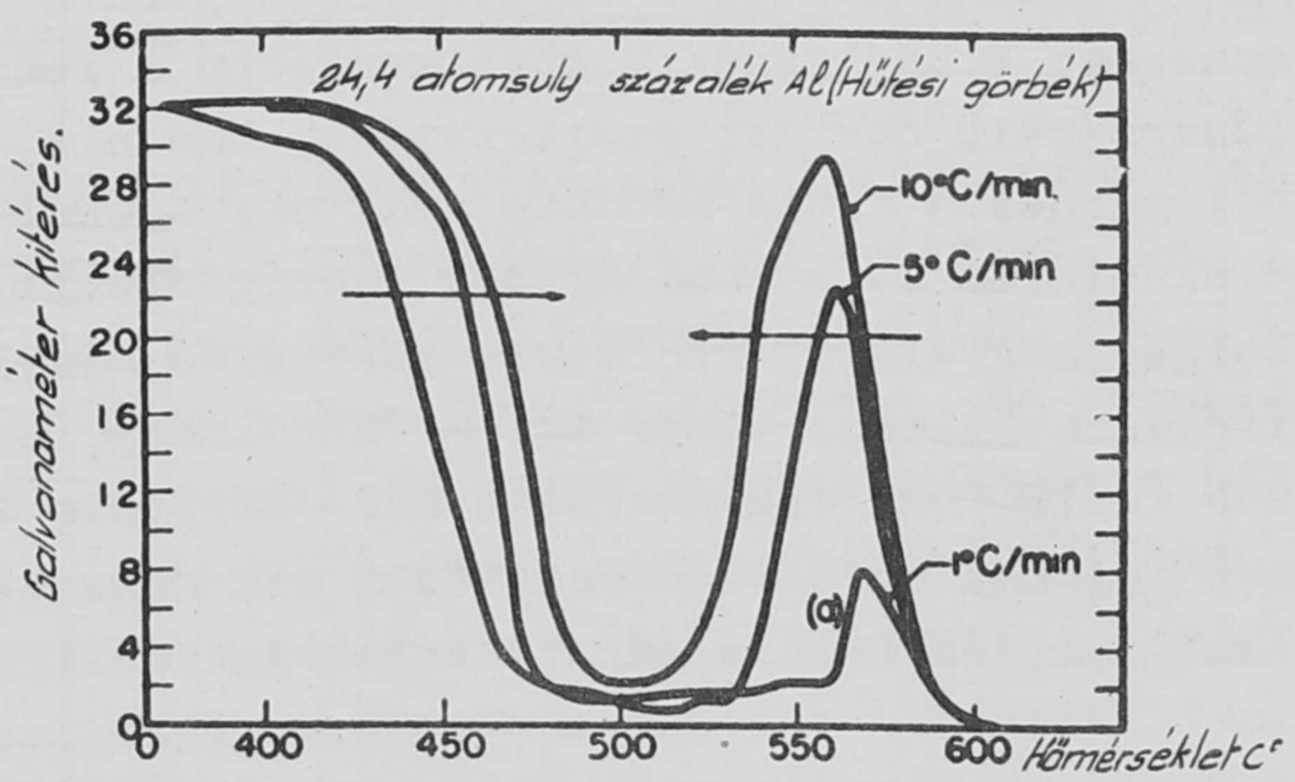
tételü ötvözet Curie-hőmérséklete alacsonyabb a rendezetlenénél. Ugyanakkor a rendeződési hőmérséklet kisebb,mint a rendezetlen szerkezetü ötvözet Curie-hőmérséklete,de valamivel nagyobb, mint a rendezett szerkezetüé. Ez a körülmény magyarázza azokat a mágneses anomáliákat, amelyeket még Sykes és Evans [5] észleltek az Fe_3Al összetételhez közeleső összetételü ötvözetekben. Azt találták, hogy megfelelően választott hütési sebesség mellett az általuk vizsgált 24,4 atomsuly százalék aluminiumot tartalmazó ötvözet kezdő permeabilitásának hőmérséklet - től való függése két Curie-pont felléptére enged következtetni. Sykes és Evans mérési eredményeit szemlélteti a 7. ábra.

A kezdő permeabilitás jelentős csökkenését azzal magyarázhatjuk, hogy a rendezetlen szerkezetü ferromágneses fázisban a lehütés során rendezett szerkezetü - keletkezésük pillanatában nem mágneses - tartományok alakulnak ki. A nem mágneses tartományoknak a rendezetlen szerkezetü mágneses fázisban létrejövő erősen diszperz eloszlása nagy belső lemág-



6. ábra

A vas-aluminium ötvözet-rendszer egyensulyi fázis-diagrammja Taylor és Jones [3] szerint.



7. ábra

Kettős Curie-pont vas-aluminium ötvözetben Sykes és Evans [5] szerint

nesező tér kialakulásához vezet. Ez okozza a kezdő permeabilitás erős csökkenését. Ugyanakkor várható, hogy a kezdő permeabilitás lecsökkenésével egyidőben a koercitiv erő értéke nagymértékben megnő. Ivanovszkij [6] vizsgálatai meggyőzően mutatták, hogy az Fe_3Al ötvözet koercitiv ereje éppen abban a hőmérsékleti intervallumban mutat be nem fagyasztható maximumot, ahol a kezdő permeabilitás értéke minimális. A maximális koercitiv erejü állapot azért nem fixálható, mert a rendezett szerkezetü, nem mágneses tartományok minden atomi átrendeződés nélkül mágnesessé válnak és igy bármilyen gyors lehülés mellett is megszünik a nagy koercitiv erőt okozó diszperz szerkezet.

Ezzel kapcsolatban nem érdektelen talán rámutatni,hogy a Ni_3Mn összetételü ötvözetben Komar és Volkenstein [7] által észlelt hasonló jelenségnél éppen forditott a helyzet. A koercitiv erő nagymértékü megnövekedését ebben az esetben az okozza, hogy a nem mágneses, rendezetlen szerkezetü fázisban mágneses, rendezett szerkezetü tartományok keletkeznek a hütés folyamán. Mivel a rendezetlen állapot befagyasztható és az még szobahőmérsékleten sem válik mágnesessé, várható, hogy a Ni_3Mn összetételü ötvözetben a maximális koercitiv erejü állapot fixálható.

Az Fe_3Al összetételü ötvözetben lejátszódó rendeződési folyamatról alkotott felfogásunkat megerősitették Ivanovszkij és Denyiszov [8] mérései. Azt találták, hogy az Fe_3Al összetételü ötvözet magnetokalorikus effektusa a hőmérséklet függvényében kettős maximumot mutat, jelezvén a két különböző Curie-hőmérsékletü fázis felléptét.

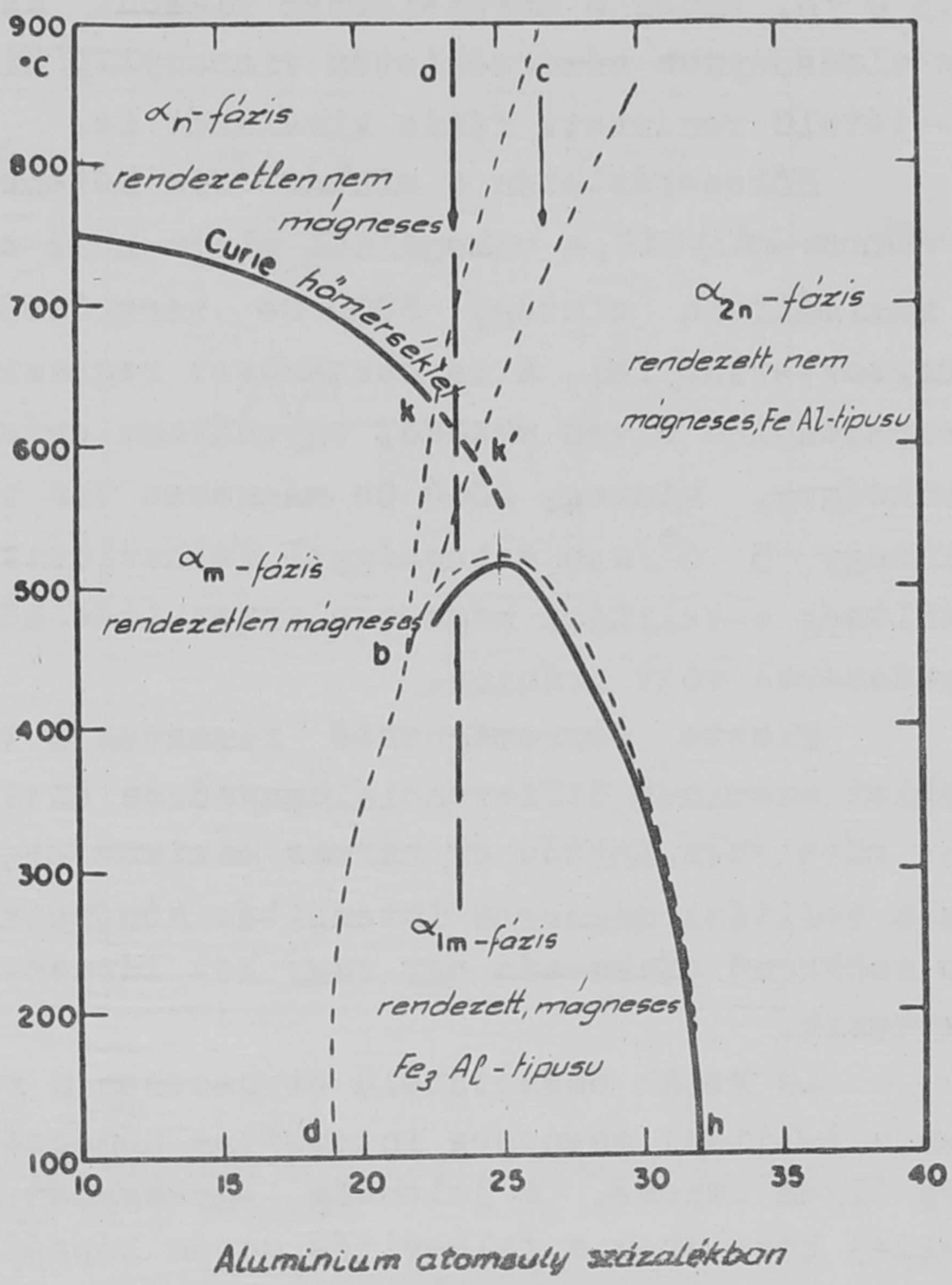
Taylor és Jones [3] másképpen magyarázták a kettős Curie-pont jelenségét. Feltették, hogy a keletkező nem-mágneses fázis szerkezete az FeAl összetételü rendezett ötvözet szerkezetéhez hasonló, azzal a különbséggel, hogy az 1- és 2-tipusu alrácsban az aluminium atomok koncentrációja valamivel kisebb, mint ami az FeAl összetételnek megfelel. Ennek a nem-mágneses, rendezett szerkezetü fázisnak a fellépte azonban csak akkor várható, ha az egyensulyi fázisdiagrammon Taylor és Jones által feltüntetett nem-valódi fázishatár a hütési sebesség függvényében jobbra elhajlik. A 8. ábrán látható, hogy ennek az elhajlásnak a következtében a rendezetlen mágneses fázisban az FeAl összetételü ötvözet szerkezetéhez hasonló, nem-mágneses fázis válik ki, amelyből mágneses fázis azonban csak ugy alakulhat ki, hogy előbb a 2-tipusu alrács aluminium atomokban erősen elszegényedik, azaz létrejön az Fe_3Al összetételnek megfelelő rendezett szerkezet. Taylor és Jones felfogását azonban elfogadhatatlanná teszi az a körülmény, hogy - mint ismeretes - a nem mágneses fázis nem fagyasztható be. Márpedig a Taylor és Jones által javasolt mechanizmus elfogadása esetén a nem-mágneses fázisnak fixálhatónak kellene lennie,mivel belőle mágneses fázis csak atomi átrendeződéssel keletkezhetne.

Mindezek alapján ugy véljük, hogy Taylor és Jones felfogása ellentmond a kisérleti tényeknek. Jogosultabbnak látszik az a felfogás, amely szerint a rendezetlen mágneses fázisban mindjárt az Fe_3Al összetételnek megfelelő, rendezett szerkezetü, keletkezése pillanatában nem mágneses,de alacsonyabb hőmérsékleten spontánul mágnesessé váló fázis diszpergálódik.

4. §

Az Fe_3Al összetételtől eltérő, kisebb aluminium koncentrációju aluminium ötvözetek vizsgálatával, amelyekben Taylor és Jones szerint az $Fe_{13}Al_3$ és az Fe_3Al struktúrák egymás mellett fordulnak elő, mindezideig alig foglalkoztak.

Az általunk vizsgált ötvözet 22,5 atomsuly százalék aluminiumot tartalmazott. Az ötvözetet nagyfrekvenciás olvasztóberendezésben, argon védőgáz alatt állitottuk elő. Hogy minél homogénabb ötvözetet kapjunk, az olvadékot hütött kokillákba eresztettük, le, majd a megszilárdult öntecseket kovácsoltuk és 80 órán át 1100 C^o-on homogénizáltuk. A homogénizált öntecseket 6 mm vastag lemezekké lapitottuk, amelyekből 80 mm hosszu, 4 mm átmérőjü forgási ellipszoidokat munkáltunk ki. A lemez különböző helyeiről vett minták kémiai analizise azt mutatta, hogy ötvözetünkben 0,05 %-nál nagyobb aluminium koncentráció ingadozás nem fordult elő. Vizsgálatainkat a leghomogénebbnek bizonyult ötvözeten végeztük el.



8. ábra
A kettős Curie-pont értelmezése Taylor és Jones [3] szerint

Meghatároztuk a telitési mágneses intenzitás temperatura koefficiensének hőmérséklettől való függését különbözőképpen hőkezelt mintán.

Az egyik hőkezelési eljárás szerint ötvözetünket 700 C^o-on két órán keresztül izzitottuk, majd 20 C^o/h sebességgel lehütöttük 530 C^o-ra és végül erről a hőmérsékletről 20 C^o hőmérsékletü térbe kiemeltük. Ennek a hőkezelésnek az volt a célja, hogy lehetővé tegye a magasabb hőmérsékleten képződő Fe_3Al összetételü rendezett fázis kiválását (vagy legalábbis e fázis kiválásának megindulását), de megakadályozza az alacsonyabb hőmérsékleten képződő $Fe_{13}Al_3$ összetételü rendezett fázis keletkezését.

A másik hőkezelési eljárás szerint ötvözetünket 700 C^o-on ismét két órán keresztül izzitottuk, majd igen lassan 20 C^o-ra lehütöttük. Az alkalma-

zott hütési sebességek értékei sorban a következők voltak: 26,0, 13,5, és 7,5 C^o/h. Ennek a hőkezelésnek viszont az volt a célja, hogy lehetővé tegye az alacsonyabb hőmérsékleten viszonylag kis sebességgel képződő $Fe_{13}Al_3$ összetételü rendezett fázis kiválását is.

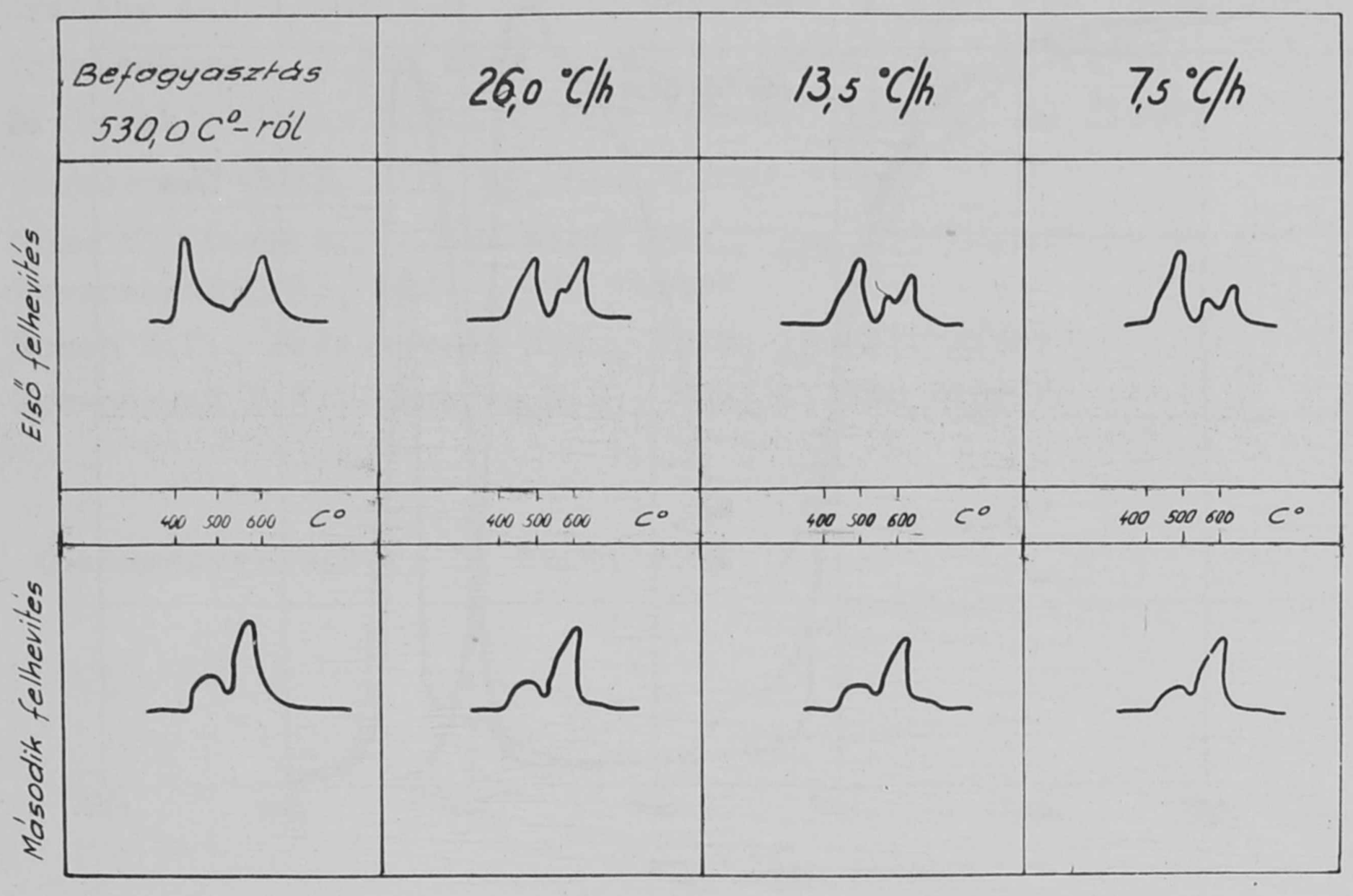
Hőkezelés után a mintát kis hőtehetetlenségü vákuumkályhába helyeztük. A vákuum-kályhát, a vizsgálati minta köré elhelyezett mérőtekerccsel együtt, a maximálisan mintegy 6000 Oe térerősséget biztositó szolenoid légrésébe függesztettük fel. A mérőtekercset regisztráló berendezéssel ellátott, fotokompenzációs elven működő, egyenáramu erősitőhöz kaposoltuk. A mágnesezéshez szükséges, mintegy 2000 Oe mágneses tér bekapcsolása után a hőkezelt mintát mintegy 5 C^o/sec sebességgel felhevitettük. A mérőtekercsen indukált feszültség a telitési mágneses intenzitás hőmérséklet szerinti differenciálhányadosával volt arányos.

Tiszta ferromágneses fémekben a telitési mágneses intenzitás hőmérséklet szerinti differenciálhányadosa éles maximumot mutat a Curie-hőmérséklet közelében. Kettős és hármas maximum megjelenése abban az esetben várható, ha a telitési mágneses intenzitás hőmérséklettől való függését ábrázoló görbe csökkenő szakaszán egy vagy két lépcső, esetleg kis lokális maximum mutatkozik.

Az Fe_3Al összetételü ötvözetben a rendeződési hőmérséklet környezetében a telitési mágneses intenzitás hőmérsékleti függését ábrázoló görbén felép ilyen lépcső. A jelenség egyszerüen értelmezhető. A rendeződési hőmérséklet közelében a felhevités során képződő rendezetlen fázis fajlagos mágneses intenzitása nagyobb, mint a rendezetté. Ennek megfelelően a kiváló rendezetlen fázis nagyobb mágneses intenzitása kompenzálja a rendezett fázismágneses intenzitásának a növekvő hőmérséklet hatására előálló csökkenését.

Várakozásunknak megfelelően abban az esetben, amikor megakadályoztuk az $Fe_{13}Al_3$ összetételü rendezett fázis keletkezését, a mágneses intenzitás hőmérséklet szerinti deriváltja valóban kettős maximumot mutat. A 9. ábrán láthatjuk az általunk regisztrált kettős maximumot mutató görbét. Az első felhevités után a kis hőtehetetlenségü vákuumkályhában viszonylag gyorsan hütöttük le vizsgálati mintánkat. A lehütés után ismét regisztráltuk a telitési mágneses intenzitás temperatura koefficiensének hőmérsékleti függését. A kapott görbéből, amely az ábrán látható, azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a rendezetlen fázis 2-3 C^o/sec sebességü hütés mellett nem fagyasztható be tökéletesen.

Abban az esetben viszont, amikor a hőkezelés során mind az Fe_3Al, mind pedig az $Fe_{13}Al_3$ összetételnek megfelelő rendezett fázisok kialakultak, a telitési mágneses intenzitás temperatura koefficiensének hőmérséklettől való függését ábrázoló görbén, várakozásunknak megfelelően, három maximum látható, amelyek közül a középsőnek intenzitása annál nagyobb, minél lassabban hütöttük le mintánkat. Az első felhevités után rendezetlenné vált, gyorsan lehülő mintában nem alakulhat ki az $Fe_{13}Al_3$ összetételnek megfelelő rendezett szerkezet, csupán az várható, hogy az Fe_3Al összetételnek megfelelő rendezett fázis válik ki kis mennyiségben. Ennek megfelelően a második felhevitéskor re-



9. ábra

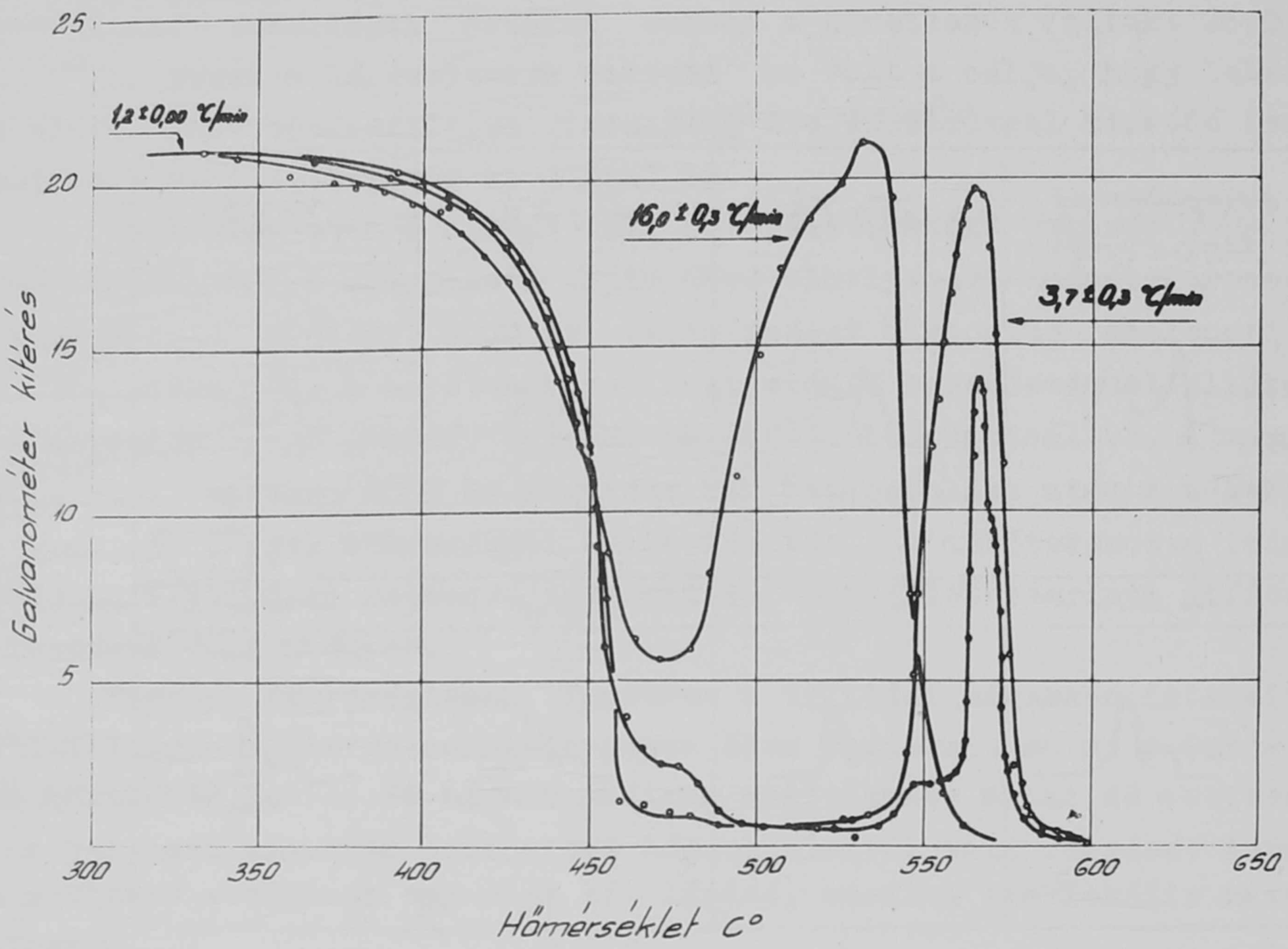
A telitési mágneses intenzitás temperatura koefficiensének hőmérséklettől való függése

gisztrált görbéknek azonosaknak kell lenniök. A görbék azonossága jól látható ábránkon. Ilyen módon egyértelmüen bizonyitottuk a telitési mágneses intenzitás hőmérsékleti függését ábrázoló görbén az $Fe_{13}Al_3$ összetételü rendezett fázis elbomlása következtében kialakuló második lépcső létezését.

Mivel az általunk vizsgált összetételü ötvözet kezdő permeabilitásának hőmérsékleti függése különböző hütési sebességek mellett nem volt ismeretes, célszerünek láttuk a kezdő permeabilitás hőmérséklet függését néhány jól kiválasztott lineáris hütési sebesség mellett meghatározni. A 10. ábrán láthatók mérési eredményeink. Észrevehető, hogy a nagyobb hütési sebességek mellett a nem-mágneses rendezett fázis képződése lefékeződik és ezért a kezdő permeabilitás nem csökken olyan erősen a rendeződési hőmérséklet környezetében, mint a kisebb hütési sebességek alkalmazása esetében.

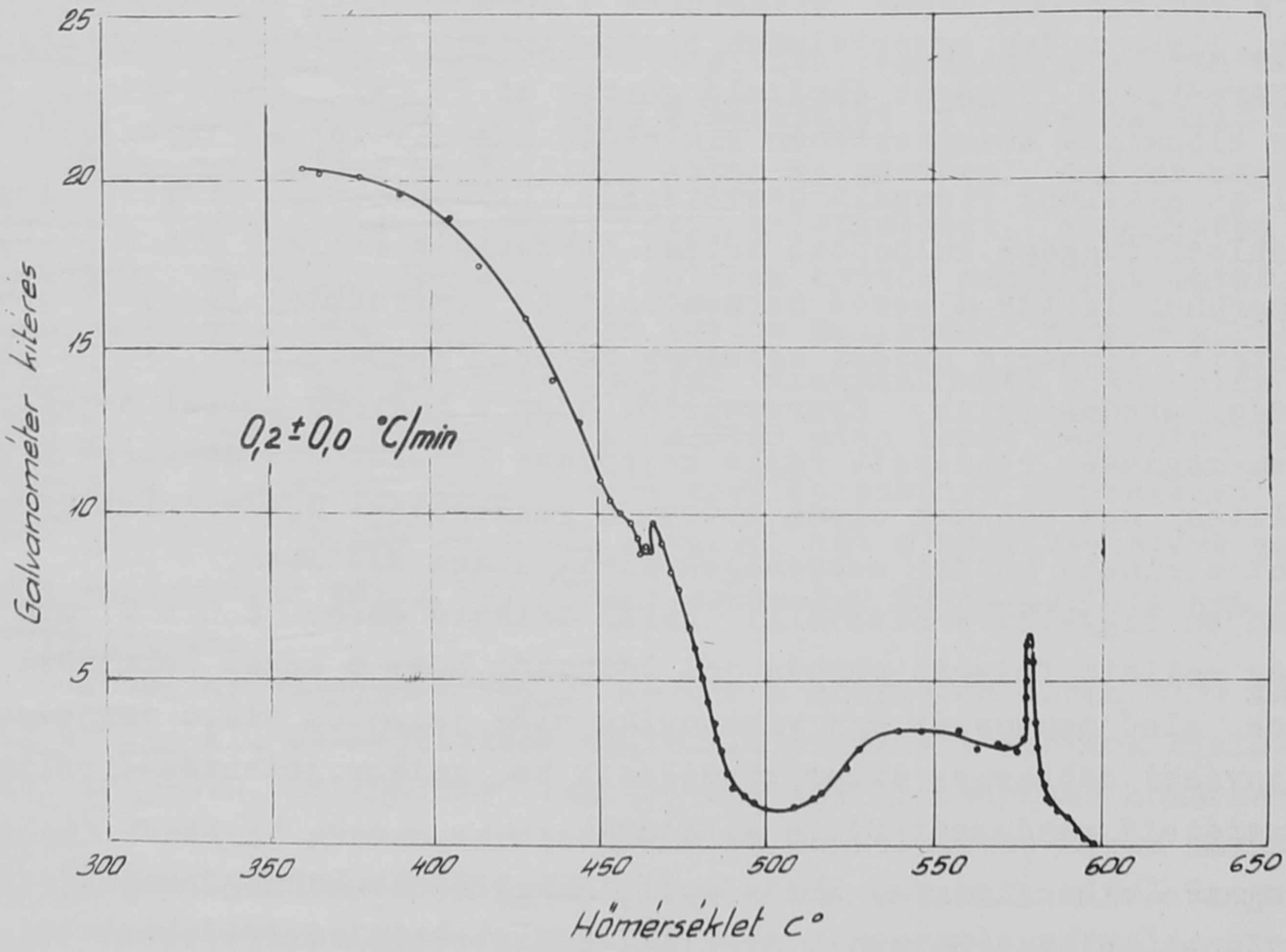
Különösen figyelemreméltó a 11. ábrán látható görbe. A 0,2 C°/min hütési sebesség mellett felvett görbén jól látható, hogy a kezdő permeabilitás csökkenésének első szakaszát egy viszonylag elég jelentős plato megjelenése követi. A további csökkenés akkor következik be, amikor jelentőssé válik az $Fe_{13}Al_3$ összetételü rendezett fázis kiválása.

Összegezve vizsgálataink eredményét, meggyőződéssel mondhatjuk, hogy a Taylor és Jones által röntgen vizsgálati módszerekkel felfedezett $Fe_{13}Al_3$ összetételü rendezett fázis létezését az Fe_3Al összetételü rendezett fázis mellett mágneses mérésekkel is bizonyitottuk.



10. ábra

A 22,5 atomsuly százalék aluminiumot tartalmazó vas-aluminium ötvözet kezdő-permeabilitásának hőmérséklettől való függése különböző hütési sebességek mellett



11. ábra

A kezdő permeabilitás hőmérsékletfüggése igen kis hütési sebesség mellett

I r o d a l o m

[1] Bradley A.J., Jay A.H., Proc.Roy.Soc., A 136, 210 /1932/
[2] Wojciechowski K.F., Acta Phys. Polonica, 18, 15 /1959/
[3] Taylor A., Jones R.M., J.Phys. Chem.Solids 6, 16 /1958/
[4] Вонсовский С.В., ДАН, 26, 564 /1940/
[5] Sykes C., Evans H., J.Iron Steel Inst., 131, 225 /1935/
[6] Ивановский В.И., ФММ, 4, 70 /1957/
[7] Комар А.Г., Волкенштейн Н.В., ЖЭТФ, 11, 711 /1941/
[8] Ивановский В.И., Денисов П.П., ФММ, 4, 550 /1957/

A RENDEZETT FÁZIS KIALAKULÁSÁNAK KINETIKÁJA Cu_3Au ÖTVÖZETBEN*

Irta: Nagy Elemér, Nagy Imre, és Tóth József
Szilárdtestfizikai Laboratórium

Összefoglalás

Cu_3Au ötvözet rendeződését elektromos ellenállás, valamint differenciális thermofeszültség mérésével követtük. A méréseket a rendeződési hőmérsékleten végeztük, közbenső lehütés nélkül. Megállapitottuk, hogy a differenciális thermofeszültség a rendeződésre vezető atomi helycserékről ad felvilágositást, mig az ellenállás változására a fentin kivül az ellenfázisu tartományok folyamatos kiküszöbölődése is hatással van.

Bevezetés

Kondenzált fázisok közti átalakulások kinetikájának vizsgálata általában rendkivül nehéz kisérleti és elméleti feladatot jelent.Bizonyosnak tekinthetjük,hogy kisérleti szempontból egyik legegyszerübben vizsgálható, elméletileg is közelitőleg tárgyalható a rendezetlen-rendezett átalakulás. A könnyebbség abban nyilvánul meg, hogy az átalakulás folyamata alatt a kristályszerkezet egyáltalán nem, az elemi cella mérete is csak elhanyagolhatóan változik. A rendeződés folyamata egyedül abból áll, hogy a rendezetlen állapotban statisztikusan elosztott különböző fajtáju atomok a rendezett állapotban az elemi cella egyes jól meghatározott rácspontjaira vándorolnak. Világos tehát, hogy egy ilyen folyamat kinetikája egyben felvilágositást ad az atomok helycseréjének folyamatáról is.

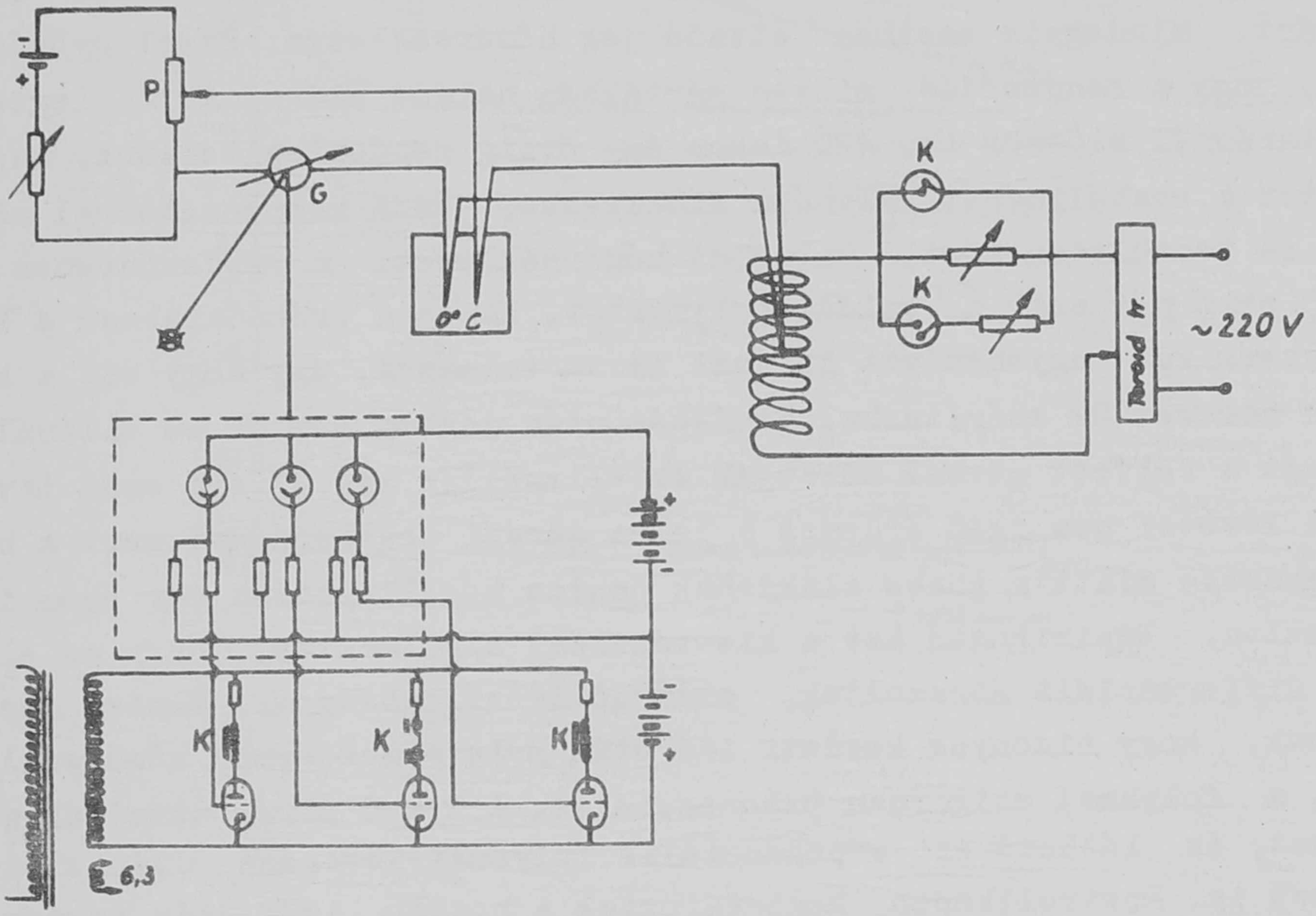
Kisérleti módszer

A vizsgálatokat Cu_3Au ötvözettel végeztük, tekintettel arra,hogy ennek nagyon bő irodalma van, a folyamat viszonylag egyszerü is, ugy, hogy reméltük, hogy továbbfejlesztett mérési módszerek és nagyobb mérési pontosságrévén egyes feltételezett folyamatok valóban végbemeneteléről egyértelmüen fogunk tudni dönteni. A méréseket állandó hőmérsékleten végeztük, a Curie-pont alatt, közbenső lehülés nélkül. Ezzel kivántuk az állandó lehütés-felmelegedés közben esetlegesen fellépő bizonytalanságokat /idő és belső feszültség tekintetében/ kiküszöbölni. Ez természetesen azt igényelte, hogy a hőmérsékletet a rendezés folyama alatt /kb. 30 óráig/ pontosabban kellett tartani, mint a szokásos vizsgálatoknál, mert a hőmérséklet változása nemcsak a rendeződés kinetikáját változtatja meg, hanem a rendeződés indikálására használt transzport-tulajdonság értékét is.

---

* 1959. szeptember hóban a szilárdtestfizikai kollokviumon elhangzott előadás.

A drótalaku próbatestet csillámállványra szereltük /kb. 1 m hosszut, olyan elrendezéssel, mint egy szénszálas izzólámpa fonala/, ivhegesztéssel két platina és két Pt-Rh kivezetéssel láttuk el. Üvegburába forrasztottuk, amit kimelegitès után 300 mm Ar-nal töltöttünk meg. Ezen a próbatesten tehát áramot, potenciálkülönbséget, valamint hőmérsékletet tudtunk mérni. A hőkezelésre a próbatestet csőkályhába helyeztük, melynek hőmérsékletét az 1. ábra elrendezésében szabályoztuk. Egy nagy kapacitásu akkumulátor feszültségét



1. ábra

ugy osztottuk le, hogy kb. azonos legyen a kályhában lévő thermoelem feszültségével. Ezt a két feszültséget szembekapcsoltuk. 0-indikátorként M 25/3 galvanométert használtunk /érzékenység 10 mm/mikrovolt/. A galvanométer fénymutatója előtt három fotocellát helyeztünk el, melyek egy-egy thyratront működtettek, a thyratron árama két kétállásu kapcsoló tekercsein átfolyva, három különböző áram beállitását tette lehetővé, egy minimális, közepes és egy maximális áramot. A szabályozó optimálisan akkor működik, amikor a kályha már elég sokáig volt előmelegitve, és a középáram kb. a kályha tényleges hőmérsékletének megfelelő egyensulyi fütőárammal egyenlő. Ilyen esetekben kb. 30 óráig $\pm$ 0,1 C^{o}-nál pontosabban tudtuk a hőmérsékletet tartani.

Számos különböző konstrukcióju próbatesten végeztünk méréseket, melyek egymással egyező eredményt adtak. Az itt bemutatásra kerülő eredményeket egyetlen próbatesten nyertük, abból a célból, hogy összetétel-változások hatásától megszabaduljunk. Az ötvözet elkészitésénél a stoichiometriai arányban bemért összetevőket megolvasztottuk, többször átolvasztottuk, majd hidegen lehúztuk 0,2 mm átmérőre. Ezután 700 fokon kb. 10 óráig hidrogénben tempe-

ráltuk. Az igy előállitott huzalt szereltük be a próbatestbe. A próbatest analitikailag megállapitott összetétele: Cu: 74,06, Au: 25.94. Ugy látszik, hogy a homogenizálás még nem volt tökéletes, és valószinüleg ez az eltérés okozta, hogy a Curie-pont az irodalmi értéknél alacsonyabb.

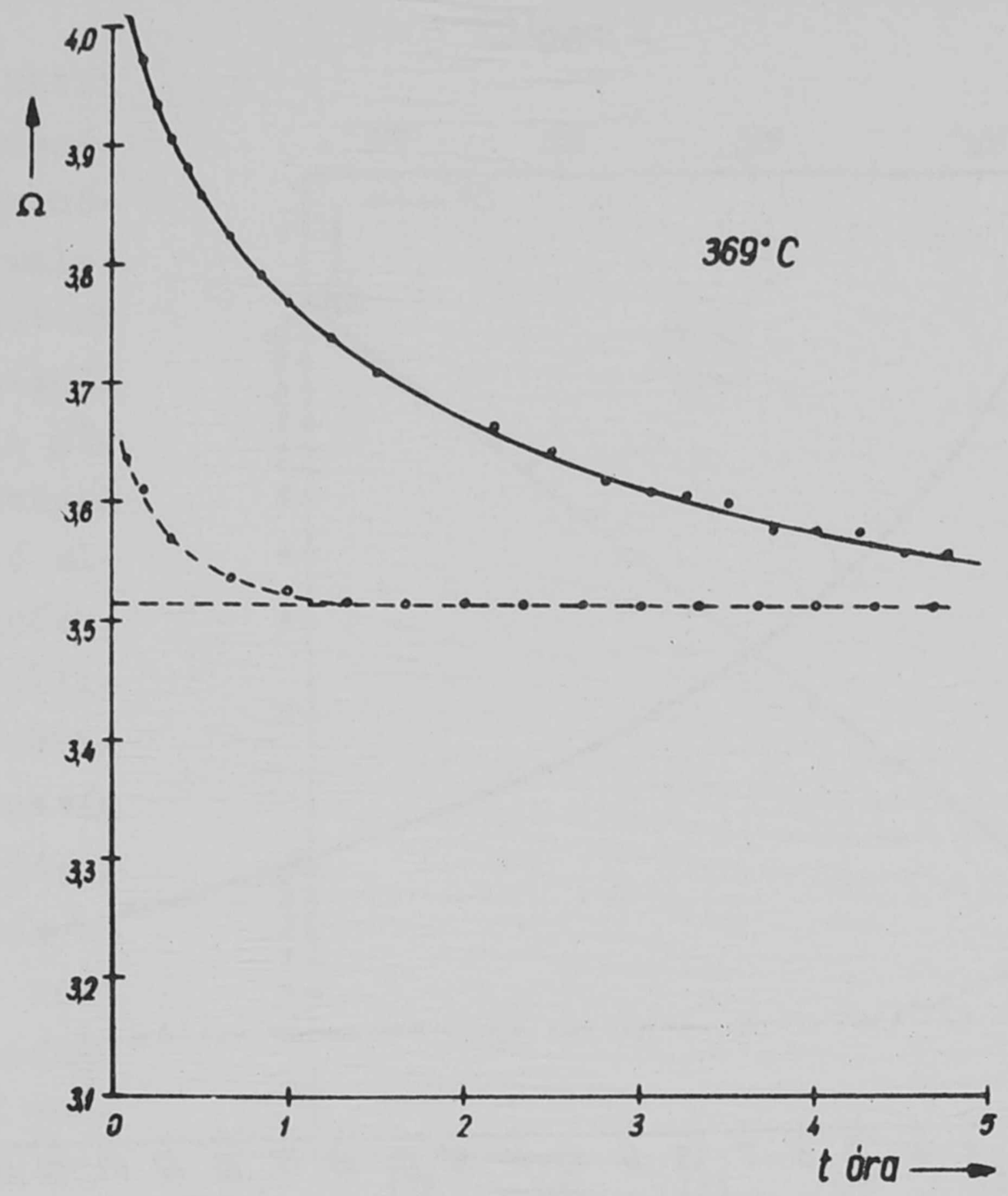
Kisérleti eredmények

Mértük a próbatest ellenállását rendezett és rendezetlen állapotban egyaránt, mindegyik esetben olvadó jég hőmérsékletén. Ezzel győződtünk meg arról, hogy a rendeződés milyen mértékben haladt előre. A tényleges kinetikai mérésnél először kb. 420 fokon egy óráig rendetlenitettünk, majd a próbatestet a szabályozott kályhába áthelyezve, kézi kompenzátorral mértünk áramot és feszültségesést, valamint hőmérsékletet. A rendeződésben az első kb. 5 perc nem csak a valódi folyamatot, hanem a próbadarabnak a kályhával való thermikus egyensulyba jutását is tartalmazza, ugy hogy ezt a kiértékelésben nem vettük számitásba. Rendezés után jégben mértük az ellenállást. Amint azt a felvett görbék mutatják az ellenállás még 25 óra után is változik. Tovább követni nem igen érdemes a jelen mérési pontossággal,mert a hőmérsékletingadozás miatt a görbe alakjának pontos megállapitása már ezen időn túl lehetetlen. Empirikusan azt a kiértékelést alkalmaztuk, hogy az ellenállás első differenciáit ábrázoltuk, állandó időkülönbséggel. Minden esetben azt találtuk, hogy bizonyos kezdeti idő után mely alacsonyabb hőmérsékleten nagyobb, a folyamat szigoruan exponenciális. A 2/a-d ábrák mutatják a felvett görbéket, és látható az exponenciális folyamat levonása után visszamaradt folyamat is. Kontrollképen meghatároztuk a hosszu idők után érvényes exponenciális folyamat állandóit a legkisebb négyzetek módszerével is. Azt, hogy milyen idő után próbáljunk meg egyetlen exponenciálist alkalmazni, azt egyrészt ezen tájékozódás, másrészt a thermofeszültségmérés adataiból vettük.

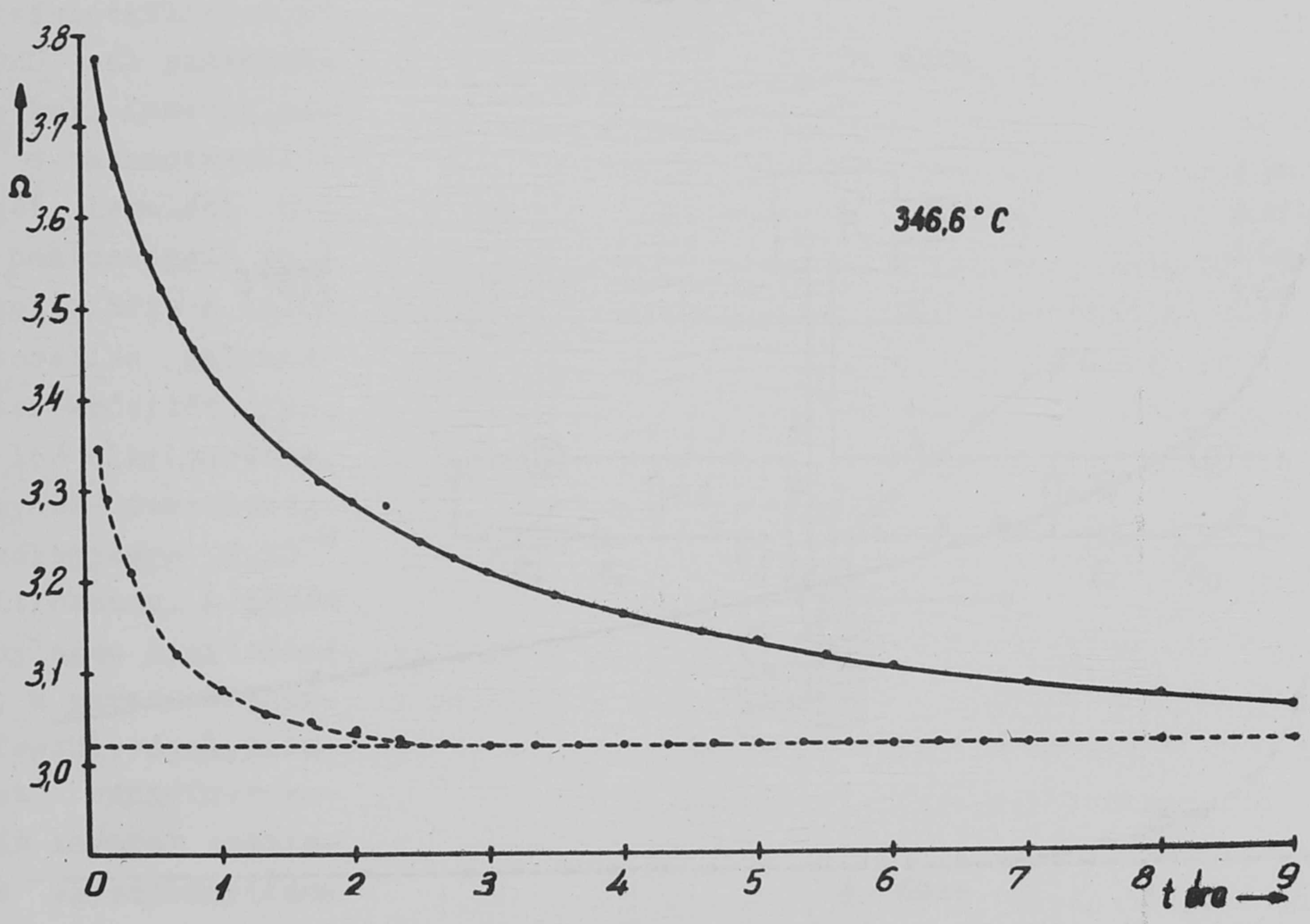
A 3. ábra mutatja az igy meghatározott időállandót, mint a hőmérséklet függvényét. Egészen jól látható, hogy az időállandó a hőmérséklettől exponenciálisan függ. A talált aktiválási energia 0,81 eV.

Nézetünk szerint azonban egyedül az ellenállás időfüggése még nem adhat olyan képet a rendeződés kinetikájáról,amit fizikailag értelmezni lehetne. Tekintve, hogy Komar és munkatársai [1] vizsgálatai azt mutatták, hogy rendezett és rendezetlen minta Hall-együtthatójának előjele különböző, világos, hogy egysávmodell alapján az ellenállást értelmezni helytelen eljárás lenne. Éppen ezért bonyolultabban mérhető, de az elektronsávszerkezetre jobban felvilágositást nyujtó effektusok mérését is elhatároztuk, melyek közül ezidáig a differenciális thermofeszültség mérése járt sikerrel.

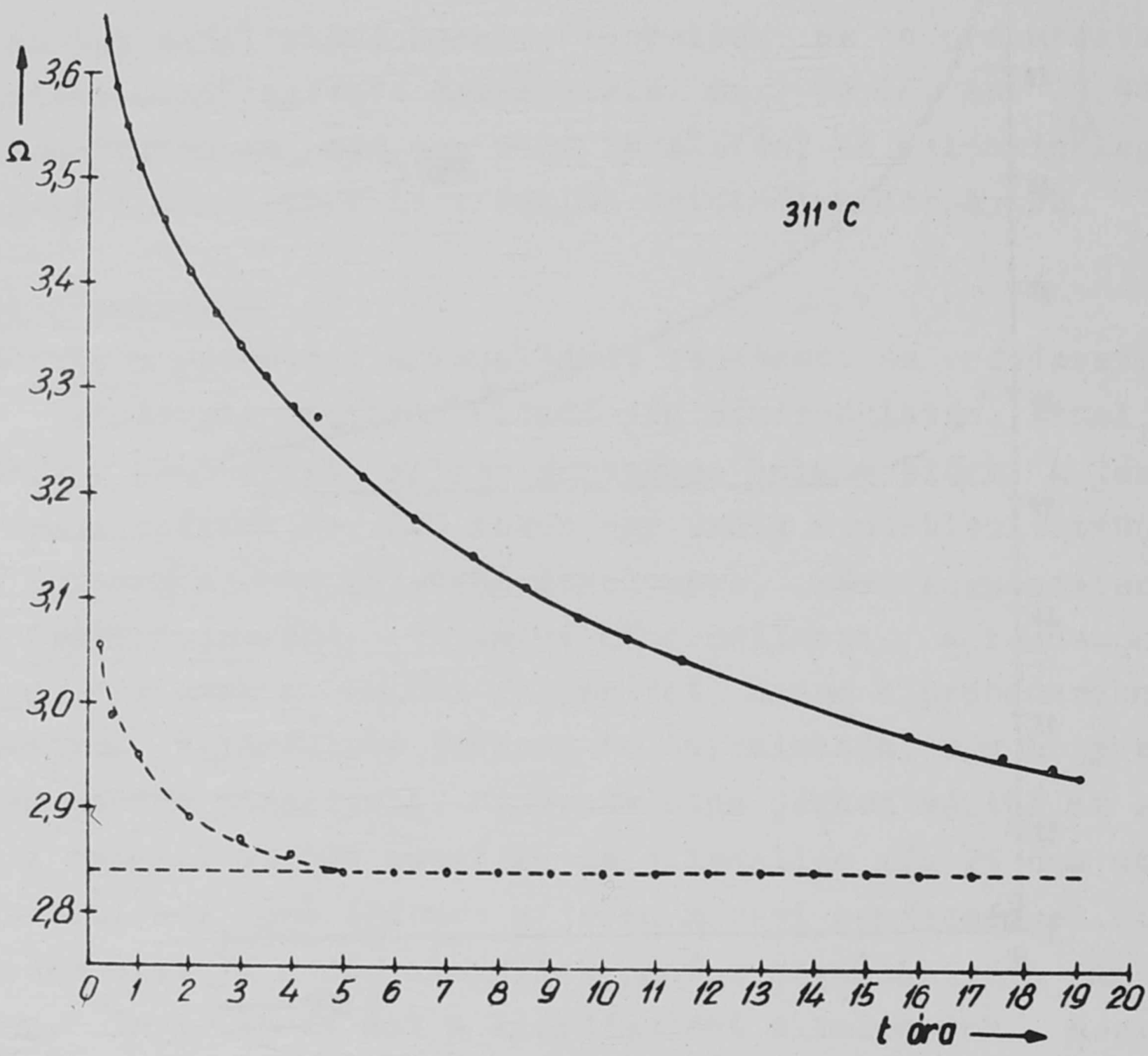
Ugyanabban a kályhában egy csillámlemezre az ötvözetből egy szálat és egy Pt-Rh szálat helyeztünk el. Pt, ill. Pt-Rh kivezetésekkel láttuk el és ugyanugy, mint az ellenállásmérő próbatestet, üvegburába forrasztottuk. Mér-



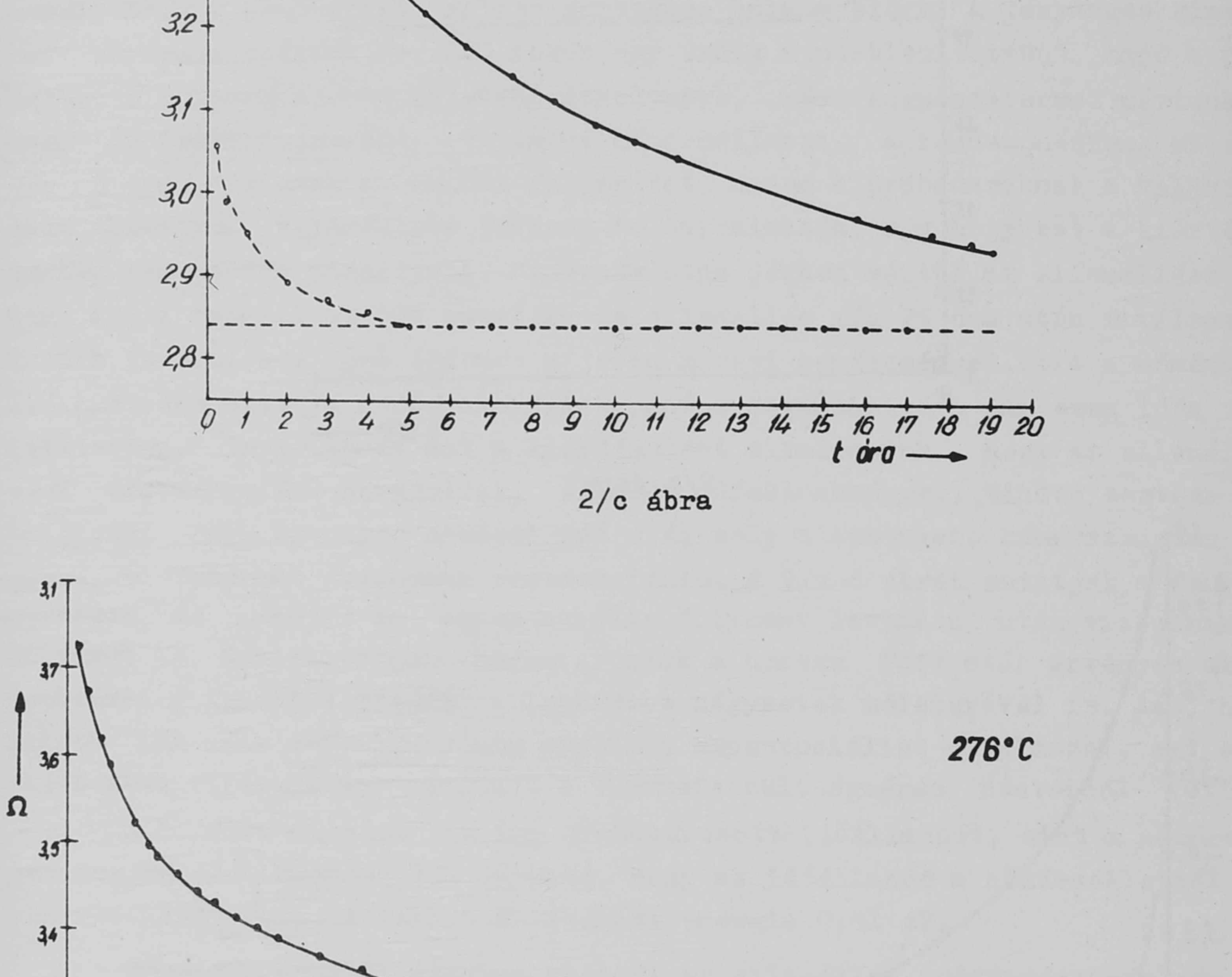
2/a ábra



2/b ábra

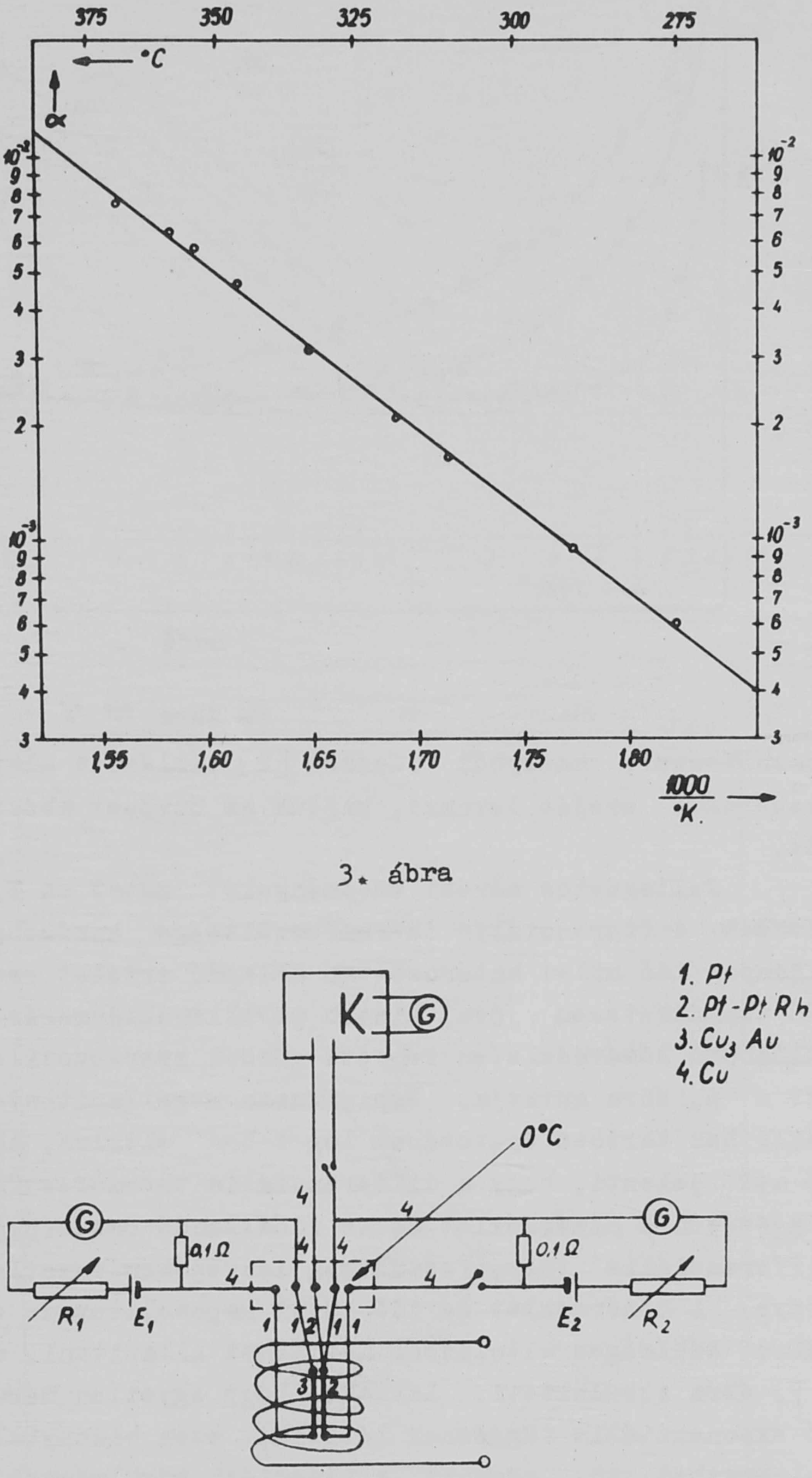


2/c ábra



2/d ábra

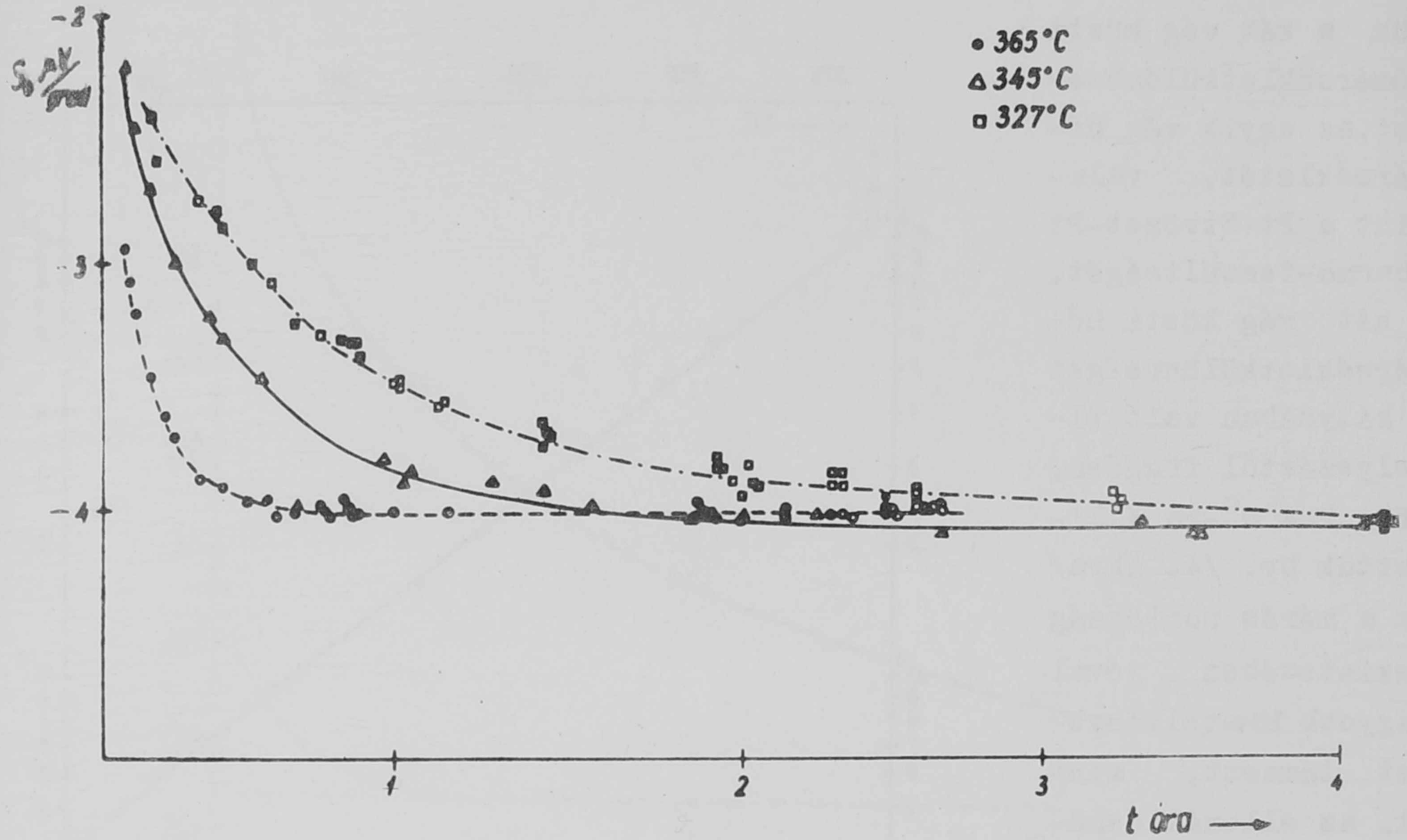
tük a két vég közti hőmérsékletkülönbséget,az egyik vég hőmérsékletét, valamint a Pt-ötvözet-Pt thermo-feszültségét. A két vég közti hőmérsékletkülönbséget a kályhában való elhelyezéstől függően, kb. 2-4 C^{o}-ra állitottuk be. /4. ábra/ Ez a mérés pontosság tekintetében jóval nagyobb követelményeket támaszt, mint pl. az ellenállásmérés. Ha kb. 1% pontosságot akarunk elérni, ahhoz a hőmérsékletkülönbséget $0,02C^{o}$-nál pontosabban kell ismerni,azaz a thermofeszültséget legalább 0,1 µV pontossággal kell mérni. Erre a célra fotocellás galvanométer erősitőt /Typ. Φ 16/ alkalmaztunk, melynek feszültségérzékenysége 2.10^{-8} Volt/osztás. A mérés tényleges kivitelezése, a parazita thermofeszültségek,valamint rádiófrekvenciás zavarok esetleges egyenirányitása miatt rendkivül nehéz. A thermofeszültségmérő elvezetésekhez Cu-drótot forrasztottunk, a forrasztási helyeket közös thermosztátba helyeztük, a galvanométer rézbevezetéseit a rézdrótokhoz megfelelően illesztettük. A mérést magát kompenzálással végeztük az előbb emlitett galvanométert használva nullindikátornak. Igy meghatároztuk az ötvözet-Pt közti egy fokra eső thermo-



3. ábra

1. Pt
2. Pt-Pt Rh
3. Cu_3 Au
4. Cu

4. ábra



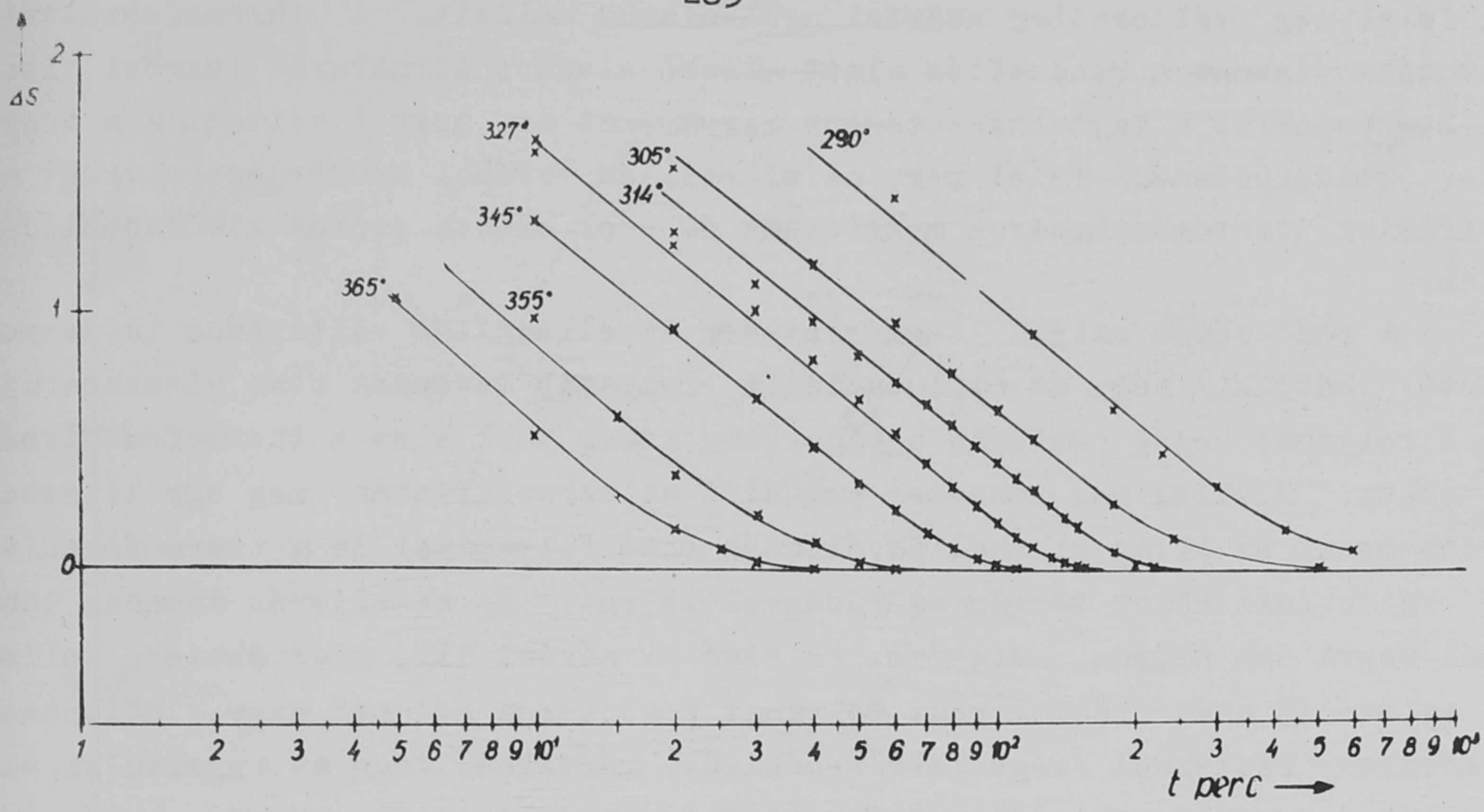
5. ábra

feszültséget, amelyből Cussack [2] táblázata alapján a Pt abszolut thermoelektromos erejét levonva, kaptuk az ötvözet abszolut thermoelektromos erejét.

Jellegzetes mérési eredményeket mutat az 5. ábra. Látható, hogy az ötvöset differenciális thermofeszültsége kezdetben gyorsan változik, majd bizonyos idő mulva határozottan állandó értéket vesz fel. A mérési pontosság itt természetesen jóval kisebb az ellenállásmérés pontosságánál, kb. 1%. A különböző hőmérsékleten felvett görbék szerkezetileg nagyon hasonlók, amint azt a 6. ábra mutatja. Empirikusan megállapitható, hogy a különböző hőmérséklethez tartozó változások log t-ben eltolva, azonos menetü görbét adnak. Ez azt jelenti, hogy a differenciális thermofeszültség hőmérséklet és időfüggésében a hőmérséklet és az időállandó összefüggésben vannak, ugy, hogy a differenciális thermofeszültség lényegében egyetlen független változó függvénye. A hőmérséklet és idő közti kapcsolatot az egyes görbék fedésbe hozásához szükséges eltolásból meg lehet állapitani, az igy kapott összefüggést a 7. ábra szemlélteti. Látható, hogy egyetlen mérési ponttól eltekintve, ez jó exponenciális függésnek látszik; ezen bizonytalanság végleges tisztázása folyamatban van, azonban a kisérleti körülmények nem engednek meg túl nagy pontosságot. Provizórikusan fogadjuk el tehát az exponenciális függést, melynek 1,26 eV aktiválási energia felel meg.

Diszkusszió

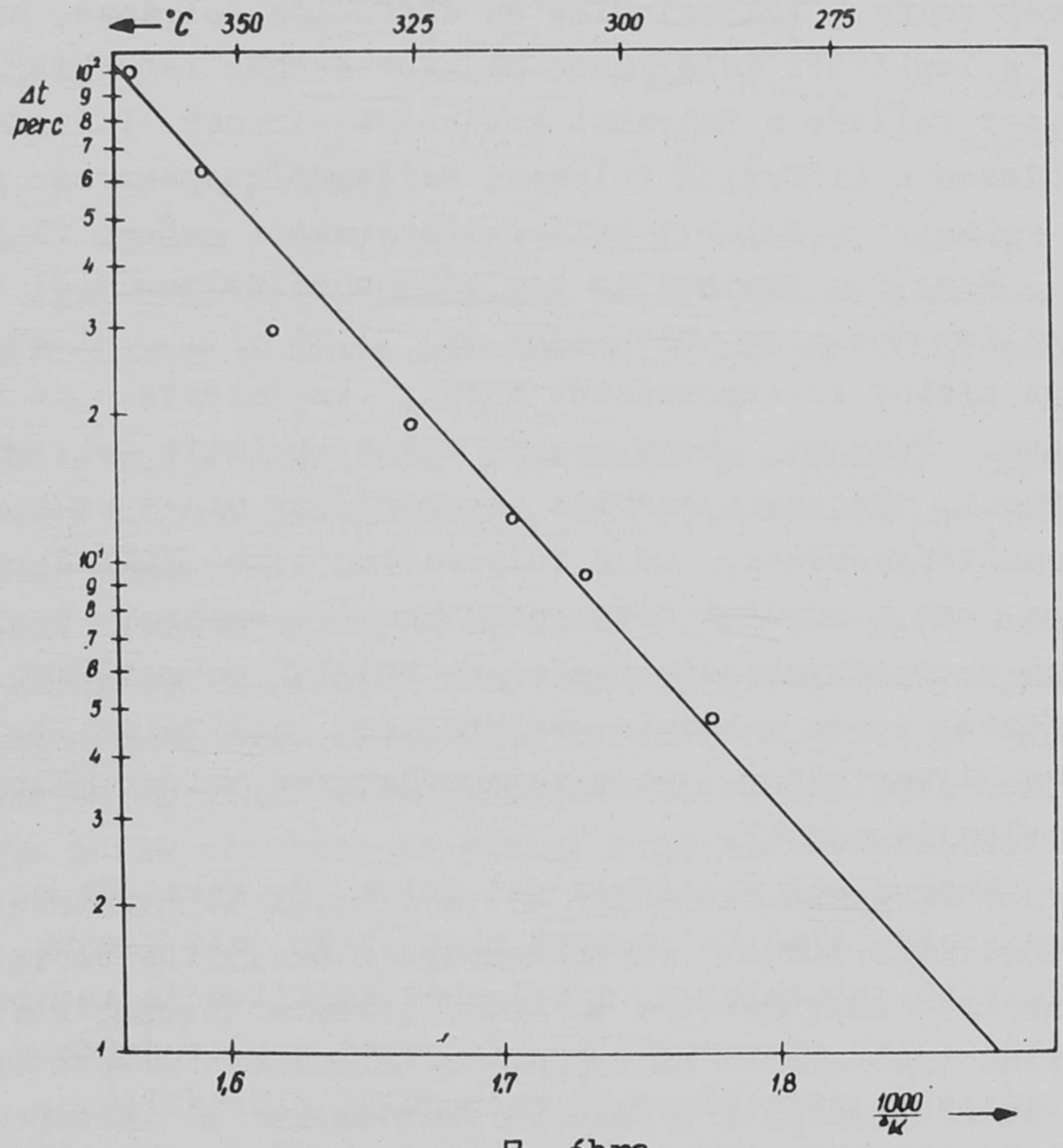
Az itt bemutatott mérési eredményekből több következtetést vonhatunk le. A leglényegesebb megállapitás nyilvánvalóan az, hogy a differenciális



6. ábra

thermofeszültség, valamint a fajlagos ellenállás időfüggése azonos hőmérsékleten is lényegesen különböző. Előbbi bizonyos véges idő alatt / fél órától 15 óráig/ eléri egyensulyi értéket, utóbbi viszont 25 - 30 óra után is változik. Ezen tény értelmezése eléggé kézenfekvő. A differenciális thermofeszültség általános kifejezése akár többsávvezetés esetére is a következő:

$$P = const. \left(\frac{\partial \log \sigma}{\partial E} \right)_{E=\zeta}$$



7. ábra

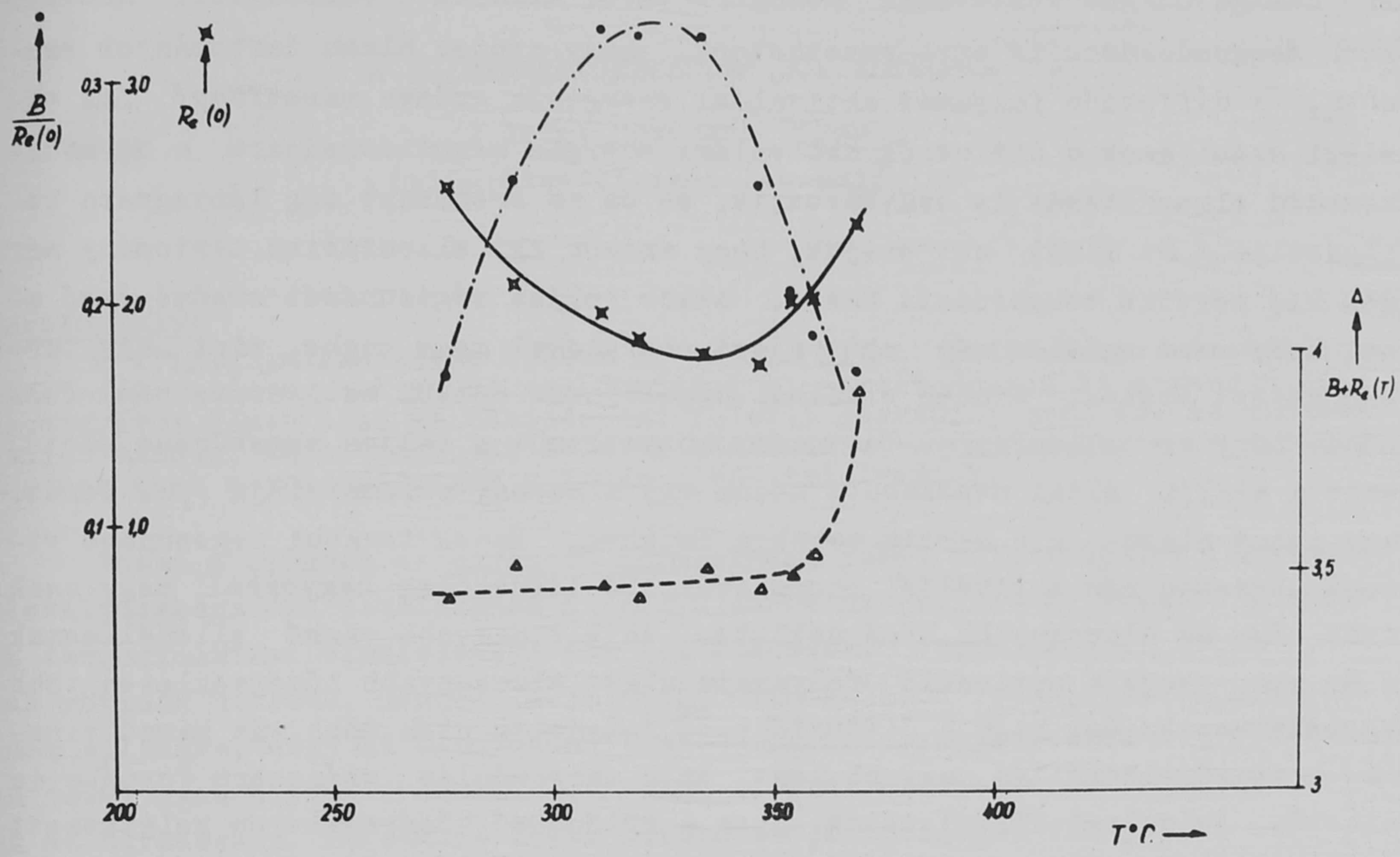
Látható, hogy ha egyedül a relaxációs idő változik, de úgy, hogy a relaxációs idő energiafüggése emellett változatlan, akkor ez a thermofeszültségben nem jelentkezik. Ezzel azt kivánjuk mondani, hogy az a változás, ami ellenállásban még észlelhető, de thermofeszültségben már nem, a szórócentrumok száma csökkenésé-

nek felel meg változatlan szórási mechanizmus mellett. A thermofeszültség változása viszont a rendeződés alatt változó elektronstrukturát tükrözi visszasza.Ezek szerint a legtermészetesebb magyarázat az, hogy P változása a tényleges rendeződésnek felel meg, az ellenállás további csökkenése viszont az antifázisu tartományhatárok mozgásának és ezek okozta szórás kiküszöbölődésének.

A rendeződés hatása természetesen az ellenállás változáson is észrevehető. Látjuk, hogy az exponenciális folyamat levonása után visszamaradt kezdő folyamat elég pontosan ugyanakkora ideig tart,mint a thermofeszültség változása. Elvileg meg lehetne próbálni az azonositásban még egy lépéssel tovább menni és pl.az ellenállásváltozás első folyamatát és a thermofeszültség változását közös törvényszerüséggel leirni. Ez az eljárás azonban több oknál fogva nem nagyon meggyőző. Az első ok mérési ill. kiértékelési jellegü: a levonás után visszamaradt folyamat pontossága már nem nagy. Különösen az érzékeny részeknél /vége felé/rendkivüli mértékben függ az egyensulyi ellenállás és az exponenciális folyamat felvett értékeitől. Másodsorban semmi biztositékunk nincs arra, hogy ez az exponenciális folyamat t=o-ig extrapolálható volna. Valószinüleg ez diffuziós folyamat, az észlelt exponenciális csak a legkisebb időállandó-sajátértékének felel meg. tehát elméletileg is eltérést kellene a folyamat kezdetére várnunk. Pontosabbat nem tudunk mondani, hiszen a diffuziós folyamat sajátérték-spektruma pl. a tartomány alakjától, valamint a felvett határfeltételektől erősen függ.

Hogy itt fizikailag két különböző folyamatról van szó, azt mutatja az aktiválási energiák különbsége is, 1,26 ill. 0,81 eV. Nagyon nehéz lenne ezekhez biztos interpretációt füzni, tekintettel az előbbi adat bizonytalan voltára. Tény az, hogy nagyon sok spekulativ jellegü megállapitást lehetne itt tenni. Nézetünk szerint azonban erre nincs szükség, mivel további thermofeszültségmérések, és a folyamatban lévő Hall-állandó mérések rendeződés közben ezt a kérdést bizonyosan hamar tisztázni fogják. A 0,81 eV-os aktiválási energia vakanciamozgási aktiválási energiákkal jó egyezésben van.Természetesen ezen vakancia keletkezési aktiválási energiája nagyon kicsiny, hiszen a tartomány- vagy szemcsehatáron valószinüleg a szükséges vakanciák már jelen is vannak.

Nagyon sok problémát vet fel a 8. ábra. Ha az ellenállás változásban visszamaradt első folyamatot megnézzük, azt látjuk, hogy a legmagasabb hőmérséklettől eltekintve, a folyamat amplitudója azonos. Ha ezt az amplitudót hozzáadjuk az exponenciális folyamat amplitudójához, valamint a rendezési hőmérsékleten meghatározott egyensulyi ellenálláshoz, nagyon jól visszakapjuk a rendezetlen anyag ellenállásának hőmérsékletfüggését. Az első folyamat hőmérsékletfüggésére akkor az látszik egyszerü magyarázatnak, hogy magas hőmérsékleten - tehát viszonylag kevéssé rendezett anyagnál - a teljesen rendezetlen és egyensulyi rendállapot egy elektron szabad uthosszon belül nem lényegesen különbözik, ugy hogy nagymértékü, szóráscsökkenés nem várható.



8. ábra

Alacsonyabb hőmérséklethez tartozó egyensulyi rendnél viszont már a rend oly nagy, hogy az attól való eltérések viszonylag jelentéktelen szóráscsökkenést tudnak csak okozni,úgy hogy a mérés pontosságán belül már alig vehetők észre.

A 8. ábra másik két görbéje veti fel a nehezebb problémát. Tisztán látható, hogy az egyensulyi ellenállás minimuma, és az exponenciális folyamat amplitudójának maximuma egybeesik.

A magas hőmérsékleti oldal a könnyebben érthető. Alacsonyabb hőmérséklethez nagyobb egyensulyi rend tartozik, tehát az exponenciális folyamattal elért ellenálláscsökkenésnek nagyobbnak kell lennie, valamint az egyensulyi rendállapotban levő anyag végső ellenállásának kisebbnek kell lennie. Mi van azonban az extrémum másik oldalán? Az eddigi meggondolásokból ezt magyarázni reménytelen. Kézenfekvőnek látszik ezt a nukleáció megnyilvánulásának tekinteni, azzal, hogy az eddigiekben semmimódon nem vettük számitásba a keletkezett antifázisu tartományok számát, azaz a tartományban levő anyag mennyiségét. /A Cu_3Au ötvözetben rendeződés közben az Au atomok négy ekvivalens alrácsra gyülhetnek össze. A tapasztalat szerint a kristályszemcse különböző pontjaiban meginduló rendeződés valóban ilyen. Ezen, már rendezett részt nevezzük tartománynak /domain/. A rendeződés közben ezen tartományok növekednek, végre egymással érintkeznek. Ha két különböző alrácsra rendezett tartomány növekedés közben összeér,akkor egy ellenfázisu tartományhatár alakul ki./ Azt tételeztük fel, hogy az ellenfázisu tartománynak diffuzióval történő megszünése végig ugyanazon aktiválási energiával megy végbe, és a

tartományok kivétel nélkül ugyanazon alakuak és nagyságuak. Világos, hogy ezen hallgatólagos feltevések mennyire távol állanak a valóságtól. Modellszerü meggondolások is arra vezethetnek, hogy azonos alaku tartományok esetében, a diffuziós folyamat aktiválási energiája erősen méretfüggő. /Az elméleti számitások a diffuziós aktiválási energia meghatározására a harmadik szomszéd elmozditását is számbaveszik, és ez az eredményt még lényegesen befolyásolja./ Ez alatt azt értjük, hogy amikor egy ellenfázisu tartomány már igen kis méretre zsugorodott össze, akkor teljes megszünését eredményező atomi helycsere egészen más aktiválási energiával megy végbe, mint nagy tartományméret esetén. Minden elméleti megalapozás nélkül azt szeretnénk felvetni, hogy az ellenfázisu tartomány közvetlenül a teljes megszünése előtt, kezdeti alakja által megszabott módon egy alacsony szimmetriáju /pl. lemez, vagy pálca alaku/ kis méretü darabra csökken. Ennek további megszünése viszont egészen más aktiválási energiával, feltehetőleg nagyobbal megy csak végbe. Igy az alacsonyabb hőmérsékleten talált nagyobb végső ellenállásnak az az oka, hogy a nukleáció folyamata alatt alacsonyabb hőmérsékleten több mag keletkezik, úgy hogy a diffuzió első folyamata után több váz marad vissza, a végső ellenállás nagyobb lesz. Ez a meggondolás számszerü formába is önthető, jelenlegi kisérleteink éppen a különböző hőmérsékletén keletkezett magok számának meghatározására irányulnak: Ugyanazon végső hőmérsékleten mért ellenállás az először keletkezett magok számától függ, úgy hogy kétlépéses hőkezeléssel erről a folyamatról kvantitativ képet lehet majd adni. Ez a meggondolás Burns és Quimby meggondolásaival teljes összhangban van.[3]

Végső konkluziónkat ebben szeretnénk összefoglalni: Nem szükséges a lehető legdurvább feltevések alapján felépiteni az elméletet, hanem - jóllehet jóval nehezebben mérhető - specifikusabb transzportegyütthatók mérésével az egyes atomi folyamatokat szét lehet választani és remélhető az is, hogy a nukleációs folyamatokra is felvilágositásokat tudunk kapni.

Irodalom

[1] Komar A., Szidorov S., J. Tech.Phys.USSR, 11, 711 /1941/

[2] Cussak N., Kendall P., Proc.Phys.Soc.72, 898 /1958

[3] Burns F.P., Quinaly S.L., Phys.Rev. 97, 1567 /1955/

A KRISTÁLYMAGKÉPZŐDÉS EGY ELMÉLETE

Irta: Hoffmann Tibor
Szilárdtestfizikai Laboratórium

Összefoglalás

A kristálymagképződés Becker és Volmer által kidolgozott elméletének ismertetése után egy olyan uj magképződési elméletet dolgoz ki a szerző,mely magyarázatot képes adni az olvadáspont feletti magképződésről is. Az elmélet szerint minden, az olvadáspont feletti hőmérsékleten egy bizonyos nagyságig nőhetnek csak a kristálymagok s aztán ujból felolvadnak.

Ebben a cikkben az egyszerü anyagokban, tehát az olvadékban végbemenő kristálymagképződés elméletének a tárgyalására szoritkozunk, továbbá a tisztán termodinamikai elméletekkel sem foglalkozunk, ezek néhány eredményére csak röviden utalunk, csupán a jelenség atomisztikus elméletét tárgyaljuk. Annak ellenére, hogy az oldatokban fellépő kristálymagképződés a gyakorlatban jóval gyakoribb s irodalma is sokkal terjedelmesebb, célszerübbnek tartjuk az olvadékban keletkező kristályosodási jelenségeket vizsgálni, mert a kristálymagképződés lényeges vonásairól sokkal világosabb és áttekinthetőbb képet nyujtanak. Az olvadékok kristálymagképződését leiró elmélet kvalitativ eredményei általában könnyen kiterjeszthetők az oldatban létrejövő kristálymagképződésre. E tárgyalás keretében csak a valóságos kristálymagképződésre, tehát arra az esetre szoritkozunk, amidőn a magok tiszta, szennyeződésmentes anyagban jönnek létre.

Már régen tapasztalták, hogy az olvadék /vagy oldat/ lehütése során megindulo kristályosodás igen kis, embrionális kristálymagok keletkezésével kezdődik, s nagyobb kristályok kialakulása mindig ezekből a kristálymagokból indul ki. A kristálymagok létezéséből kiinduló kristálynövekedési elméletnek bő irodalma van. Maguknak a kristályosodást előidéző kristálymagoknak keletkezése azonban elég sokáig homályban maradt, minthogy a magokat már eleve adottaknak tekintették. Keletkezésük elméletének irodalma még ma is igen szükkörü.

Becker [1] termodinamikai megfontolások alapján kiszámitotta a kristálymagképződés sebességét, vagyis a kristálymagok számának időegységenkénti változását. A magok keletkezése szerinte az ingadozási jelenségekkel kapcsolatos. A kristálymag kialakulását az entrópia jelentős csökkenése kiséri. Ez csak a mindig jelenlévő entropiajátékkal, vagyis egy ingadozási jelenséggel magyarázható. Ha tudjuk azt, hogy egy kristálymag létrejöttéhez E energiá-

ra van szükség, akkor a Boltzmann-féle statisztikus eloszlás szerint a magok száma egyensulyi állapotban, T abszolut hőmérsékleten $e^{-\frac{E}{kT}}$ -vel arányos, ahol k a Boltzmann-féle állandó. Minél nagyobb a magképződésre forditott E munka, annál kevesebb lesz a kifejlődő mag.Termodinamikai meggondolások alapján Becker szerint a magképződési munka függ a hőmérséklettől, mégpedig a T olvadási hőmérsékleten végtelen nagy, s a hőmérsékletnek az olvadási hőmérséklet alá való csökkenésével egyre kisebb lesz. Ez azt jelentené, hogy kristálymag csak olvadási hőmérséklet alatt, tehát csak tulhütés esetén képződhet éspedig annál több, minél erősebb a tulhütés. Első megitélésre ez a felfogás igen megnyugtatónak tünik. Elképzelhető ugyanis, hogy az olvadási hőmérséklet fölött kristályosodás egyáltalán nem indul meg és a kristályosodáshoz szükséges kristálymag csak az olvadék lokális tulhütése esetén kezd kialakulni. A megfigyelések azonban azt mutatják, hogy a kristálymagképződés már az olvadási hőmérséklet fölött is elkezdődik;erre később még visszatérünk.

Volmer [2] az E magképződési munka hőmérsékletfüggésére a következő egyenletet állitotta fel:

$$E(T) = \frac{4 c V^2 \sigma^3 T_\sigma^2}{3 Q_\sigma^2 (T_\sigma - T)^2} \quad , \qquad /1/$$

ahol V a kristály moltérfogata, T_σ az olvadási hőmérséklet, Q_σ a moláris olvadási hő, σ az olvadék és a kristály közt fellépő közepes felületi feszültség, c pedig egy - kizárólag a mag geometriájától függő - tényező.

Ha /1/-et behelyettesitjük a Boltzmann-tényezőbe,látjuk,hogy a kristálymagok száma azon a hőmérsékleten éri el maximumát, amely hőmérsékleten $\frac{E(T)}{kT}$ minimumot mutat. Erre a maximumhoz tartozó hőmérsékletre, vagyisa leggyakoribb magképződés hőmérsékletére $E(T)$ -nek Volmer szerint /1/ feltevésével a következő összefüggést kapjuk:

$$T_K = \frac{T_\sigma}{3} \, . \qquad /2/$$

Ez azt jelentené, hogy a leggyakoribb kristálymagképződés hőmérséklete minden anyag esetében az abszolut olvadási hőmérséklet egyharmada lenne. A tények azonban azt mutatják,hogy a legsürübb magképződés nem sokkal az olvadási hőmérséklet alatt észlelhető.

Ez azonban nem mond ellent az /1/ feltevésnek. Ugyanis eddig csak a kristálymagképződési energiát vizsgáltuk.Ez az energia, amely a magképződéshez szükséges akkor, ha a mag alkotóelemei már eleve jelen vannak ott, ahol a mag kialakul. A valóságban azonban ezek az alkotóelemek nincsenek ott. A kristálymagot felépitő atomok az olvadékban még különböző helyeken szét vannak szórva s a mag létrejöttéhez arról is gondoskodni kell,hogy ezek az atomok kellő helyre kerüljenek. Igy tehát számitásba kell vennünk a diffuziót is. A diffuziófolyamat gondoskodik arról, hogy a kristálymag felépitéséhez

szükséges atomok a mag keletkezési helyére eljussanak. Becker és Volmer feltételezi, hogy a diffuziót Q aktiválási energia jellemzi, ugyhogy a Boltzmann-féle kitevőbe E/T/ helyett E/T/ + Q mennyiséget kell irnunk. Világos, hogy ez esetben a leggyakoribb magképződés hőmérséklete $\frac{T_\sigma}{3}$ és T_σ között fekszik. Minél nagyobb a diffuzió aktiválási energiája, annál jobban közeledik a leggyakoribb magképződés hőmérséklete az olvadási hőmérséklethez, de mindenkor ez alatt marad.

Mivel a fenti elméletek szerint a magképződés mindig az olvadási hőmérséklet alatt megy végbe,a magképződés okának az olvadék tulhütésének kell lennie. Ez azt jelentené, hogy az olvadékban az olvadási pont közelében mindig léteznek olyan mikrotartományok, melyek hőmérséklete az olvadáspont alá süllyed, amelyek tehát - legalábbis helyileg - tulhütöttek. Ez az elképzelés azonban ellentmond a kisérleti tapasztalatoknak, mert, amint a későbbiekből látni fogjuk, voltak olyan kisérletek, melyek tanusága szerint az olvadáspont felett is képződnek kristálymagok.

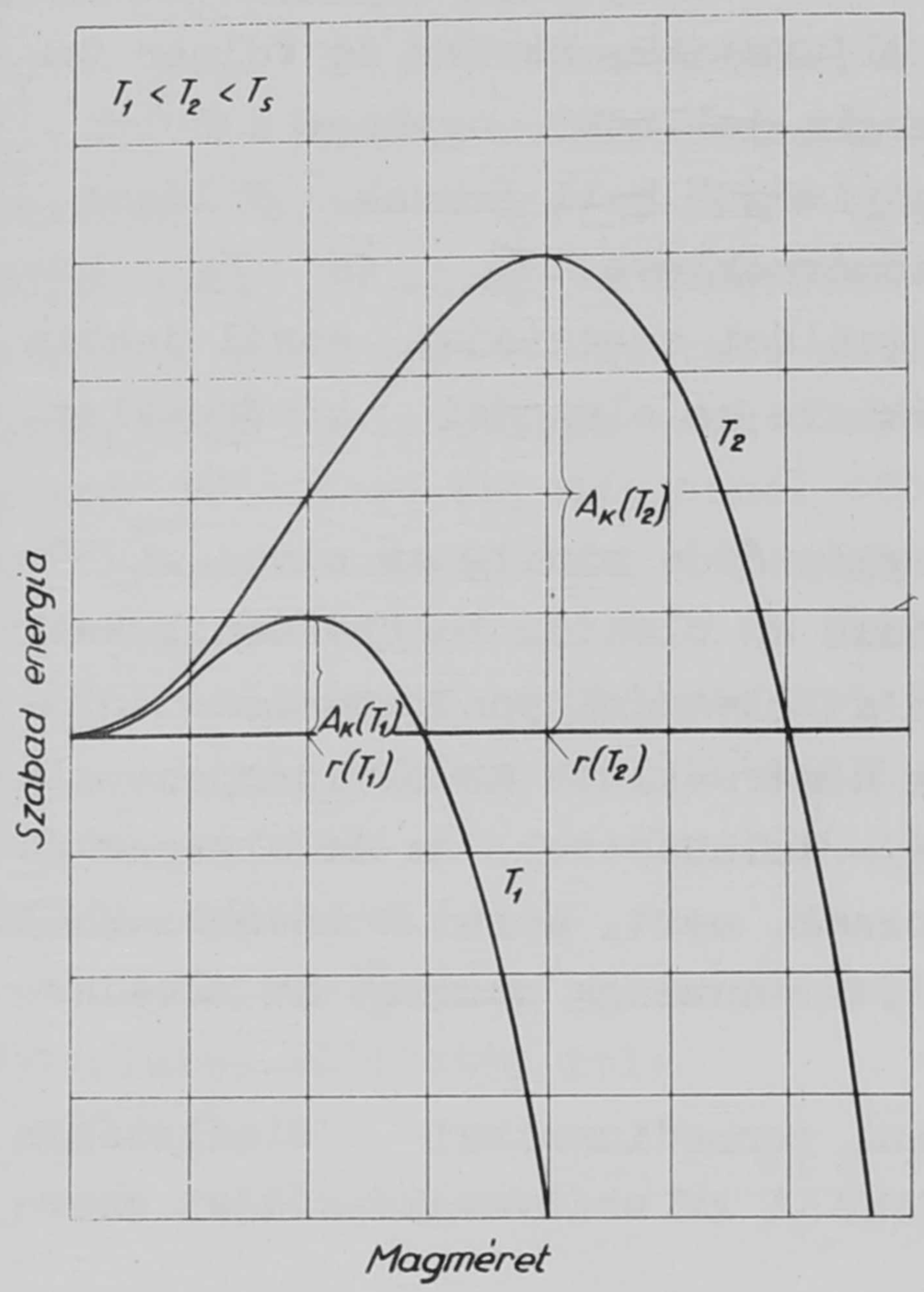
Volmer a tulhütött állapotot vizsgálva, termodinamikai elméletében a rendszer szabad energiáját veszi figyelembe. A kristálymagképződési energiát két tagból teszi össze:

$$E = E_\sigma - E_v \,, \qquad /3/$$

ahol E_σ az energiának az ujonnan kialakult felülettel arányos része és E_v a mag térfogatával arányos rész. Könnyü belátni, hogy E_σ az a munka, melyet a mag képzésénél a felületi feszültséggel szemben kell végezni, E_v pedig az az energia, melyet azáltal nyerünk vissza, hogy a szilárd állapotban a rendszer energiája mélyebb, mint a folyékony halmazállapotban. E két esetben /mag és folyadék/ az entrópia is különböző. Ha a szabad energiát ezekből a fenti megfontolások alapján kiszámitjuk, az 1. ábrán látható görbéket kapjuk. Itt a szabad energiát állandó hőmérsékleten, a kristálymag egy lineáris méretének függvényeként ábrázoltuk.

Minden hőmérsékleten létezik egy kritikus magméret, amelynél a szabad energiának maximuma van. A kritikus méretnél kisebb magok instabilok, mert a magméret csökkenésével csökken a szabad energia, a magok tehát felbomlanak. Azok a kristálymagok viszont, melyek a kritikus méretnél nagyobbak, stabilizálódnak, mert ebben az esetben a szabad energia a magméret növekedésével, vagyis akkor csökken, amidőn a nagy kristálymag növekedni kezd. Minden hőmérséklethez tartozik tehát egy kritikus magméret. Ez a kritikus magméret alacsonyabb hőmérséklet, azaz erősebb tulhütés esetén kisebb. A maximum értékét éppen az illető hőmérsékleten kifejtett magképződési munka adja meg. Volmer megadja a kritikus magméret közelitő értékét: ez kb. 3 - 10 atomtávolságnak felel meg.

Meg kell jegyeznünk, hogy a primér kristálymagképződés nagy mértékben függ az olvadékban lévő szennyezésektől. A szennyező anyagok minden esetben a kristálymag fejlődés kiindulópontjául szolgálnak. Éppen ezért egyes szer-



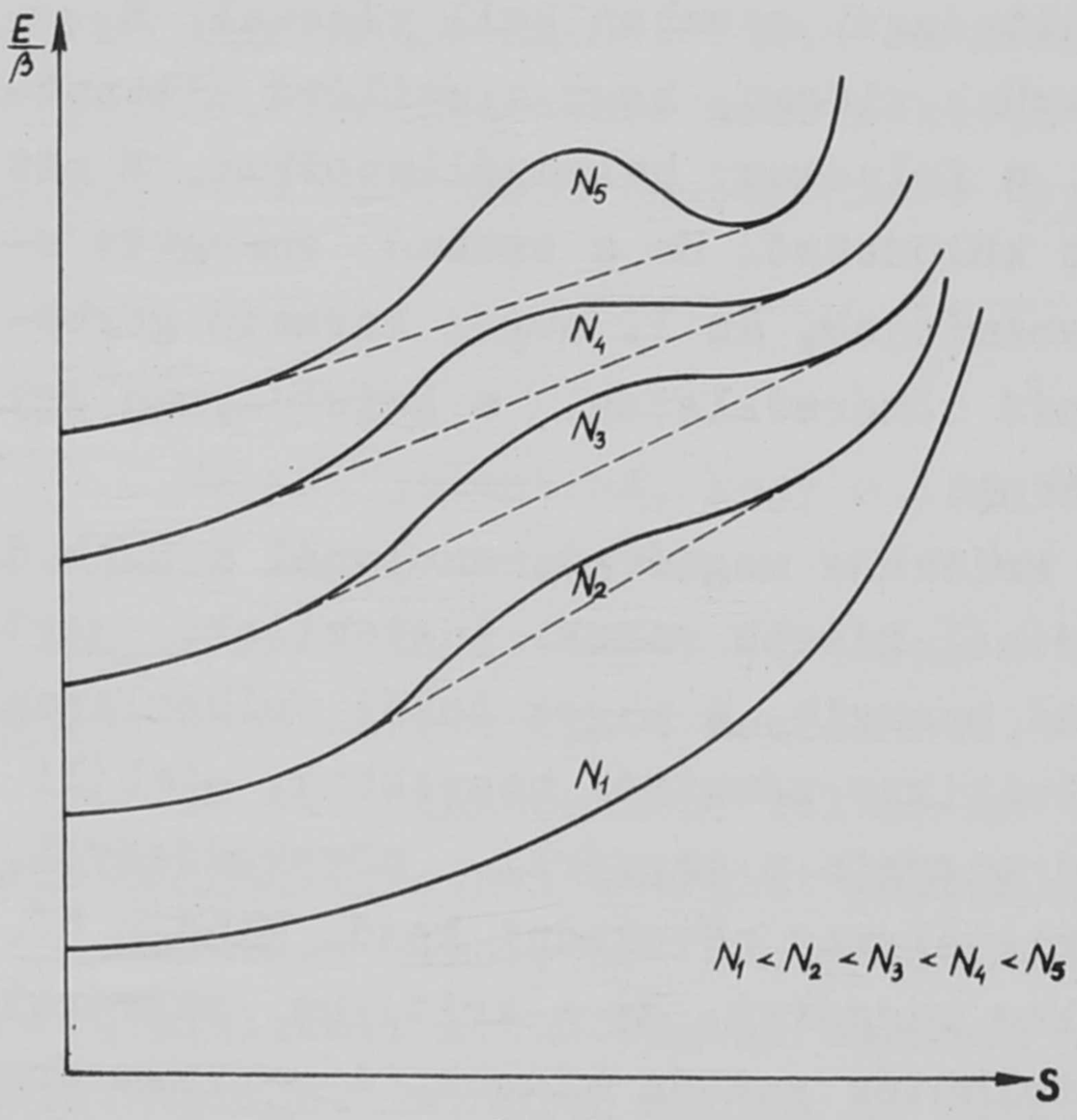
1. ábra

zők csatlakoznak ahhoz a felfogáshoz, hogy tökéletesen oltóanyagmentes olvadékokban kristályképződés egyáltalán nem jöhet létre.

Ha egy stabil kristálymag valamilyen módon már létrejött, a kristály az ismert módon növekszik tovább. Itt egy körülményre kell figyelemmel lennünk. Volmer rámutat arra, hogy kétdimenziós kristálymagok könnyebben képződnek, mint háromdimenziósak. Ez azt jelenti, hogy a kristálynövekedést ugy is elképzelhetjük, hogy a már kifejlődött kristálymag felületén uj felületi mag keletkezik és igy az egész kristály ilyen kis krisztallit-tömböcskékből, kristálymagtömböcskékből épül fel.

Itt a kristálymagképződésnek egy más elméletét fogom bemutatni, mely az olvadás elméletére támaszkodik.

Egyik munkámban, melyben egy olvadáselméletet dolgoztam ki, megállapitottam, hogy a szilárd testben van egy minimális és egy maximális nagyságu szubkrisztallit. Ez azt kell hogy jelentse, hogy minden szilárd test, - az egykristály is - igen kis szubkrisztallitokból épül fel, ezek elrendeződése azonban olyan, hogy közönséges röntgenvizsgálati, vagy hasonló módszerekkel aligha észlelhető. A rendszer energia-entrópia görbéjéből látható, hogy a görbe még egy paramétertől, a szubkrisztallitmérettől is függ.



2. ábra

2-800-nál kevesebb atomot tartalmazó szubkrisztallitok esetében az energia-entrópiagörbe menete egészen sima, a görbület az egész görbe mentén pozitiv /2.ábra/. Ha a szubkrisztallit több atomot tartalmaz, a görbén két inflexiós pont áll elő, melyek annál távolabb esnek egymástól, minél több atomot tartalmaz a szubkrisztallit. E két inflexiós pont teljesen megváltoztatja a végig pozitiv görbületü görbékhez képest a termodinamikai viselkedést. A két inflexiós pont esetében ugyanis a görbe két pontjához közös érintőt huzhatunk,

az előző esetben nem. Ez pedig azt jelenti, - tekintve, hogy $\frac{\partial E}{\partial S} = T$ az abszolut hőmérséklet, - hogy létezik egy olyan hőmérséklet, melynél a rendszernek két egyensulyi állapota lehet, az egyiknél alacsonyabb, a másiknál magasabb entrópiával.Az adott szubkirsztallitméretnél t ehát ezen a hőmérsékleten két egymással egyensulyban lévő fázisról beszélhetünk: az alacsonyabb entrópiával rendelkező fázis a szilárd, a magasabb entrópiával rendelkező a folyékony fázis és a közös érintő az olvadási hőmérsékletet határozza meg.

Minthogy azonban az E-S görbe alakulását mint paraméter a szubkrisztallit nagysága is befolyásolja, minden szubkrisztallitnagyság esetében más-más olvadási hőmérsékletet kapunk.

Egy bizonyos szubkrisztallitméret fölött az E - S görbén a folyékony állapot körül egy lokális minimum is mutatkozik. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, - tekintve, hogy a természetben nem fordul elő olyan eset,hogy magasabb entrópiaérték mellett metastabil minimum lépne fel, - hogy a szubkrisztallit méretének olyannak kell lennie, hogy lokális minimum ne lépjen fel. Ez a szubkrisztallitokban lévő atomok számát felülről ugy korlátozza, hogy a legnagyobb szubkrisztallitok 6-9000 atomból állnak.

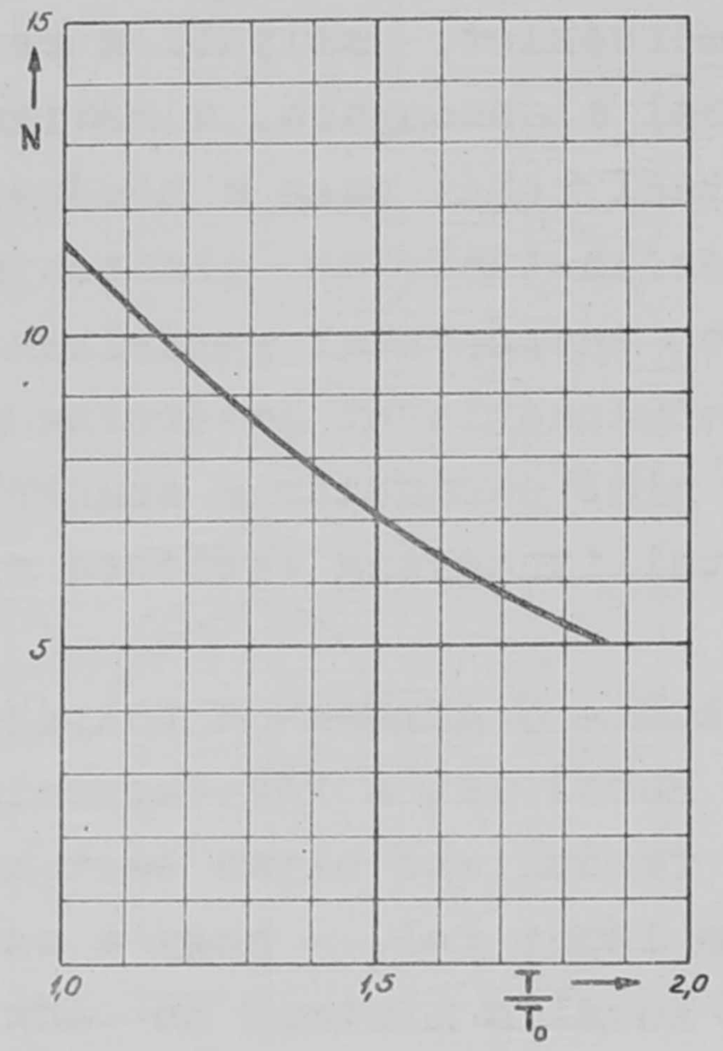
A 2. ábrán látható görbékből a folyékony fázis tulhütésére nézve is levonhatunk néhány következtetést. Az anyag elvben olyan hőmérsékletre hütheto tul, mely a felső inflexiós pontban huzott érintőnek felel meg. A tapasztalat azt mutatja, hogy a fémek igen mélyen tulhüthetők. Feltételezzük tehát, hogy elvileg az abszolut nullapontig tul lehet a fémeket hüteni. Ez azonban azt jelenti, hogy a szubkrisztallitméret tekintetében le kell kötnünk magunkat a fentemlitett legnagyobb érték mellett. A stabil kristályoknak tehát ilyen nagyságu szubkrisztallitokból kell felépülniök és a tapasztalat szerinti olvadási hőmérsékletük az ezen N -hez tartozó érintőnek felel meg.

A 2. ábrából azonban azt látjuk, hogy a közös érintőnek az entrópiatengellyel bezárt hajlásszöge N csökkenésével egyre nagyobb. Ez azt jelenti, hogy a fentemlitett maximális, stabil szubkrisztallitméretnél kisebb szubkrisztallitoknál átmenetileg léteznie kell egy a véglegesen észlelhető olvadáspontnál magasabb olvadási hőmérsékletnek.

A 3. ábrán látjuk az N -értékeknek a közös érintőhöz tartozó hőmérséklettel való változását. /A szubkrisztallitban lévő atomok száma arányos N^3-nel./ Az olvadási hőmérsékleten N~12 és a közös érintő N~5 esetében eltünik.

Kézenfekvő, hogy ezeket a szubkrisztallitokat a kristálymagokkal azonositjuk. A kristályosodást tehát a következőképpen irjuk le.

A kristálymagok, melyeknek keletkezési módját később tárgyaljuk, magas, - de nem tul magas - hőmérsékleten növekedni kezdenek. A kristálymagok körülbelül 5 atomnyi lineáris mérettől tekinthetők létezőknek és ezek a kis magok már az olvadáspontnál magasabb hőmérsékleten létezhetnek. Ha ezeknek a kis kristálymagoknak növekedése meghatározott állandó hőmérsékleten indul meg, hamarosan elérik azt a nagyságot, melyre az jellemző, hogy az ilyen mé-



3. ábra

retü szubkrisztallitok az emlitett állandó hőmérsékleten éppen olvadni kezdenek. Ez azt jelenti, hogy ezen a hőmérsékleten kristálymagok állandóan képződnek ugyan, a keletkezett kristálymagok azonban nem növekedhetnek egy bizonyos méret fölé, hanem miután egy bizonyos nagyságra felnövekedtek, ujra felbomlanak. Alacsonyabb, de még mindig az olvadáspont fölötti hőmérsékleten a keletkezett kristálymagok nagyobbra nőhetnek fel anélkül hogy ujra felbomlanának. A 3. ábrán látható a kristálymag által elérhető maximális méret változása az olvadáspontra redukált hőmérséklet függvényeként.

A kristályosodást tehát a következőképpen képzelhetjük el. Egy meghatározott, az olvadáspont fölötti hőmérsékleten a kristálymagok növekedni kezdenek, de amint egy meghatározott méretet elértek, ismét folyékony fázisba térnek vissza. A keletkezett kristálymagok csak abban az esetben nem bomlanak fel, ha a hőmérséklet időbeli alakulása és a kristálymagnövekedés időbeli lefolyása olyan viszonyban van egymással, hogy a növekedés folyamán a fennálló hőmérséklethez tartozó kristálymagnagyság mindig a 3. ábrán szereplő görbe alatt marad. A növekedés időbeli lefolyása az anyagtranszporttól,vagyis attól függ, hogy az atomok milyen módon jutnak el a létrehozandó kristálymag helyére. Ezt a hőmérséklettel, dinamikus behatással stb. befolyásolhatjuk, de lényegében a transzport módját adott sajátságnak kell tekintenünk. Ha a hütés időbeli lefolyását a növekedés időbeli lefolyásához képest meggyorsitjuk, vagyis a 3. ábrán feltüntetett görbe alatt maradunk, a keletkezett kristálymagok a végleges olvadáspontnak megfelelő nagyságig növekszenek.Egyes esetekben előfordulhat, hogy az ujonnan keletkezett kristálymagok, melyek lineáris mérete körülbelül 5 atomtávolság, egymáshoz olyan közel kerülnek, hogy kb. 12 atomnyira, azaz végleges méretükre való felnövekedésnél a kristálymagok között már kevés lesz a hely s ekkor a kristály felületén pupos növekedés áll elő. Ha a hütés időbeli lefolyását lassitjuk, akkor a 3. ábrán a görbe fölé kerülünk. Ez azt jelenti, hogy ebben az esetben a kristálymag,amint a görbét elértük, megolvad, tehát felbomlik és a magképződés ujból kezdődik.Ennek folytán ilyen lassu hütés esetén az ujonnan keletkezett kristálymagok már ugy oszlanak el,hogy nem rakodnak olyan sürün egymás mellé, mint az előbbi esetben, s igy a végleg kialakult kristálynál a gyors hütés esetében fellépő pupos növekedéshez viszonyitva sima kristályfelületet kapunk. A hőmérséklet időbeli változásánál itt természetesen mindig a kristály kérdéses részének közvetlen környezetében fennálló mikrohőmérséklet időbeli változását kell értenünk.

Az itt tárgyalt elmélet szerint a kristálymag-képződés még az olvadási hőmérséklet fölött indul meg, mig Becker és Volmer elméletei szerint mindig

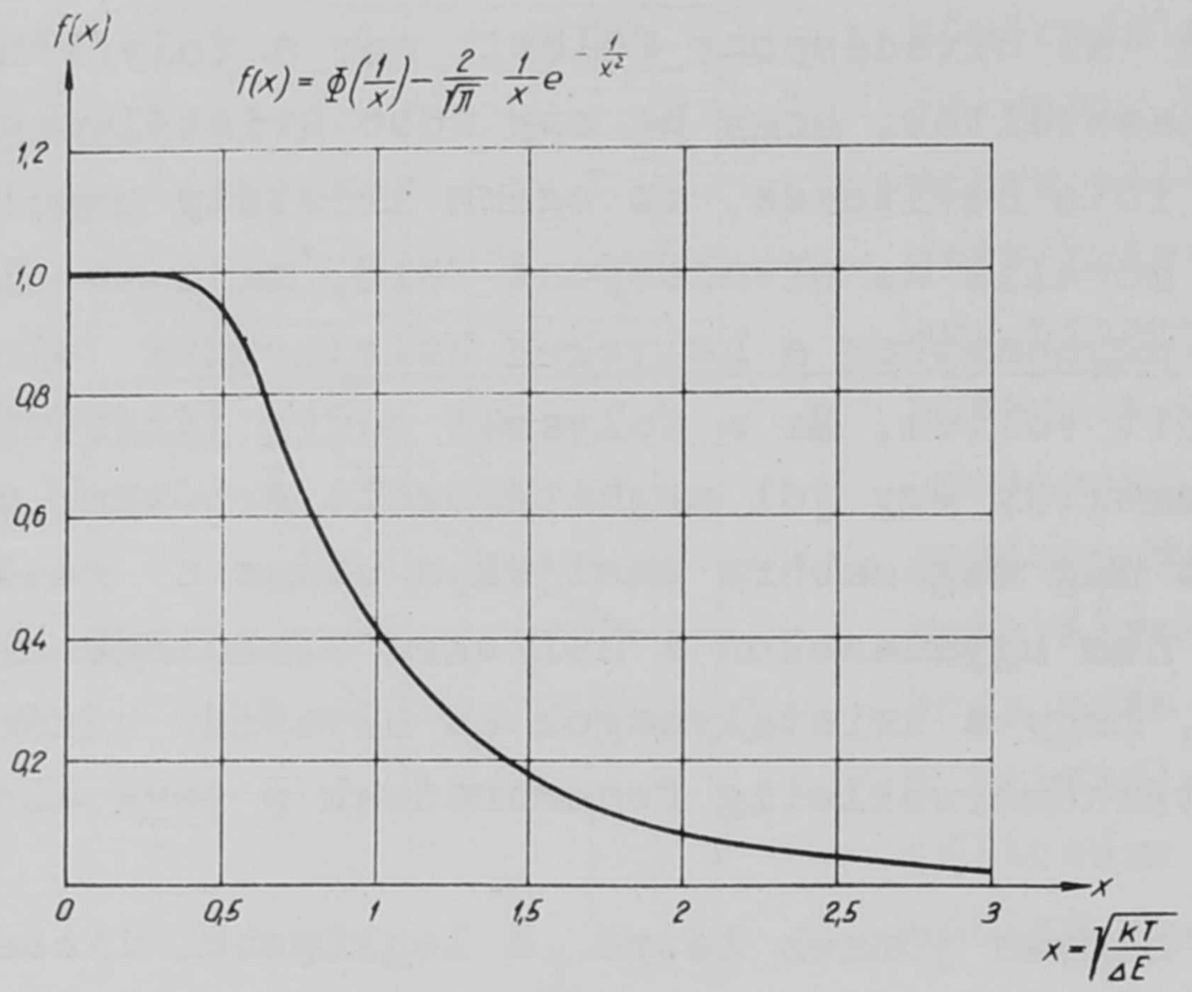
az olvadási hőmérséklet alatt kezdődik. Egyes kisérletek azonban egyértelműen azt mutatják, hogy kristálymagok az olvadáspont fölött, már a folyékony fázisban is léteznek.Ugyanis azt tapasztalták, hogy ha egy több kristálymagból felépült kristályt olvadáspont fölé hevitenek, az egész kristály megolvad.Ha a hőmérsékletet kissé tovább növelik az olvadáspont fölé, majd az olvadáspont alá hütik a rendszert, ugyanazokon a helyeken keletkeznek ujra kristálymagok, ahol megolvasztás előtt voltak. Ez a folyamat addig játszódik le igy, amig a hőmérsékletet nem emeltük egy jól meghatározott értékkel az olvadáspont fölé. Ha a hőmérsékletet még magasabbra emeljük,s utána a rendszert lehütjük, a kristálymagok már nem ugyanazokon a helyeken alakulnak ki, mint előbb. Ez világosan arra mutat, hogy a kristálymagok az olvadási hőmérséklet fölött még egy bizonyos határhőmérsékletig fennmaradnak s csak azon tul bomlanak fel.

Tisztázandó még az a kérdés, hogyan jönnek létre a legkisebb, lineáris méretben körülbelül 5 atomból álló kristálymagok. A 2. ábrán megfigyelhetjük, hogy az ennél kisebb kristálymagokhoz tartozó energia-entrópiagörbének nincs kettős érintője, a folyékony és szilárd fázis tehát már nem különböztethető meg élesen. Próbáljuk meg egyszerü statisztikus meggondolások alapján kiszámitani azoknak a legkisebb kristálymagoknak az előfordulási valószinüségét, amelyek már szilárd fázisnak tekinthetők, tehát amelyek körülbelül $5^3 = 125$ atomból állnak.

Vizsgáljuk az olvadéknak egy koordinátarendszerünk kezdőpontjában lévő atomját. Olvadékban az atomok nem mozognak oly könnyen, mint gázban, mert a szabad uthossz sokkal kisebb, mint gázban, ütközésük valószinüsége jóval nagyobb, mint ott. Tételezzük azonban mégis fel, hogy az olvadék egy atomja ütközés nélkül meg tud tenni egy bizonyos utat. Ezt a folyékony állapotbeli szabad uthosszat jelöljük l_o -lal; ez a távolság nem nagyobb a két atom kristályállapotban fennálló r_o átlagos távolságának 1 - 3-szorosánál.Számitsuk ki először annak valószinüségét, hogy egy az l_o sugaru gömbön belül elhelyezkedő atom a koordinátarendszer origójában lévő atomot ugy találja el, hogy a két atom egymáshoz kötődve együtt marad. Más szóval annak valószinüségét kell kiszámitanunk, hogy e két atom olyan közel jut egymáshoz, hogy a távolság köztük kisebb lesz, mint r_o s ugyanakkor relativ sebességük $\sqrt{\frac{2\Delta E}{m}}$ -nél kisebb. Itt ΔE egy-egy atom kötési energiája a kristályban, m pedig egy atom tömege.

Ha figyelmen kivül hagyjuk az anizotrópiát, bár ennek fellépte a szomszédos atomok miatt elkerülhetetlen, a kérdéses atom sebességeloszlását izotropnak tekinthetjük és a kinetikus energiánál Boltzmann-eloszlást tételezhetünk fel. Annak valószinüsége, hogy a relativ sebesség $\sqrt{\frac{2\Delta E}{m}}$ -nél kisebb, a Boltzmann tényező kiintegrálásából könnyen $f\left(\sqrt{\frac{kT}{\Delta E}}\right)$ -nek adódik, ahol

$$f(x) = \Phi\left(\frac{1}{x}\right) - \frac{2}{x\sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{x^2}} \qquad /4/$$



4. ábra

és $\Phi(x)$ a valószinüségi integrál. Az f/x/ függvényt a 4. ábra szemlélteti. Ha még ehhez az $\frac{r_o^2}{4l_o^2}$ tényezőt is hozzátesszük, megkapjuk annak w valószinüségét, hogy a kérdéses atom az r_o sugaru céltárgyat l_o távolságból ugy találja el, hogy sebessége a továbbfutáshoz már nem elegendő. Ez:

$$w = \frac{r_o^2}{4 l_o^2} f\left(\sqrt{\frac{kT}{\Delta E}}\right). \qquad /5/$$

Ha a koordinátarendszer zéruspontjában az atomokból már egy $n\,r_o$ sugaru gömbalaku halmaz rakódott fel, a befogható atomok egy olyan gömbből lépnek ki, melynek sugara $n\,r_o + l_o$. Az /5/ egyenletben tehát az $\frac{r_o^2}{4\,l_o^2}$ tényező helyére $\frac{n^2 r_o^2}{4(nr_o + l_o)^2}$ kerül. Annak valószinüsége, hogy egy ilyen, N_o atomból álló lineáris méretü, kristálymag /melyben az összes atomok száma N_o^3/ felépül:

$$W = \frac{\left[f\left(\sqrt{\frac{kT}{\Delta E}}\right)\right]^{N_o^3}}{(2e)^{2N_o}\; e^{\frac{2l_o}{r_o}}} \; . \qquad /6/$$

Az egy köbcentiméterre eső kristálymagok száma

$$N_K = \frac{N}{N_o^3} W \qquad /7/$$

lesz, ahol N az egy köbcentiméterben lévő összes atomok száma. $N_o = 5$ és $l_o = 2r_o$ behelyettesitésével N_k-ra az alábbi értékeket kapjuk:

$$N_K = 6{,}5 \cdot 10^{-12} N \left[f\left(\sqrt{\frac{kT}{\Delta E}}\right)\right]^{125} . \qquad /8/$$

Ha a fémekre vonatkozó Trouton-féle szabályt alkalmazzuk, mely szerint

$$\Delta E_{(kgkal/mol)} = 0{,}0235\; T_\sigma \; , \qquad /9/$$

akkor felirhatjuk:

$$\frac{kT}{\Delta E} = 0{,}085\; \frac{T}{T_\sigma} \; , \qquad /10/$$

vagyis az egy köbcentiméternyi térfogatban kifejlődésnek induló kristálymagok számának az olvadáspontra redukált hőmérséklettől való függése:

$$N_K = 6{,}5 \cdot 10^{-12} N \left[f\left(0{,}29 \sqrt{\frac{T}{T_o}}\right) \right]^{125} . \qquad /11/$$

Ha a hőmérséklet $T = 1{,}1\ T_o$, még $N_K = 1{,}85 \cdot 10^{-12} N$, tehát, ha N értéke körülbelül 10^{23} atom/cm^3, az olvadáspontot 10%-kal meghaladó hőmérsékleten még $N_K = 1{,}85 \cdot 10^{11}$ lesz az egy köbcentiméternyi térfogatban lévő kristálymagok száma. Ebből csak jóval kevesebb kristálymag fog észlelhető nagyságu méretre felnövekedni, nagy részük felbomlik. Bár az itt közölt adatok csak durva becslésen alapulnak, mégis látható belőlük, hogy a kristálymagképződés már az olvadáspont felett megkezdődhet s ennek magyarázatát az ingadozási jelenségektől függetlenül adtuk meg. A másik fontos eredmény, mely fentiekből kiviláglik az, hogy létezhet egy átmeneti réteg, amelyben kristálymagok szakadatlanul képződnek és felbomlanak és hogy ennek az átmeneti rétegnek a tulajdonságait a hőmérséklet szabályozásával erősen tudjuk befolyásolni.

Rá kell még mutatnunk arra, hogy valamennyi elmélet, melyet vizsgáltunk, csupán a statikus és nem a dinamikus viszonyokat veszi figyelembe. Ez egyértelmü annak feltételezésével, hogy a tárgyalt összefüggések csak egyensulyi állapotban, tehát elegendő hosszu idő után érvényesek. Bár ez az állapot gyakran megvalósitható, a következő és gyakorlati szempontból igen fontos lépés mégis az lesz, hogy kidolgozzuk a kristálymagképződés valódi, tehát dinamikus elméletét.

I r o d a l o m

[1] Becker R., Ann. d. Phys. 32, 128. /1938/

[2] Volmer M., Kinetik der Phasenbildung, Steinkopf, Dresden, /1939/, 180, 212.

FINOMKRISTÁLYOS SZENEK KRISTÁLYSZERKEZETI RENDEZETLENSÉGÉNEK KIMUTATHATÓSÁGÁRÓL*

Irta: Szabó Pál

Szilárdtestfizikai Laboratórium

Összefoglalás

Finomkristályos szenek által szórt intenzitást tárgyaljuk. Kimutatjuk, hogy az irodalomban használt intenzitás-képletek nem veszik helyesen figyelembe a feltételezett rendezetlenséget, és tárgyaljuk azt a hibát, amelyet ez a krisztallit-méretek szokásos módon /a Debye-Scherrer gyürük szélességéből/ való meghatározásában okoz. Kimutatjuk, hogy a diffuz szórt intenzitásnak egy irodalmi esetben [7] a Warren-féle tárgyaláson alapuló értelmezése az ottani speciális rendezetlenségi feltevés felhasználása nélkül is indokoltnak mondható. Tárgyalásunk elvben lehetővé teszi a rendezetlenségnek a szórt intenzitásból való meghatározását. Vázoljuk, hogy ehhez milyen neutron-diffrakciós mérésekre van szükség. A módszer konkrét alkalmazását egyelőre matematikai nehézségek gátolják.

I.

Ennek az előadásnak alapját képező munkám időközben megjelent az Acta Physics Hungarica-ban [1]. Az ebben foglalt levezetéseket itt nem fogjuk megismételni, hanem csupán vázoljuk az ottani meggondolásokat és eredményeket. Bizonyos pontok behatóbb tárgyalása alapján további következtetéseket fogunk levonni. Az idézett munkán tulmenően fogjuk diszkutálni, hogy mi a jelentősége, valamint a nehézsége annak, hogy megfontolásaink finomkristályos szenek neutron-szórásának kiértékelésére alkalmazást nyerjenek.

II.

Ezeknek a szeneknek a röntgenszórása jellegzetes módon eltér a jól kristályosodott grafitokétól. Az eltérés azonnal szembeszökő vonása az, hogy ezek Debye-Scherrer képeiben széles gyürüket találunk, de csak azokon a helyeken /azoknál a szórási szögeknél/, ahol a jól kristályosodott grafitok $(hk0)^+$ és $(00l)$ indexü reflexióit várhatnánk, továbbá ezeknek a gyürüknek a maximum-helyei kevéssé /de biztosan mérhetően/ eltérnek a megfelelő grafit-reflexiós szögektől./Az indexelés ortohexagonális elemi cellára vonatkozik./

+ A továbbiakból érthetően ezeket a reflexiókat a (hk) index-párral szokták jellemezni.

* 1959. szeptember hóban a szilárdtestfizikai kollokviumon elhangzott előadás

Arnfelt nyomán [2] a szórási képnek ezeket a sajátságait röviden a következőképpen magyarázzák. A grafit-krisztallitok nagyságának csökkenésével egyre növekvő rendezetlenség lép fel bennük. Ez abban áll, hogy a konvencionális c-tengelyre merőleges rácssikok sikjuk irányitottságát megtartva egyre nagyobb mértékben eltolódnak és elfordulnak a grafit-rácsban meghatározott helyzetükhöz képest. Az atomok konfigurációját a szóbanforgó sikokban ez a rendezetlenség nem befolyásolja, azt tehát az ismert /és neutron-diffrakcióval meglehetősen jól igazolt [3] /Bernal-konfigurációnak tekinthetjük. A rendezetlenséggel együtt rácsállandó-változás is fellép.

Már az ilyen szenekre vonatkozó 1941 előtt megjelent munkákban is [4] gyakran találkozunk a Debye-Scherrer gyürük szélességéből való krisztallitméret meghatározásokkal. Ezeket a meghatározásokat a rendezetlenség-mentes krisztallitokra vonatkozó számitások szerint végezték. Ez az eljárás természetesen igazolásra szorult.

1941-ben Warren közölt számitásokat [5], melyek alapján ugy tünt, hogy az eljárás bizonyos módositással helyes. Azóta finomkristályos szenek krisztallit-méreteit Warren számitásai alapján határozzák meg [6].

Warren számitásai abból indulnak ki, hogy a (hk) tipusu reflexiók esetében a

$$\frac{\sin^2 \pi N_1 A_1}{\sin^2 \pi A_1} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_2 A_2}{\sin^2 \pi A_2} \qquad (*)$$

interferenciafüggvényből, a (00l) tipusu reflexiók esetében pedig a

$$\frac{\sin^2 \pi N_1 A_1}{\sin^2 \pi A_1} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_2 A_2}{\sin^2 \pi A_2} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_3 A_3}{\sin^2 \pi A_3} \qquad (* *)$$

interferenciafüggvényből kell számitani a Debye-Scherrer intenzitást /a krisztallitok összes lehetséges térbeli orientációinak megfelelő integrálással/. Itt N_1, N_2, N_3 a krisztallitok átlagos lineáris mérete a három krisztallográfiai tengely irányában, az elemi cella megfelelő élének hosszuságához viszonyitva; A_1, A_2, A_3 pedig az Ewald-féle reciprok rács terében a megfelelő koordináták.

III.

Idézett munkánkban [1] foglalt megfontolások és számitások /amelyekre tehát most nem térünk ki/ azt mutatják, hogy ezek az interferencia-függvények nem felelnek meg az ismertetett fajtáju és Warren által is feltételezett szerkezeti rendezetlenségnek. Az (*) interferenciafüggvény csak akkor érvényes, ha a rácsállandóhoz képest igen nagy rendezetlen eltolódások fordulnak elő, a (* *) interferenciafüggvény pedig csak akkor, ha nincs rendezetlenség. Ha nincs rendezetlenség, akkor az összes reflexiókra (* *) érvényes. Igen nagymértékü rendezetlen eltolódások esetén pedig (*) érvényes a reciprok rács terének összes olyan pontjaira, amelyek kivül esnek egy bizonyos, a reciprok térbeli A_3 koordináta-tengelyt körülvevő hengeren. Egy

utóbbival koaxiális,de kisebb sugaru hengeres tartományon belül ebben az esetben is a (* *) interferenciafüggvény érvényes. A két hengerfelület közötti átmeneti zónában az interferenciafüggvénynek mind (*)-tól, mind (* *)-tól különböznie kell. E két henger sugarának nagysága a rendezetlen eltolódások nagyságától függ. Minél nagyobbak az eltolódások, annál kisebbek a hengerek sugarai. Az átmeneti zónában az interferenciafüggvény alakja ugyancsak a rendezetlenségtől függ. Láthatjuk tehát, hogy az (*) és a (* *) interferenciafüggvény egyidejü használata /az egyiknek a reflexiók egyik tipusára, a másiknak a reflexiók másik tipusára/ a rendezetlenség semmilyen esetében sem lehet teljesen helyes.

Az elmondottakból az is következik, hogy igen nagy rendezetlen eltolódások esetén a szórt intenzitás számitására egyedül az (*) interferenciafüggvényt kell használnunk. Másszóval ilyenkor a szórt intenzitáseloszlásnak gyakorlatilag meg kell egyeznie a megfelelő sikrács-halmazról várható szórt intenzitás-eloszlással, tehát a (00 *l*) tipusu reflexiók sem léphetnek fel. Ezzel összefüggésben a (00 *l*) reflexiók egyes esetekben tapasztalt erős kiszélesedésének olyan értelmezését ([4],[6],[7]), amely a (* *) interferenciafüggvényt veszi alapul, és a kiszélesedést kizárólag a krisztallitok c-tengely menti méretének kicsiségére vezeti vissza, nem tekinthetjük kötelezőnek. A c-tengely menti N_3 méret szokásos, a Warren-féle tárgyaláson alapuló meghatározását ([4],[6],[7]) tehát kvantitativ szempontból kétes értékünek kell mondanunk.

Idézett munkánkban megmutattuk azt is, milyen módon kell a rendezetlenség fajtájára és nagyságára vonatkozó feltevéseket az interferenciafüggvényben figyelembevenni. Módszerünkre példaként megadtuk az interferencia - függvényt egy bizonyos rendezetlenségi feltevés esetére.

Kimutattuk,hogy -Warren állitásával ellentétben- a rendezetlen elfordulási lehetőség figyelembevétele más interferenciafüggvényre vezet, mint csupán a rendezetlen eltolódások.

Kimutattuk, hogy -a Warren-féle tárgyalástól eltérően- a mondott rendezetlenségek miatt nem a grafit kristályszerkezeti faktorát, hanem a c-tengelyre merőleges rácssikok szerkezeti faktorát kell alkalmaznunk.

IV.

Megvizsgáltuk, milyen hibákat okoznak a Warren-féle tárgyalás mondott hiányosságai a (hk) tipusu reflexiók szélességében és igy az ezekből számitott (N_1,N_2) krisztallitméretekben. Az előbb mondottak alapján érthető, hogy ehhez a rendezetlenség két ellentétes határesetére vonatkozó (*), ill. (* *) interferenciafüggvényekből számitható reflexió-szélességeket kellett összehasonlitanunk. Utóbbit Laue [8] , előbbit Warren [5] adta meg bizonyos Laue-re visszavezethető közelitésben. A Laue-féle formula az un. integrális, a Warren-féle formula pedig az un. félérték-szélességre vonatkozik. Hogy a kettőt összenasonlithassuk, a Laue-féle formulát átalakitottuk ugy, hogy az is a

félérték-szélességre vonatkozzék.Az igy elvégzett összehasonlitás azt mutatta, hógy az (*) interferenciafüggvény kb. 2-szer nagyobb szélességre vezet, mint a (* *) interferenciafüggvény. Ez azt jelenti, hogy az eltolódási rendezetlenség esetében a Warren-féle számitás alkalmazása a c-tengelyre merőleges méret (N_1,N_2) meghatározásában egy kb. 1/2 és 1 közötti faktorral korrigálható hibát okoz. Igaz ugyan,hogy -amint mondtuk- az elfordulási rendezetlenség figyelembevétele módositja az interferenciafüggvényt, de valószinünek látszik, hogy a vonalszélességre vonatkozólag most megállapitott hiba-tartományt nem befolyásolja lényegesen.

A vonalszélességnek ezek a hibái általában nagyobbak, mint amelyeket az intenzitásmérési pontatlanság okoz. Még igen széles, minden irányban csak néhány rácsállandónyira kiterjedő krisztallitoktól származó reflexiók esetében is általában 10%-nál pontosabban lehet megadni a vonalszélességet[7]. Mégis mondhatjuk, hogy ezek a hibák nem tul nagyok. A Warren-féle számitást tehát jogosultnak jelenthetjük ki a (hk) tipusu reflexiók szélességének tárgyalása, illetve a velük összefüggő N_1, N_2 krisztallitméretek meghatározása szempontjából. Igaz ugyan, hogy ezzel ezekben a krisztallit-méretekben a mérési hibákon általában tulmenő módszeres hibát kapunk, de megvan az a nagy előnyünk, hogy nem kell foglalkoznunk a rendezetlenség pontosabb figyelembevételéből adódó nagy matematikai nehézségek leküzdésével.

V.

A Warren-féle számitás bizonyos diffuz szórást is mutat. Ez az (*) interferenciafüggvény sajátságainak a következménye. Ismeretes dolog az,hogy kristályszerkezeti rendezetlenségek általában koherens diffuz szórásra vezetnek.A Warren-féle számitás alapján azonban mégsem lehet a diffuz szórásból a rendezetlenség fajtájára és nagyságára következtetést levonni.Egyrészt azért nem, mert - amint mondtuk,- a Warren-féle számitásban felvett(*) és (* *) interferenciafüggvények nem veszik helyesen figyelembe ezeket, nem tartalmaznak a rendezetlenség fajtáját és nagyságát kifejező paramétereket. Másrészt azért sem, mert Warren a Debye-Scherrer intenzitáseloszlás számitására olyan közelitést használt, amelynek jellemző sajátsága az, hogy diffuz szórás esetében általában nem engedhető meg. Ez a közelités általában csak akkor használható,ha a koherens szórás diffuz részének intenzitása/legalábbis gyakorlatilag/ 0, ahogy az a rendezetlenségmentes krisztallitok esetében fennáll. Igy a diffuz szórás számitására a Warren-féle tárgyalás általában nem alkalmas.

A III. pontban emlitettük, hogy nagymértékü rendezetlen eltolódások esetében a szórt intenzitás számitására gyakorlatilag egyedül az (*) interferenciafüggvényt kell használnunk. Ebben a speciális esetben tehát az ebből kiinduló Warren-féle számitás mégis alkalmas a diffuz szórás intenzitásának a tárgyalására. Ezzel igazoltuk a diffuz szórás [7]-ben található ilyen tárgyalásának közelitő jogosságát annak a [7] -ben alkalmazott további rendezetlenségi feltevésnek a felhasználása nélkül, amely szerint a c-jen-

gelyre merőleges rácssikok párhuzamossága az ott vizsgált szénféleségnél csak nagyon kis mértékben valósult meg.

Az elmondottakból adódik meggondolásaink lehetséges szerepe a tárgyalt szénféleségek koherens diffuz szórásának értelmezésében. Az általunk megadott módszerrel számitott, tehát a rendezetlenségi feltevésnek valóban megfelelő interferenciafüggvényt és a helyes /tehát a sikrács-/ szerkezeti faktort kellene használnunk a Debye-Scherrer intenzitáseloszlás számitására, és a számitást olyan exaktabb módon kellene elvégeznünk, hogy az a szórás diffuz részére is eléggé jó legyen. Az igy számitott és a kisérleti intenzitás-görbék összehasonlitásával következtetni lehetne a rendezetlenségek fajtájára és nagyságára. Amint idézett munkánkban [1] kimutattuk, a reflexió szélességnek és a reflexió helyén az abszolut módon meghatározott koherens diffuz intenzitásnak a viszonya nagyon célszerü jellemzője lehetne a rendezetlenségnek.

Ilyen vizsgálatokra elsősorban neutrondiffrakciós mérések volnának alkalmasak. Ez a következő sajátságok következménye.-A lassu neutronok abszorpciója sokkal kisebb, mint a röntgensugárzásé.- A neutronok szénen való szóródása gyakorlatilag teljesen koherens, ezzel szemben a röntgenszórás esetében a koherens részt csak a jelentős inkoherens szórás számitás utján való levonásával kaphatjuk meg, ami csak meglehetős bizonytalansággal történhet.- Ezekből a tulajdonságokból az is következik, hogy a neutronszórás esetében viszonylag könnyen lehet abszolut intenzitás-méréseket végezni.- A röntgendiffrakció esetében az intenzitás erősen csökken a szórási szög növekedésével, az atomalakfaktor csökkenése következtében. A neutrondiffrakciónál ez a mérési szempontból kellemetlen hatás hiányzik, mert az atomalakfaktor itt nem játszik szerepet. Ez még azért is előnyös, mert a szén atomalakfaktora nem ismeretes eléggé megbizhatóan [3]. Számitási szempontból pedig kellemes, hogy a kristályszerkezeti faktor igy egyszerübb függvény.

Rá kell végül mutatnunk arra, hogy módszerünk konkrét esetekre való alkalmazását sajnos nagy matematikai nehézségek gátolják, amelyek a fellépő integrálok kiszámitásával kapcsolatosak. Az elmondottak alapján ugy tünik, hogy nem érdektelen feladat ezeknek a nehézségeknek a megoldása.

VI.

Befejezésül röviden összefoglaljuk megállapitásainkat.

Rámutattunk a Warren-féle tárgyalás hiányosságaira. Kimutattuk, hogy ezeknek ellenére a Warren-féle összefüggések alkalmazása a (hk) tipusu reflexiók szélességének, ill. az ezekből adódó /tehát a konvencionális c-ten - gelyre merőleges/ krisztallitméreteknek a számitására legtöbbször megengedhető, bár általában a mérési pontatlanság által okozott hibáknál nagyobb hibákra vezet.A c-tengellyel párhuzamos méretnek a Warren-féle tárgyalás alapján való szokásos meghatározását azonban teljesen kétes-értékünek kell tekintenünk.

Nem engedhető meg a Warren-féle számitás alkalmazása a szórás diffuz részére /és Warren nem is használta erre!/, mégpedig két okból: 1. A számitás a rendezetlenségek fajtáját és nagyságát megfelelően figyelembe nem vevő, ezekre jellemző paramétert nem tartalmazó interferenciafüggvényből indul ki, 2. olyan közelitést tartalmaz, amely diffuz szórás esetében általában nem engedhető meg.

Kimutattuk, hogy egy irodalmi esetben [7] a diffuz intenzitásnak a Warren-féle tárgyalásra támaszkodó számitását az ott alkalmazott további rendezetlenségi feltevés felhasználása nélkül is közelitőleg helyesnek mondhatjuk.

Megadtuk a módszert a rendezetlenségeket helyesen figyelembe vevő interferenciafüggvény kiszámitására, és kijelöltük a rendezetlenségek fajtájának és nagyságának meghatározására követendő eljárást. Ennek keresztülvitelét egyelőre matematikai nehézségek gátolják.

I r o d a l o m

[1] Szabó P., Acta Phys. Hung. 9, 285 /1959/

[2] Arnfelt H., Arkiv f. Mat.,Astron.,Fys. 23, B 1, /1932/

[3] Bacon G.E., Acta Cryst. 5, 492 /1952/

[4] Hofmann U., Wilm D., Z.für phys.Chemie B 18, 401 /1932/; Z.für Elektrochemie 42, 504 /1936/; Clark G., Rhodes H., Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 12, 66 /1940/; Biastoch K., Hofmann U., Angew. Chemie 53, 327 /1940/ stb.

[5] Warren B.E., Phys. Rev 59, 693 /1941/

[6] Biscoe J., Warren B.E., J.Appl.Phys. 13, 364/1942/ stb.

[7] Franklin R.E., Acta Cryst. 3, 107 /1950/

[8] v.Laue M., Z.für Krist. 64, 115 /1926/

UJ POTENCIÁLFÜGGVÉNY KÉTATOMOS MOLEKULÁK SZÁMÁRA

Irta: Fogarassy Bálint és Németh Géza
Szilárdtestfizikai Laboratórium

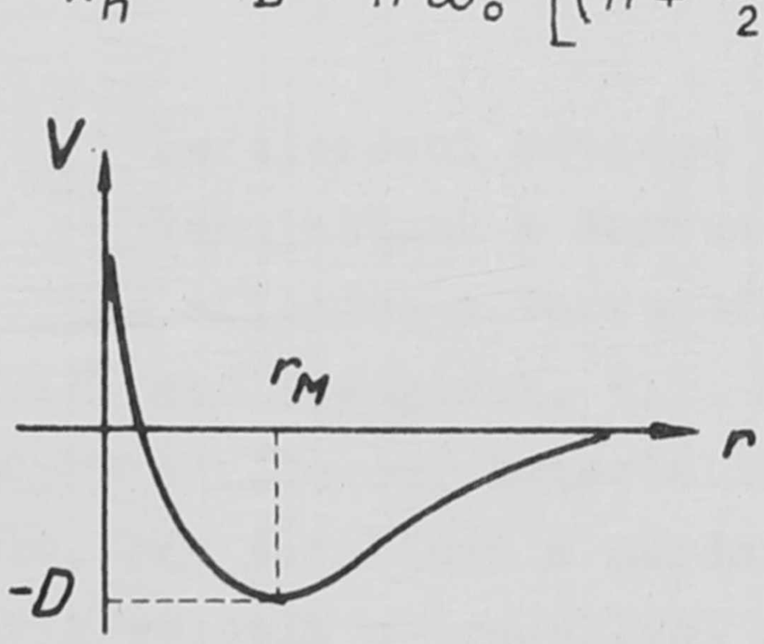
Összefoglalás. - Kétatomos molekulák potenciálfüggvényét célszerü empirikus uton meghatározni. Röviden összefoglaljuk azokat a fizikai meggondolásokból eredő feltételeket, amelyeket egy ilyen empirikus potenciálfüggvénynek ki kell elégiteni, majd ezek alapján diszkutáljuk az eddig használt potenciálfüggvényeket. Rámutatunk, hogy a sokat alkalmazott Morse-függvénnyel kapcsolatban a Schrődinger-egyenlet irodalomban elterjedt megoldása matematikailag nem korrekt. Javasolunk egy uj potenciálfüggvényt, amely a kirótt feltételeket kielégiti és segitségével a Schrődinger-egyenlet exakt módon megoldható. Tárgyalásunkat a vibrációs spektrumra korlátozzuk.

Bevezetés

Kétatomos molekulák potenciálfüggvényének exakt meghatározása komoly matematikai nehézségekbe ütközik. Ezért célszerü fizikai meggondolások alapján néhány feltételt kikötni és empirikus uton olyan potenciálfüggvényt keresni, amely ezeket kielégiti. Röviden feljegyezzük ezeket a feltételeket és az 1. ábrán ábrázoljuk a potenciálfüggvény menetét.

1. $V(r) \longrightarrow 0$, ha $r \longrightarrow \infty$;
2. $V(r) \longrightarrow \infty$, ha $r \longrightarrow 0$;
3. $V'(r_M) = 0$, és $V''(r_M) > 0$, r_M az egyensulyi magtávolság;
4. $V(r_M) = -D$, D a disszociációs energia;
5. $V(r) - t$ a Schrődinger-egyenletbe helyettesitve, az a tapasztalattal megegyező energia sajátértékeket szolgáltasson, azaz ilyen alakut:

$$W_n = -D + \hbar\omega_0 \left[\left(n + \tfrac{1}{2}\right) - x\left(n + \tfrac{1}{2}\right)^2 + K_3\left(n + \tfrac{1}{2}\right)^3 + \dots \right] \qquad /1/$$



Fentiekben $V(r)$ a potenciálfüggvényt, r az atommagok távolságát jelenti. A következőkben a feljegyzett feltételek alapján vázlatosan diszkutáljuk az eddig alkalmazott potenciálfüggvényeket.

A hatványfüggvények

$$V(r) = -D + \alpha(r - r_M)^2 - \beta(r - r_M)^3 \pm \dots \qquad /2/$$

nyilván sem 1. sem 2. feltételnek nem tesznek eleget, így csak r_M kis környezetében alkalmazhatók.

Kratzer a következő függvényt adta meg [1] :

$$V(r) = -D + (2\pi\omega_o)^2 \mu r_M^2 \left[\frac{(r-r_M)^2}{2r^2} + \frac{c_3(r-r_M)^3}{r_M^3} + \frac{c_4(r-r_M)^4}{r_M^4} + \dots \right], \qquad /3/$$

amely az 1. feltételt nem elégiti ki.

Rydberg függvényénél [2] :

$$V(r) = -D\left[1 + b(r - r_M)\right] e^{-b(r-r_M)} \qquad /4/$$

forditott a helyzet, mert a 2. feltétellel nincs összhangban.

Nem célunk a kétatomos molekulák esetére javasolt összes potenciálfüggvényt felsorolni, csupán a legismertebbeket említettük. Igen részletes felsorolást és analizist ad ilyen potenciálfüggvényekkel kapcsolatban V.P. Varshni [3]. Végezetül részletesebben diszkutáljuk a Morse-potenciált, amely a következő alaku [4] :

$$V(r) = D\left[e^{-2a(r-r_M)} - 2\,e^{-a(r-r_M)}\right]. \qquad /5/$$

A függvény nem elégiti ki a 2. feltételt, de ennek ellenére gyakran alkalmazzák a spektroszkópiában, mert kényelmesesn kezelhető és a belőlevont következtetések jól egyeznek a kisérleti eredményekkel. Igy például a Schrődinger-egyenlet megoldása alapján kapott sajátértékek az /1/ formula első három tagját adják. Szeretnénk rámutatni, hogy a Morse-potenciált tartalmazó Schrődinger-egyenlet megoldása mind az eredeti közleményben [4] mind máshol az irodalomban matematikailag nem korrekt. A [4] közlemény /1/ egyenletét idézzük:

$$z\frac{d^2F(z)}{dz^2} + (\alpha - z)\frac{dF(z)}{dz} + \beta F(z) = 0, \qquad /6/$$

ahol α és β állandók, $F(z)$ a hullámfüggvény radiális tényezőjétől egy szorzó faktorral különbözik, a z változó

$$z = 2de^{-a(r-r_M)}. \qquad /7/$$

ahol d ismét egy állandó $F(z)$ olyan megoldását keressük, amely z kérdéses tartományában korlátos. Éppen a kérdéses tartomány okoz problémát, ugyanis Morse a $0 \leqq z \leqq \infty$ tartományt tekinti, holott /7/-ből nyilvánvaló, - mivel $0 \leqq r \leqq \infty$ - hogy csak

$$0 \leqq z \leqq 2de^{ar_M} \qquad /8/$$

lehetséges. Ekkor azonban nem alkalmazható a Sommerfeld-féle polinom módszer,

mert nem indokolt a végtelen sort megszakitani. /6/korlátos megoldása ugyanis közvetlenül felirható [5]:

$$F(z) = C\ ,F_1\ (\alpha\ ,\ \beta,\ z)\ , \qquad /9/$$

ahol $,F_1\ (\alpha\ ,\beta,z)$ a konfluens hipergeometriai függvény, amely minden véges z esetén korlátos és igy nem szükséges az első paraméter helyére negativ egész számot irni ($\alpha = -n$), ami a végtelen sor megszakitását jelentené. Morse tehát a $0 \leqq z \leqq \infty$ intervallumban állitja elő a megoldást és ugyanebben az intervallumban alkotnak ezek a függvények ortonomált rendszert. Ha el is fogadjuk, hogy a sajátfüggvények és az indokolatlanul fellépő sajátértékek a valódi tartományban jó közelitések, - ezt a tapasztalat igazolja és D. Ter Haar matematikailag is kimutatta [6] - a függvényrendszer ortogonalitása csak egy kiterjesztett intervallumban lesz biztositva.

A fenti problémák elkerülése céljából a következő potenciálfüggvényt javasoljuk:

$$V(r) = D\left\{\left[1 - \frac{e^{-\beta(\varrho-1)}}{1-e^{-\beta\varrho}}\right]^2 - 1\right\}\ , \qquad /10/$$

ahol

$$\varrho = \frac{r}{r_o} \qquad /11/$$

és D a disszociációs energia, β egy állandó és r_o kifejezhető az egyensulyi magtávolság és β segitségével a $V'(r_M) = 0$ feltétel alapján:

$$r_o = \frac{\beta\, r_{M.}}{ln\,(1 + e^{\beta})}\ . \qquad /12/$$

Látható, hogy /lo/ az első négy feltételnek eleget tesz és - mint megmutatjuk - a Schrődinger-egyenlet exakt megoldásából a tapasztalattal megegyező energia sajátértékek adódnak, igy potenciálfüggvényünk az összes megkivánt feltételt kielégiti.

A Schrődinger-egyenlet megoldása

Az atommagokra vonatkozó Schrődinger-egyenlet kétatomos rendszer esetén a következő:

$$\left\{\Delta - \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[W - V(r)\right]\right\}\cdot\psi\,(r,\ \vartheta,\ \varphi) = 0 \qquad /13/$$

ahol Δ a Laplace-operátor, μ a redukált tömeg, $\hbar$ a Plank-állandó, W az energia sajátérték, $V(r)$ a /lo/ alatt feljegyzett potenciálfüggvény, ψ az állapotfüggvény, r, ϑ és φ gömbi változók. Szeparálva az állapotfüggvényt a

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = \frac{R(r)}{r}\,\Theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi) \qquad /14/$$

alakban és a szögfüggéstől eltekintve, azaz csak vibrációs spektrumra szoritkozva, az $R(r)$ sajátfüggvényekre a következő differenciálegyenletet nyerjük:

$$\frac{d^2R(\rho)}{d\rho^2} + \alpha^2\left\{W + D - D\left[1 - \frac{e^{-\beta(\rho-1)}}{1-e^{-\beta\rho}}\right]^2\right\}R(\rho) = 0, \qquad /15/$$

ahol

$$\alpha^2 = \frac{2\mu r_o^2}{\hbar^2} \qquad /16/$$

A /15/ egyenlet megoldását keressük a $0 \leqq \rho \leqq \infty$ tartományban és megköveteljük, hogy itt $R(\rho)$ korlátos és négyzetesen integrálható legyen. Transzformáljuk /16/ -t az

$$y = e^{-\beta\rho} \qquad /17/$$

uj változó segitségével:

$$y^2(1-y)^2\frac{d^2R(y)}{dy^2} + y(1-y)^2\frac{dR(y)}{dy} + (a_1 + a_2 y + a_3 y^2)\,R(y) = 0 \qquad /18/$$

ahol

$$a_1 = \frac{\alpha^2}{\beta^2}\,W, \qquad /19/$$

$$a_2 = -2\,\frac{\alpha^2}{\beta^2}\,(W - De^{\beta}), \qquad /20/$$

$$a_3 = \frac{\alpha}{\beta^2}\left[W - De^{\beta}(2 + e^{\beta})\right], \qquad /21/$$

Az uj értelmezési tartomány: $0 \leqq y \leqq 1$. Vezessünk be uj ismeretlen függvényt:

$$R(y) = (1-y)^S\,\mu(y). \qquad /22/$$

Ha az S kitevőt célszerüen a következőképen választjuk:

$$S(S-1) + a_1 + a_2 + a_3 = 0, \text{ azaz}$$

$$S = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - (a_1 + a_2 + a_3)} = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + D\,\frac{\alpha^2}{\beta^2}\,e^{2\beta}}, \qquad /23/$$

akkor /18/ egyenlet a transzformáció után $(1-y)$ -al osztható és a következő egyenletet kapjuk:

$$y^2(1-y)\frac{d^2u}{dy^2} + y\left[1-(1+2s)y\right]\frac{du}{dy} + \left[\, a_1 - (a_3 + s^2)\, y\,\right] u = 0 . \qquad /24/$$

Vegyük észre, hogy s nem függ a meghatározandó W sajátértéktől. További egyszerüsités céljából végezzük el a következő transzformációt:

$$u(y) = y^{\lambda}\, v(y), \qquad /25/$$

ahol λ -t válasszuk ugy, hogy

$$\lambda^2 + a_1 = 0, \qquad \text{azaz} \qquad \lambda = +\sqrt{-a_1} \qquad /26/$$

legyen. A /24/ egyenletet a transzformáció után y -al osztva a következő alakban irható:

$$y(y-1)\frac{d^2v}{dy^2} + \left[(\xi + \eta - 1)y - \zeta\right]\frac{dv}{dy} + \xi\,\eta\, v = 0 , \qquad /27/$$

ahol

$$\xi = s + \sqrt{-a_1} + \sqrt{-a_3}, \qquad /28/$$

$$\eta = s + \sqrt{-a_1} - \sqrt{-a_3}, \qquad /29/$$

$$\zeta = 1 + 2\sqrt{-a_1} . \qquad /30/$$

A /27/ differenciálegyenlet általános megoldása ismert [7] , éspedig:

$$v(y) = C_1\, {}_2F_1(\xi, \eta, \zeta ; y) + C_2\, y^{1-\zeta}\, {}_2F_1(\xi - \zeta + 1, \eta - \zeta + 1, 2 - \zeta ; y), \qquad /31/$$

ahol C_1, C_2 tetszőleges állandók és ${}_2F_1(\dots)$ a Gauss-féle hipergeometriai függvény. $R(y)$ csak akkor lesz korlátos az $y = 0$ helyen, ha $C_2 \equiv 0$. Az $y = 1$ hely már gondosabb megfontolásokat igényel, [8] alapján ugyanis:

$${}_2F_1(\xi, \eta, \zeta ; 1) = \begin{cases} \text{divergens} & \text{ha } (\xi + \eta - \zeta) \geq 1 \\ \dfrac{\Gamma(\zeta)\,\Gamma(\zeta - \xi - \eta)}{\Gamma(\zeta - \xi)\,\Gamma(\zeta - \eta)} & \text{ha } (\xi + \eta - \zeta) < 0. \end{cases} \qquad /32/$$

Esetünkben $\xi + \eta - \zeta = 2s - 1 \gg 1$, mert $s \gg 1$. A divergencia erősségét is meghatározhatjuk, ha alkalmazzuk a következő összefüggést [9] :

$${}_2F_1(\xi, \eta, \zeta ; y) = (1-y)^{\zeta - \xi - \eta}\, {}_2F_1(\zeta - \xi, \zeta - \eta, \zeta ; y), \qquad /33/$$

ahol a jobboldalon álló hipergeometriai függvény /32/ szerint már konvergens az $y = 1$ helyen, hiszen

$$(\zeta - \xi) + (\zeta - \eta) - \zeta = \zeta - \xi - \eta = 1 - 2s \ll 0. \qquad /34/$$

Látható, hogy $R(y)$ az $y \longrightarrow 1$ esetben $(1-y)^{1-s}$ szerint tart a végtelenhez. Ezen ugy lehet segiteni, hogy a végtelen sort véges polinommá alakitjuk, amit elérhetünk azáltal, hogy a hipergeometriai függvény első, vagy második paraméterét negativ egész számmal tesszük egyenlővé. Erre lehetőségünk van, mert a W paraméter még határozatlan, tehát az eljárás éppen a sajátértékeket szolgáltatja. Mindkét esetben azonos eredményt kapunk, válasszuk az első lehetőséget:

$$\xi = s + \sqrt{-a_1} + \sqrt{-a_3} = -n. \qquad /35/$$

Rendezve ezt az összefüggést és négyzetre emelve, valamint /19/ és /21/ figyelembe vételével bevezetve a következő jelölést:

$$l = a_1 - a_3 = \frac{\alpha^2}{\beta^2} De^{\beta}(2 + e^{\beta}), \qquad /36/$$

$\sqrt{-a_1}$ igy irható:

$$l_n = \sqrt{-a_1} = \frac{l - (n+s)^2}{2(n+s)} \qquad /37/$$

Ebből négyzetreemeléssel /19/ alapján a sajátértékek:

$$W_n = -\frac{\beta^2}{4\alpha^2}\left(n + s - \frac{l}{n+s}\right)^2. \qquad /38/$$

Később megmutatjuk, hogy /38/ az /1/ alatt feljegyzett empirikus energia sajátértékeket szolgáltatja. Vegyük észre, hogy n nem vehet fel tetszés szerinti nagy értéket, hiszen /26/ alatt feltételeztük, hogy $\sqrt{-a_1}$ pozitiv, igy /37/ alapján $l_n \geqq 0$ -ból következik, hogy n maximális értéke

$$N = \left[\sqrt{l} - s\right] \qquad /39/$$

ahol $[A]$ most A egész részét jelenti. Feljegyezzük végül a sajátfüggvényeket a legutóbb bevezetett jelöléseket használva és C_1 helyett $1/\sqrt{N_n}$ -t irva:

$$R_n(\varrho) = \frac{1}{\sqrt{N_n}}\left(1 - e^{-\beta\varrho}\right)^s e^{-l_n\beta\varrho}\, {}_2F_1\left(-n, 2l_n + 2s + n, 2l_n + 1; e^{-\beta\varrho}\right) \qquad /40/$$

Könnyen belátható, hogy /40/ kielégiti az állapotfüggvénytől megkövetett ortonormáltságból adódó

$$\int_0^{\infty} R_n(r)\, R_n'(r)\, dr = r_0 \int_0^{\infty} R_n(\varrho)\, R_n'(\varrho)\, d\varrho = \delta_{nn'} \qquad /41/$$

feltételt és $n = n'$ esetén /41/ alapján az N_n norma meghatározható. A számitást a függelékben végeztük el és a következő eredményt kaptuk:

$$N_n = \frac{r_o}{\beta} \quad \frac{n+s}{l_n+n+s} \quad \frac{n!\,\Gamma(2l_n)\,\Gamma(2l_n+1)\,\Gamma(2s+n)}{\Gamma(2l_n+2s+n)\,\Gamma(2l_n+n+1)} \qquad /42/$$

Meg kell még mutatnunk, hogy a sajátértékek az /1/ alatt feljegyzett formában irhatók fel. Alakitsuk át /38/-t a következők alapján:

$$s = \frac{1}{2} + s', \text{ ahol } \quad s' = \sqrt{\frac{1}{4} + D\,\frac{\alpha^2}{\beta^2}\,e^{2\beta}} \approx \sqrt{D}\,\frac{\alpha}{\beta}\,e^{\beta}\,; \qquad /43/$$

$$W_n = -\,\frac{\beta^2}{4\alpha^2}\left\{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)+s'\right]^2 - 2l + \frac{l^2}{\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)+s'\right]^2}\right\}. \qquad /44/$$

Felhasználtuk /23/-t és azt, hogy $s \sim s' > 100$ a valóságban előforduló esetekben. Továbbá /39/ és /36/ alapján:

$$\frac{n-\frac{1}{2}}{s'} \leqq \frac{N+\frac{1}{2}}{s'} \leqq \frac{\sqrt{l}-s'}{s'} = \sqrt{1+2e^{-\beta}} - 1 < 1, \qquad /45/$$

tehát /44/ harmadik tagját e hányados szerint sorbafejtve és rendezve

$$W_n = -\,\frac{\beta^2}{4\alpha^2}\left\{\left(s'-\frac{l}{s'}\right)^2 + 2\,\frac{s'^4-l^2}{s'^3}\left[\left(n+\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2}\,\frac{3l^2+s'^4}{s'(l^2-s'^4}\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{2l^2}{s'^2(l^2-s'^4)}\left(n+\frac{1}{2}\right)^3 + \ldots\right]\right\} \qquad /46/$$

Végül figyelembe véve, hogy /36/ és /43/ szerint

$$\frac{l}{s'^2} = 1 + 2e^{-\beta} \qquad /47/$$

és bevezetve a következő jelöléseket:

$$\hbar\omega_o = \frac{2\beta}{\alpha}\sqrt{D}\,\frac{e^{\beta}+1}{e^{\beta}}\,, \qquad /48/$$

$$x = \hbar\omega_o\,\frac{1}{4D}\,\frac{e^{2\beta}+3e^{\beta}+3}{(e^{\beta}+1)^2}\,, \qquad /49/$$

$$K_3 = \frac{1}{2}\left(\frac{\hbar\omega_o}{2D}\right)^2\frac{(e^{\beta}+2)^2}{(e^{\beta}+1)^3}\,, \qquad /50/$$

az energia sajátértékek a következő formában irhatók:

$$W_n = -D + \hbar\omega_o\left[\left(n+\frac{1}{2}\right) - x\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 + K_3\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 \mp \ldots\right], \qquad /51/$$

amely pontosan megegyezik az empirikus formulával.

Következtetések

A /40/ alatt felirt sajátfüggvények és az /51/ alatt megadott sajátértékek lényegében a probléma megoldását szolgáltatják. Az általunk javasolt potenciálfüggvény az összes kirótt fizikai feltételeket kielégiti, azonban

azt, hogy a kétatomos molekulák potenciálját valóban helyesen irja-e le, csak a kisérlettel történő összehasonlitás döntheti el. Az összehasonlításhoz szükséges nagyszámu numerikus munka elvégzését nem tekintjük feladatunknak, csupán az ellenőrzés két lehetőségére mutatunk rá:

1. D és ω_o helyébe spektroszkópiai mérések eredményét helyettesitsük és határozzuk meg /48/ alapján e^{β} t. Figyelembe véve /16/ és /12/ egyenlőségeket, a következőt kapjuk:

$$f(e^{\beta}) = \frac{(e^{\beta}+1)\ln(e^{\beta}+1)}{e^{\beta}} = \sqrt{\frac{\mathcal{J}\omega_o^2}{2D}} \qquad /52/$$

ahol $\mathcal{J} = \mu r_M^2$ a kétatomos molekula tehetetlenségi nyomatéka a sulyponton keresztül haladó és az atomokat összekötő egyenesre merőleges tengelyre vonatkozólag. $\mathcal{J}$ értéke méréssel szintén meghatározható, igy /52/ jobboldala ismert, tehát az $f(z)$ függvényt tabellázva, vagy grafikusan ábrázolva e^{β} kiszámitható. Az igy meghatározott e^{β}, valamint a mért D és ω_o segitségével /49/ és /50/ alapján számolhatjuk x és K_3 értékét, amelyeket összehasonlithatunk a kisérleti eredményekkel. Előre látjuk, hogy lesz eltérés, mert például K_3 esetünkben határozottan pozitiv, mig a tapasztalat pozitiv és negativ értékeket egyaránt szolgáltat. Ezen esetleg egy megfelelő perturbáló tag figyelembe vételével lehetne segiteni.

2. Más lehetőség az ellenőrzésre, ha a mérési eredményekből meghatározott β és r_M értékek segitségével a /10/ alatt adott potenciálfüggvényt grafikusan ábrázoljuk és összehasonlitjuk a Klein-Rydberg módszerrel nyerhető potenciálfüggvénnyel. Klein [10] és Rydberg [11] ugyanis olyan eljárást adott, amelynek segitségével pusztán a spektroszkópiai mérések alapján a "valódi" potenciálfüggvényt pontról - pontra meg lehet szerkeszteni.

Befejezésül rámutatunk arra, hogy a sajátérték kifejezésében szereplő paraméterek elég nagy β esetén a Morse által adott [4] paraméterekbe mennek át, ugyanis /48/, /49/ és /50/ összefüggésekből leolvashatjuk, hogy

$$\hbar\omega_o \longrightarrow \frac{2\beta\sqrt{D}}{\alpha}, \quad x \longrightarrow \frac{\hbar\omega_o}{4D} \qquad \text{és} \qquad K_3 \longrightarrow 0$$

ha $\beta \longrightarrow \infty$.

Szeretnénk köszönetet mondani Dr.Hoffmann Tibornak és Dr.Nagy Elemérnek, akik a problémára felhivták figyelmünket és munkánk során velünk értékes megbeszéléseket folytattak; továbbá Dr.Mátrai Tibornak, aki tanácsaival támogatott.

I r o d a l o m

[1] Kratzer A., Zs.f.Phys. 3, 289 /1920/
[2] Rydberg R., Zs.f.Phys. 73, 376 /1931/
[3] Varshni Y.P. Rev.Mod.Phys. 29, 664 /1957/
[4] Morse P.M., Phys. Rev. 34, 57 /1929/
[5] Kamke E.: Differentialgleichungen, Lösungsmethoden und Lösungen. 427. old. Chelsea Publishing Co., New York, 1948.
[6] Ter Haar D. Phys.Rev. 70,222 /1946/
[7] Kamke E.: Idézett mü, 465 old.
[8] Magnus W., Oberhettinger F.: Formeln und Sätze für die Speziellen Funktionen der Mathematischen Physik. J.Pringer, Berlin, 1948.
[9] Magnus W., Oberhettinger F.: Idézett mü, 13 old.
[10] Klein O., Zs.f.Phys. 76, 226 /1932/
[11] Rydberg R., Zs.f.Phys. 80, 514/1933/
[12] Magnus W., Oberhettinger F.: Idézett mü, 15. old.
[13] Magnus W., Oberhettinger F.: Idézett mü, 14. old.

Függelék

Meghatározzuk az N_n norma értékét /41/ egyenlet alapján:

$$r_o \int_o^\infty R_n^2(\varrho)\, d\varrho = 1 \qquad /1,1/$$

ahol $R_n(\varrho)$ a /40/ alatt feljegyzett sajátfüggvény. Ezt behelyettesitve és bevezetve az $y = e^{-\beta\varrho}$ változót:

$$N_n = \frac{r_o}{\beta} \int_o^1 (1-y)^{2s}\, y^{2l_n-1}\, {}_2F_1^2(-n, 2l_n+2s+n, 2l_n+1; y)\, dy \,. \qquad /1,2/$$

Alkalmazzuk a következő átalakitást [12] :

$$(c-a)_n\, y^{c-a-1}(1-y)^{a+b-c-n}\, {}_2F_1(a,b,c;y) = \qquad /1,3/$$

$$= \frac{d^n}{dy^n}\left[y^{c-a+n-1}(1-y)^{a+b-c}\, {}_2F_1(a,b,c;y)\right]$$

Legyen $a = 0,\ b = 2l_n + 2s + n,\ c = 2l_n + 1$ és nyilván ${}_2F_1(0,b,c,y) = 1$ ekkor /1,2/ igy irható:

$$N_n = \frac{r_o}{\beta(2l_n+1)_n} \int_o^1 \left(\frac{1}{y} - 1\right) {}_2F_1(-n, 2l_n+2s+n, 2l_n+1; y)\cdot \qquad /1,4/$$

$$\cdot \frac{d^n}{dy^n}\left[y^{2l_n+n}\,(1-y)^{2s+n-1}\right] dy .$$

Ezután n-szer parciálisan integrálva és felhasználva az ${}_2F_1(\ldots)$ sorfejtése alapján [13] könnyen belátható

$$\frac{d^n}{dy^n}\left[\frac{1}{y}\, {}_2F_1(-n, 2l_n+2s+n, 2l_n+1; y)\right] = \frac{(-1)^n n!}{y^{n+1}} \qquad \text{és} \qquad /1,5/$$

$$\frac{d^n}{dy^n}\, {}_2F_1(-n, 2l_n+2s+n, 2l_n+1; y) = (-1)^n n!\, \frac{(2l_n+2s+n)_n}{(2l_n+1)_n} \qquad /1,6/$$

összefüggéseket, a norma értéke igy irható:

$$N_n = \frac{r_o\, n!}{\beta(2l_n+1)_n}\left[\int_o^1 y^{2l_n-1}(1-y)^{2s+n-1}\, dy - \right. \qquad /1,7/$$

$$\left. - \frac{(2l_n+2s+n)_n}{(2l_n+1)_n} \int_o^1 y^{2l_n+n}(1-y)^{2s+n-1}\, dy \right].$$

Az integrálok értékét és a szorzó tényezőket Γ függvényekkel kifejezve és rendezve:

$$N_n = \frac{r_o}{\beta}\, \frac{n+s}{l_n+n+s}\, \frac{n!\,\Gamma(2l_n)\,\Gamma(2l_n+1)\,\Gamma(2s+n)}{\Gamma(2l_n+2s+n)\,\Gamma(2l_n+n+1)} \,. \qquad /1,8/$$

Érkezett 1959. okt.14.

KFKI Közlemények 7.évf.5.szám, 1959.

SZILÁRD TESTEK FAJHŐJÉRŐL ÉS HŐTÁGULÁSÁRÓL*

Irta: Fogarassy Bálint és Németh Géza
Szilárdtestfizikai Laboratórium

Összefoglalás

Szilárd testek fajhőjét és hőtágulási együtthatóját határozzuk meg a kvantumelmélet alapján. Feltételezzük, hogy a szilárd test atomjai anharmonikus erőkkel vannak kötve, amelyek potenciálját adott fizikai követelmények kielégitő függvénnyel irjuk le. Az általunk javasolt potenciálfüggvény segitségével a Schrődinger-egyenlet exaktul megoldható és a potenciálfüggvény paraméterei közvetlenül mérhető fizikai mennyiségekkel állnak kapcsolatban. A fajhőre kapott kifejezés alacsony hőmérsékleten az Einstein által adott formulába megy át, magas hőmérsékleten a Dulong - Petit törvénynél nagyobb értéket szolgáltat. Ezzel kapcsolatban diszkutáljuk Born - Bródy hasonló jellegü számitásait. A hőtágulási együtthatót ki tudjuk fejezni a szublimációs energia, kompresszibilitás és minimális rácstávolság függvényeként, igy módunkban áll a Grüneisen - állandót e mennyiségekkel kapcsolatba hozni. Az elmélet által szolgáltatott hőtágulási együtthatók csak egy meghatározott faktorral történő szorzás esetén egyeznek a kisérleti eredményekkel.

Bevezetés

Szilárd testek termikus tulajdonságait vizsgáljuk, figyelembe véve a rácsrezgések anharmonikus jellegét. A rácspontokban elhelyezkedő atomokra ható anharmonikus erők potenciálját a kétatomos molekulák empirikus potenciálfüggvényével tesszük egyenlővé. Más helyen foglalkoztunk [1] azokkal a fizikai feltételekkel, amelyeket a kétatomos molekulák potenciálfüggvényének ki kell elégiteni és ugyanott a következő formulát javasoltuk:

$$V(r) = D\left\{\left[1 - \frac{e^{-\beta(\varrho-1)}}{1-e^{-\beta\varrho}}\right]^2 - 1\right\}; \quad \varrho = \frac{r}{r_o} \qquad /1/$$

Itt r az atommagok egymástól mért távolsága és szilárd testek esetében D a szublimációs energia, β és r_o a K_o adiabatikus kompresszibilitással és r_M minimális rácstávolsággal kifejezhetők. [1] -ben megmutattuk, hogy a Schrődinger-egyenlet a fenti potenciálfüggvénnyel exak módon megoldható.

---

* 1959. szeptember hóban, a szilárdtestfizikai kollokviumon elhangzott előadás.

Az 1. fejezetben megadjuk a potenciálfüggvény paraméterei és a fizikai mennyiségek közötti összefüggéseket, valamint idézzük az [1] közlemény számunkra érdekes eredményeit. Meghatározzuk az r_n átlagtávolságokat, amelyeket a következőképen definiálunk:

$$r_n = \int \psi_n^x \; r \; \psi_n \, d^3 x \,, \qquad /2/$$

ahol ψ_n a Schrődinger-egyenlet n-ik sajátfüggvénye és az integrálás az egész térre kiterjesztendő. Az E_n sajátenergia és r_n átlagtávolságok értékéből a Boltzmann-faktor segitségével előállitjuk az $E(T)$ energia és $r(T)$ magtávolság hőmérsékletfüggését. Ezek ismeretében a fajhő és hőtágulási együttható a T hőmérséklet szerinti differenciálással nyerhető.

A 2. fejezetben

$$Z = \sum e^{-\frac{E_n}{kT}} \qquad /3/$$

állapotösszeg alacsony és magas hőmérsékleten érvényes közelitésével foglalkozunk. Rámutatunk, hogy a Born-Bródy fajhőelméletben szereplő hasonló kifejezésben a szerzők olyan közelitést alkalmaznak, amely nem szükségképen megengedett.

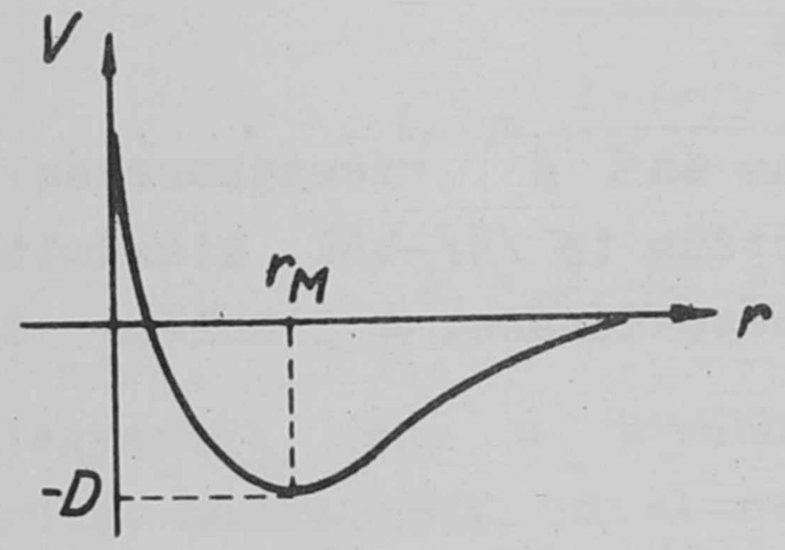
A 3. fejezetben az állapotösszeg felhasználásával a fajhőre és hőtágulási együtthatóra vonatkozó konkrét kifejezéseket adunk meg, majd meghatározzuk a Grüneisen-állandót.

A 4. fejezetben a hőtágulás klasszikus elméletével foglalkozunk és a kvantumelméleti számitás alapján kapott, közepes hőmérsékleten érvényes formulát klasszikus meggondolások segitségével is levezetjük.

Az 5. fejezetben alkalmazzuk az elméletet néhány ionkristályra és fémre, majd összehasonlitjuk az elméleti és kisérleti eredményeket.

1. <u>Sajátértékek meghatározása</u>

Mindenekelőtt az /1/ potenciálfüggvényben szereplő paraméterek és fizikailag mérhető mennyiségek között állapitunk meg összefüggéseket. A potenciálfüggvény menete az 1. ábrán látható. A $V'(r_M) = 0$ feltételből



1. ábra

$$r_M = r_o \; \frac{\ln(e^{\beta} + 1)}{\beta} \,, \qquad /4/$$

ahol r_M a minimális rácstávolság, másszóval az egyensulyi helyzethez ($T = 0\,K°$) tartozó legközelebbi rácspontok távolsága. /1/-ből nyilvánvaló, hogy $V(r_M) = -D$, tehát D a szublimációs energia, másszóval az az energia, amely egy rácspontnak a szomszédai közül történő kiszakitásához szükséges. A második derivált:

$$V''(r_M) = \frac{2\beta^2 D}{r_o^2}\left(\frac{e^\beta + 1}{e\beta}\right)^2 \qquad /5/$$

ugyanakkor az adiabatikus, vagy a $T = 0\,K^\circ$ hőmérsékleten vett kompresszibilitás [2] :

$$\frac{1}{K_o} = v_o\left(\frac{\partial^2 V}{\partial v^2}\right)_{v=v_o} = \frac{1}{9\delta r_M} V''(r_M), \qquad /6/$$

ahol v_o az egy molekulára eső térfogat, amelyet a következőképen fejezünk ki:

$$v_o = \delta r_M^3 \qquad /7/$$

ahol δ a kristálystrukturából egyszerü geometriai meggondolások alapján meghatározható. Néhány köbös szerkezetü kristályra vonatkozólag az 1. táblázatban megadjuk δ értékét:

	Ionkristály		Fémkristály	
	NaCl tipusu	CsCl tipusu	Lapcentrált	Tércentrált
δ	2	$\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^3$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2}\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^3$

1. Táblázat

A /4/, /5/ és /6/ egyenletek alapján e^β -ra implicit összefüggést nyerhetünk, éspedig

$$f(e^\beta) = \sqrt{\frac{9\delta r_M^3}{2DK_o}}, \qquad /8/$$

ahol

$$f(e^\beta) = \frac{(e^\beta + 1)\ln(e^\beta + 1)}{e^\beta} \qquad /9/$$

A /8/ összefüggés alapján e^β pl. grafikusan és β visszakeresés után meghatározható. Ekkor természetesen r_o értéke is /4/-ből kiszámitható.

Rátérünk a kvantummechanikai probléma megoldására. A probléma Schrödinger-egyenlet a következő alaku:

$$\left\{\Delta + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[W - V(r)\right]\right\}\psi(r, \vartheta, \varphi) = 0, \qquad /10/$$

ahol Δ a Laplace-operátor, μ a redukált tömeg, W az energia sajátérték $V(r)$ az /1/ alatt feljegyzett potenciálfüggvény, r, ϑ és φ gömbi koordináták. Szeparálva az állapotfüggvény:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = \frac{R(r)}{r}\,\Theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi) \qquad /11/$$

és a továbbiakban a szögfüggéstől eltekintve, valamint bevezetve a $\varrho = r/r_o$ változót az $R_n(\varrho)$ sajátfüggvényekre vonatkozó sajátértékegyenlet a következő:

$$\frac{d^2 R_n(\varrho)}{d\varrho^2} + \alpha^2 \left[W_n - V(\varrho) \right] R_n(\varrho) = 0, \qquad /12/$$

ahol

$$\alpha^2 = \frac{2\mu r_o^2}{\hbar^2} \qquad /13/$$

Megköveteljük, hogy a sajátfüggvények ortonormáltak legyenek:

$$\int_o^\infty R_n^x R_n \, dr = \delta_{nn'} . \qquad /14/$$

/14/ természetesen a ψ állapotfüggvényekre kirótt ortonormálási feltételből következik.

Az [1] közleményben meghatároztuk /12/-nek /14/ feltételt kielégitő megoldását, éspedig

$$R_n(r) = \frac{1}{\sqrt{N_n}} (1-y)^s y^{l_n} \, {}_2F_1(-n, 2l_n + 2s + n, 2l_n + 1, y), \qquad /15/$$

ahol ${}_2F_1$ a Gauss-féle hipergeometriai függvény és N_n a norma, amely függvényekkel a következőképen fejezhető ki:

$$N_n = \frac{r_o}{\beta} \frac{n+s}{l_n+n+s} \frac{n!\,\Gamma(2l_n)\,\Gamma(2l_n+1)\,\Gamma(2s+n)}{\Gamma(2l_n+2s+n)\,\Gamma(2l_n+n+1)} \qquad /16/$$

A további jelölések:

$$y = e^{-\beta\varrho} \qquad /17/$$

$$S = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + D \frac{\alpha^2}{\beta^2} e^{2\beta}} \cong \sqrt{D} \frac{\alpha}{\beta} e^{\beta}, \qquad /18/$$

$$l_n = \frac{l - (n+s)^2}{2(n+s)}, \qquad \text{ahol} \qquad /19/$$

$$l = D \frac{\alpha^2}{\beta^2} e^{\beta} (2 + e^{\beta}). \qquad /20/$$

Megjegyezzük, hogy a továbbiakban "S" értékére a /18/ alatt adott második formulát használjuk, mivel reális esetben $S > 100$. n értékei a következők lehetnek:

$$n = 0, 1, 2, \ldots N, \qquad /21/$$

ahol N, n maximális értéke, $l_N \cong 0$ feltételből határozható meg, tehát

$$N = \left[\sqrt{l} - s \right] \cong \sqrt{D} \frac{\alpha}{\beta} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{1}{e^{\beta}+1} - \frac{1}{8} \frac{1}{(e^{\beta}+1)^3} - \ldots \right] \qquad /22/$$

A megfelelő energia sajátértékek:

$$W_n = - \frac{\beta^2}{4\alpha^2} \left(n + s - \frac{l}{n+s} \right)^2 \qquad /23/$$

A továbbiakban W_n sorfejtésének csak első három tagját használjuk megjegyezve, hogy az igy elkövetett hiba $n = N$ esetén sem haladja meg az 5%-ot. W_n tehát igy irható:

$$W_n = - D + \hbar\omega_0 \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - x \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right], \qquad \text{ahol} \qquad /24/$$

$$\hbar\omega_0 = \frac{2\beta\sqrt{D}}{\alpha} \cdot \frac{e^{\beta} + 1}{e^{\beta}} \qquad \text{és} \qquad /25/$$

$$x = \frac{\hbar\omega_0}{4D} \cdot \frac{e^{2\beta} + 3e^{\beta} + 3}{(e^{\beta} + 1)^2} \qquad /26/$$

Feljegyezzük még az előbbiekből következő két nagyságrendi becslést, amelyekre szükségünk lesz:

$$x \sim \frac{\hbar\omega_0}{4D}, \quad N \sim \frac{2D}{\hbar\omega_0}. \qquad /27/$$

Foglakozzunk az átlagtávolságok kiszámitásával. Átlagtávolság alatt értjük az W_n sajátenergiához tartozó legvalószinübb magtávolságot. Ennek meghatározása céljából a /2/ alatt felirt integrált kell kiszámitani, azaz jelen esetben

$$r_n = \int_0^{\infty} r \, R_n^2 \, (r) \, dr. \qquad /28/$$

Az integrálást az 1. függelékben végeztük el és az $1/s^2$ -t tartalmazó tagokat elhagyva az átlagtávolságokra a következő kifejezést kaptuk:

$$r_n = r_M + \frac{3 r_0 e^{\beta}}{2 s \beta} \cdot \frac{e^{\beta} + 2}{e^{\beta} + 1} \left(n + \frac{1}{6} \right) = \qquad /29/$$

$$= r_M \left[1 + \frac{3}{2s} \frac{e^{\beta} + 2}{f(e^{\beta})} \left(n + \frac{1}{6} \right) \right],$$

ahol az utóbbi formához felhasználtuk a /4/ és /9/ összefüggéseket. Az r_M mellett fellépő n -t nem tartalmazó tag a kvantummechanikai zéruspont energia következménye. A zérusponti fluktuáció anharmónikus esetben nem engedi, hogy az atommagok távolságának legvalószinübb értéke 0 K^o-on r_M legyen.

Vezessünk be néhány egyszerüsitő jelölést a /24/ és /29/ formulákban, pontosabban válasszuk külön az n -t tartalmazó és nem tartalmazó tagokat:

$$W_n = E_o + E_n; \quad E_n = \omega_1 n - \omega_2 n^2; \quad \omega_1 = \hbar\omega_0; \quad \omega_2 = \hbar\omega_0 x, \qquad /30/$$

itt x -t elhanyagoltuk az egység mellett. Természetesen $W_n \geq 0$ és monoton növekvő a szóbajövő n értékek esetén.

$$r_n = r_M^o + r' n \; ; \quad r' = \frac{3 r_M (e^{\beta} + 2)}{2 s \, f(e^{\beta})} . \qquad /31/$$

E_o és r_M^o értékét a /24/ és /29/ egyenlet határozza meg.

Most már megadhatjuk az energia és a magtávolság hőmérsékletfüggését. Nem kell mást tennünk, mint kiszámitani W_n és r_n átlagértékét a Boltzmann-faktorral meghatározott sürüségfüggvény esetén

$$E(T) = \frac{\sum_{n=0}^{N} W_n e^{-\frac{E_n}{kT}}}{Z} , \qquad /32/$$

$$\bar{r}(T) = \frac{\sum_{n=0}^{N} r_n e^{-\frac{E_n}{kT}}}{Z} , \qquad /33/$$

ahol Z az állapotösszeg jelenti, azaz

$$Z = \sum_{n=0}^{N} e^{-\frac{E_n}{kT}} . \qquad /34/$$

Hangsulyozzuk, hogy a felirt összefüggéseknek csak $T \leqq T_k$ hőmérséklet értékek esetén van értelme, mert az első közelitésben oszcillátornak tekinthető atommagok átlagos kinetikus energiája nem lépheti tul a szublimációs energia értékét, tehát

$$\frac{3}{2} k T_k = D \qquad /35/$$

A valóságban természetesen az olvadáspont szab határt a formuláknak, amely lényegesen alacsonyabb, mint T_k . Megjegyezzük még, hogy a tárgyalás csak $P = O$ külső nyomásnál érvényes teljes pontossággal, amikor is a hőtágulás nem ad járulékot az energiához.

Amint látni fogjuk $E(T)$ és $r(T)$ meghatározásához elegendő az állapotösszeg ismerete, mert abból megfelelő paraméterek szerinti parciális deriválással /32/ és /33/ előállitható.

2. Az állapotösszeg kiszámitása

A /34/ alatt definiált állapotösszeg alacsony és magas hőmérsékletek tartományában érvényes közelitését akarjuk meghatározni. Pontosan megadjuk, mit értünk a két tartomány alatt.

1/ $O < T << T_o$, /36/

2/ $T_o << T \leqq T_k$, ahol /37/

$$T_o = \frac{\hbar \omega_o}{k} = \frac{\omega_1}{k} \qquad /38/$$

és T_k -t /35/ alatt határoztuk meg.

Alacsony hőmérsékleten már $n = 1$ esetén is

$$\frac{E_n}{kT} >> 1 , \qquad /39/$$

igy az összegnek csak az első néhány tagja ad jelentősebb járulékot, de kis n esetén $E_n \sim \omega_1 n$ /harmónikus közelités/ és ezután, kényelmi szempontból, az összegezést végtelenig terjeszthetjük ki.Tehát az állapotösszeg alacsony hőmérséklet esetén:

$$Z_a = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\omega_1}{kT}}} \qquad /40/$$

Mielőtt az állapotösszeg magas hőmérsékleten érvényes alakját meghatároznánk, néhány megjegyzést füzünk Born és Bródy fajhő elmélettel kapcsolatban irt közleményéhez [3]. Ők, a jelölésektől eltekintve, szintén a

$$Z = \sum_n e^{-\frac{\omega_1 n}{kT} - \frac{\omega_2 n^2}{kT}} \qquad /41/$$

állapotösszeget számitják ki. Közleményük /10/ képletében a kitevő második tagja is negativ előjellel van feljegyezve, de esetükben ω_2 is negativ: továbbá az összegezést végtelenig kell kiterjeszteni, amely nyilván divergenciára vezet. Ezen a nehézségen ugy segitenek, hogy sorfejtést alkalmaznak és az első két tagot megtartva konvergens összeget nyernek, azaz

$$Z \sim \sum_n e^{-\frac{\omega_1 n}{kT}} \left(1 + \frac{\omega_2 n^2}{kT}\right) \qquad /42/$$

Nyilván a sorfejtés korlátlan n esetén csak végtelen nagy hőmérsékleten érvényes, de véges számu n mellett is ellentmondásra vezet. Ha például az általunk adott paraméterekkel számolunk, felhasználva /27/ és /30/-t

$$\frac{\omega_2 N^2}{kT} \sim \frac{D}{kT} , \qquad /43/$$

amelynek egynél kisebbnek kellene lenni,de ehhez az kell, hogy /35/-t figyelembe véve

$$T > \frac{3}{2} T_k \qquad /44/$$

legyen. Ilyen nagy hőmérsékletet viszont nem engedhetünk meg. Ugy gondoljuk, hogy ezen sorfejtés helyett matematikailag korrektebb közelitést kell alkalmaznunk.

A 2. függelékben az Euler összegezési formulát alkalmazva kiszámitjuk az állapotösszeget magas hőmérsékleten és a következő összefüggést nyerjük:

$$Z_m = \frac{kT}{\omega_1}\left(1 + \frac{2\omega_2 kT}{\omega_1^2}\right). \qquad /45/$$

3. Fajhő és hőtágulási együttható

Az állapotösszeg /34/ alatt felirt általános alakjából /3o/ és /31/-t felhasználva /32/ és /33/ a következőképen számolható:

$$E(T) = E_o + \frac{kT^2}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T} \qquad /46/$$

$$r(T) = r_M^o - \frac{r'kT}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \omega_1} \qquad /47/$$

A felirt összefüggések egyszerüen verifikálhatók. Irjuk most be /46/ és /47/-be az állapotösszeg /40/ és /45/ alatt adott alakját, elvégezve a kijelölt differenciálásokat, élve az eddig is alkalmazott közelitésekkel és ω_1, ω_2 alakját /30/-ból helyettesitve:

$$E(T) = E_o + \begin{cases} \hbar\omega_o \dfrac{e^{-\frac{\hbar\omega_o}{kT}}}{1-e^{-\frac{\hbar\omega_o}{kT}}} & \text{ha } 0 < T << T_o \\ kT\left(1+\dfrac{2\times k}{\hbar\omega_o}T\right) & \text{ha } T_o << T \leqq T_k \end{cases} \qquad /48/$$

$$r(T) = r_M^o + \begin{cases} r' \dfrac{e^{-\frac{\hbar\omega_o}{kT}}}{1-e^{-\frac{\hbar\omega_o}{kT}}} & \text{ha } 0 < T << T_o \\ \dfrac{r'kT}{\hbar\omega_o}\left(1+\dfrac{4\times k}{\hbar\omega_o}T\right) & \text{ha } T_o << T \leqq T_k \end{cases} \qquad /49/$$

Mólnyi mennyiségben $3pA$ lineáris oszcillátor van, igy az állandó térfogaton vett fajhő:

$$C_V = 3pA\frac{\partial E}{\partial T}, \qquad /50/$$

ahol A az Avogadro-szám és p az egy molekulában lévő atomok száma./48/-t differenciálva és x -re a /27/ közelitést alkalmazva, amely 10%-nál pontosabb / $\beta > 2$ a reális esetekben/, bevezetve az $Ak = R$ univerzális gázállandót, valamint a T_o jelölést /38/ alapján, C_V igy irható:

$$C_V = \begin{cases} 3pR\left(\dfrac{\frac{T_o}{2T}}{Sh\frac{T_o}{2T}}\right)^2 & \text{ha } 0 < T << T_o \\ 3pR & \text{ha } T \sim T_o \\ 3pR\left(1+\dfrac{k}{D}T\right) & \text{ha } T_o << T \leqq T \end{cases} \qquad /51/$$

Alacsony hőmérsékleten az Einstein által, magas hőmérsékleten a Born - Bródy által előállitott formulákhoz jutottunk. Utóbbitól annyi az eltérés, hogy esetünkben a hőmérsékleti együttható értéke könnyen összehasonlitható a ta-

passztalattal. A közepes hőmérsékletre érvényes összefüggést az előbbiekből határátmenettel nyerjük $T \longrightarrow \infty$ illetve $T \longrightarrow 0$ formalizmussal, ez természetesen a Doulong - Petit törvényt szolgáltatja.

A lineáris hőtágulási együttható definiciója:

$$\alpha_l = \frac{1}{r_M} \frac{\partial r}{\partial T} \qquad /52/$$

/49/-t differenciálva, felhasználva a fajhőnél tett közelitéseket és a /31/, /18/, /25/ összefüggéseket, α_l igy irható:

$$\alpha_l = \begin{cases} \frac{3k}{4D} \frac{e^\beta + 2}{(e^\beta + 1) f(e^\beta)} \left(\frac{\frac{T_o}{2T}}{Sh \frac{T_o}{2T}} \right)^2 & \text{ha} \quad 0 < T \ll T_o \\ \frac{3k}{4D} \frac{e^\beta + 2}{(e^\beta + 1) f(e^\beta)} & \text{ha} \quad T \sim T_o \\ \frac{3k}{4D} \frac{e^\beta + 2}{(e^\beta + 1) f(e^\beta)} \left(1 + \frac{2k}{D} T\right) & \text{ha} \quad T_o \ll T \leqq T \end{cases} \qquad /53/$$

Megjegyezzük, hogy a közepes hőmérsékleten érvényes, határátmenettel nyert formula, hasonlóan a fajhőhöz, klasszikus meggondolások alapján is előállitható. A hőtágulás kvantumelmélete, tehát - a várakozásnak megfelelően - alacsony és magas hőmérsékleten nyujt ujat. Feltételezhető, hogy alacsony hőmérsékleten komplikáltabb modellt kellene alkalmazni, amely az exponenciális függés helyett a Debye-függvényt eredményezné. Érdekes megfigyelni, hogy a magas hőmérsékleten érvényes közelitésben C_V és α_l hőmérsékleti együtthatója különböző.

Felirjuk a Grüneisen-állandó értékét [4] :

$$\gamma = \frac{3 \alpha_l V}{K_o C_V}, \qquad /54/$$

ahol V a mólnyi mennyiség térfogata. Behelyettesitve /51/ és /53/-t, az Avogadro-számmal osztva, majd felhasználva /7/, /8/ és /9/ összefüggéseket és közepes hőmérsékletre szoritkozva:

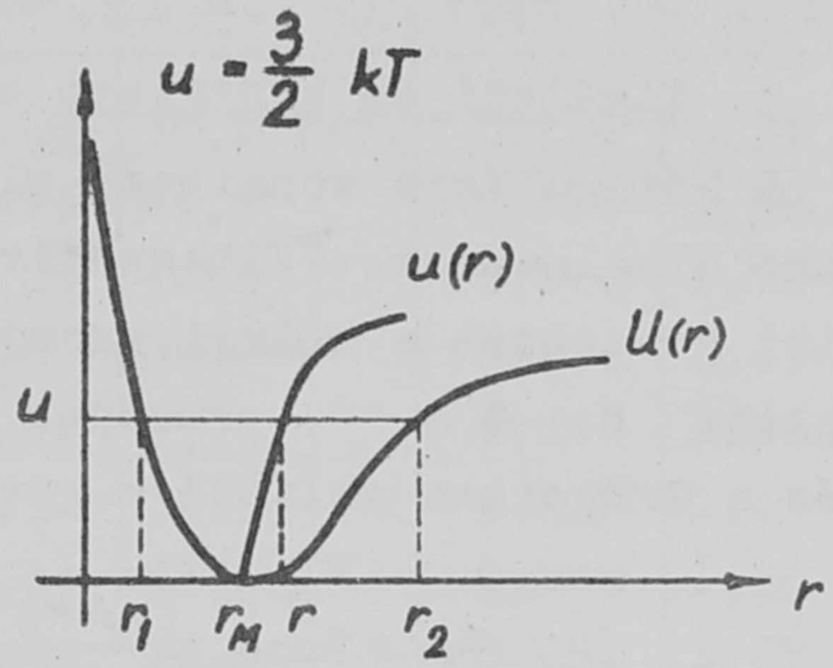
$$\gamma = \frac{(e^\beta + 2) f(e^\beta)}{6 (e^\beta + 1) p} \quad \text{ha} \quad T \sim T_o \qquad /55/$$

Mégegyszer hangsulyozzuk, hogy az alkalmazott modell lehetővé tette a hőtágulási együttható és a Grüneisen-állandó, valamint magas hőmérsékleten a fajhő és hőtágulási együtthatóra adott összefüggésben szereplő hőmérsékleti együttható kifejezését makroszkópikusan mérhető fizikai mennyiségekkel, mint a szublimációs energia, adiabatikus kompresszibilitás és rácsállandó. A modell alkalmazhatóságát a kisérleti eredményekkel történő összehasonlitás dönti el.

4. A hőtágulás klasszikus elmélete

Tekintsük az 1. ábrán látható potenciálgörbét. Ha hőt közlünk a szilárd testtel, az atomok nagyobb kinetikus energiára tesznek szert és átlagos távolságukat egymástól a potenciálgörbe középvonala szolgáltatja. Ha a középvonal egyenletét meghatározzuk, ez az $r(T)$ összefüggést szolgáltatja és a hőtágulási együttható az /52/ definiáló képlet alapján számitható.

A 2. ábrán ismét felrajzoltuk a potenciálgörbét és a meghatározandó középvonalat egy célszerüen választott koordinátarendszerben. Az ordinátára most az $u = \frac{3}{2} kT$ átlagos kinetikus energiát mértük fel. A potenciálfüggvény ebben a koordinátarendszerben:



2. ábra

$$U(\varrho) = D\left[1 - \frac{e^{-\beta(\varrho-1)}}{1-e^{-\beta\varrho}}\right]^2 ; \quad \varrho = \frac{r}{r_o} \qquad /56/$$

Szemeljünk most ki egy u értéket és határozzuk meg az $u(r)$ kapcsolat által kijelölt r értékeket. Ez nyilván nem más, mint az u és $U(r)$ metszéspontjaihoz tartozó r_1 és r_2 számtani közepe.

$$u = D\left[1 - \frac{e^{-\beta(\varrho_{1,2}-1)}}{1-e^{-\beta\varrho_{1,2}}}\right]^2 , \qquad /57/$$

amelyből $\varrho_{1,2}$ meghatározható. Közvetlenül azok számtani közepét irjuk fel:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} = \frac{1}{2\beta} \ln \frac{(1+e^{\beta})^2 - \frac{u}{D}}{1 - \frac{u}{D}} . \qquad /58/$$

ϱ és u -t r és T -vel kifejezve:

$$r(T) = \frac{r_o}{2\beta} \ln \frac{(1+e^{\beta})^2 - \frac{3k}{2D}T}{1 - \frac{3k}{2D}T} . \qquad /59/$$

A hőtágulási együtthatót /52/ alapján T-szerinti differenciálással nyerjük. Figyelembe véve /4/-t:

$$\alpha_l = \frac{3k e^{\beta}(e^{\beta}+2)}{4D \ln(e^{\beta}+1)} \frac{1}{\left(1 - \frac{3k}{2D}T\right)\left[(1+e^{\beta})^2 - \frac{3k}{2D}T\right]} . \qquad /60/$$

$T = 0\ K^o$ -on, vagy ha $\frac{3}{2} kT \ll D$, azaz nem tul magas hőmérsékleten, tekintettel /9/ -re α_l igy irható:

$$\alpha_l = \frac{3k}{4D} \frac{e^{\beta}+2}{(e^{\beta}+1) f(e^{\beta})} , \qquad /61/$$

amely azonos a közepes hőmérsékleten érvényes kvantumelméleti formulával.

Látjuk, hogy a szilárd testek fajhő és hőtágulásának elmélete között szoros analógia van. Mindkét esetben a hőmérsékletfüggést alacsony és magas hőmérsékleten csak a kvantumelmélet tudja helyesen magyarázni, közepes hőmérsékleten a kvantummechanika és klasszikus elmélet azonos eredményre vezet.

5. Elméleti és kisérleti eredmények összehasonlitása

A hőtágulásra vonatkozó elméleti eredményeinket néhány ionkristályra és fémre alkalmazzuk. Felhasználva a /7/, /8/, /53/ és /55/ összefüggéseket, valamint bevezetve a mólnyi mennyiség szublimációs energiáját $D' = pAD$ és térfogatát $V = A v_o$, közepes hőmérsékleten a lineáris hőtágulási együttható és a Grüneisen-állandó a következőképen irható:

$$\alpha_l = \frac{R}{\sqrt{8}} \sqrt{\frac{p k_o}{D'V}} = 145 \sqrt{\frac{p K_o}{D'V}} \qquad \text{és} \qquad /62/$$

$$\gamma = \frac{1}{p\sqrt{8}} \sqrt{\frac{pV}{D'K_o}} = 1{,}724.10^{-6} \sqrt{\frac{V}{pD'K_o}} \ , \qquad /63/$$

ahol D' kal/mól-, K_o cm^2/dyn-, V cm^3-ben helyettesitendő és

$$p = \begin{cases} 2 \text{ ionkristályok esetén} \\ 1 \text{ fémek esetén} \end{cases} \qquad /64/$$

továbbá feltételeztük, hogy $(e^{\beta}+2)/(e^{\beta}+1) \sim 1$. A /62/ és /63/ alapján számitott elméleti értékeket a 2. táblázatban hasonlitjuk össze a kisérleti eredményekkel.

A táblázat alapján igen nagy az eltérés a kisérleti és elméleti eredmények között, azonban vegyük észre a következő érdekes összefüggést: ha a hőtágulási együtthatóra kapott elméleti kifejezést $3p$ -vel szorozzuk, néhány kivételtől eltekintve /CsCl, CsBr, CsJ, Ca, Ba/ igen jó egyezést kapunk a tapasztalattal mind a lineáris hőtágulási együtthatókra, mind a Grüneisen-állandókra vonatkozólag. A $3p$ -vel történő szorzást, bár analóg módon jelentkezik, mint a fajhő számitás esetében, nem tudjuk elméletileg indokolni. Mindenesetre megállapithatjuk, hogy /62/ és /63/ helyett a következő fél empirikus formulák adják helyesen a lineáris hőtágulási együttható és Grüneisen-állandó értékét:

$$\alpha_l = 435 \quad p \sqrt{\frac{p K_o}{D'V}} \qquad \text{és} \qquad /65/$$

$$\gamma = 5{,}18.10^{-6} \sqrt{\frac{pV}{D'K_o}} \qquad /66/$$

ahol D', K_o és V a /63/ után ismertetett egységekben helyettesitendő.

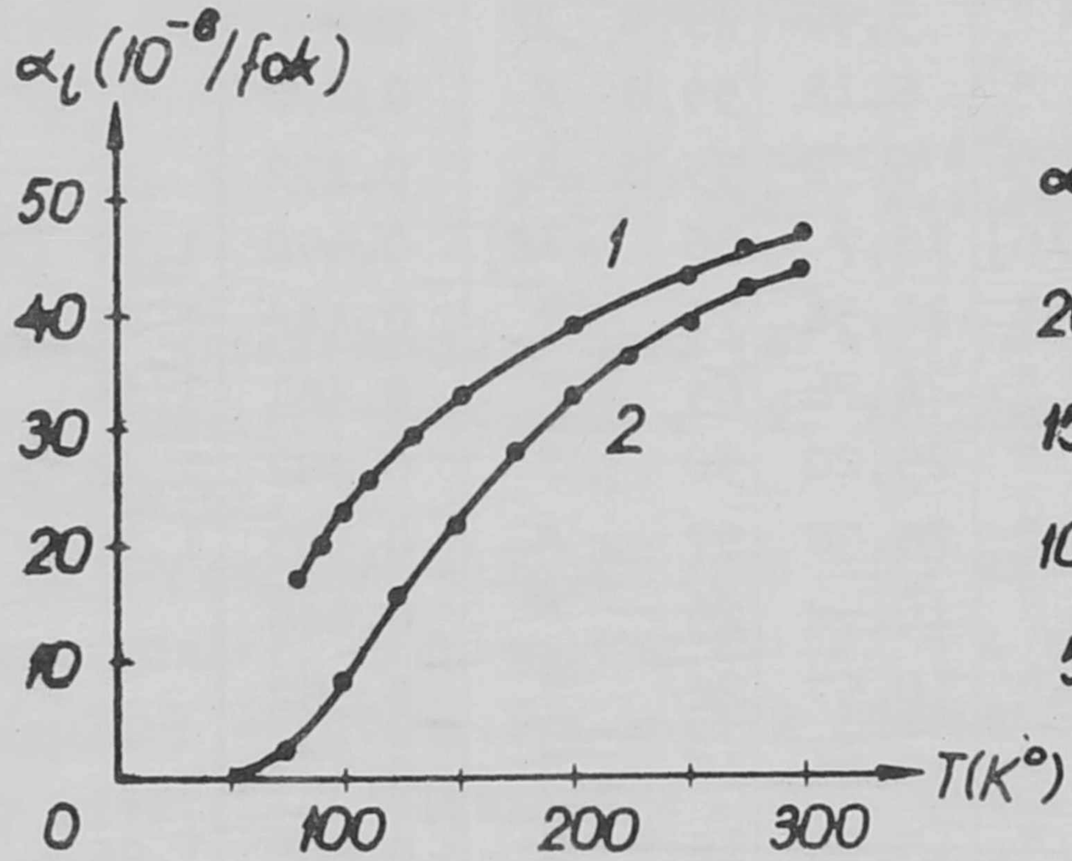
Kristály	D' mól/Kal	K_o 10^{12} dyn/cm^2	V cm^{-3}	$\alpha_2 . 10^6$ fok		γ	
				számított	mért	számított	mért
LiF	240,1 [5]	1,43 [7][8]	9,78 (*)	5,06	30,6 [17]	0,206	1,34 [19]
LiCl	198,1 "	3,17 "	20,4 "	5,74	40,4 "	0,220	1,52 "
LiBR	189,3 "	3,90 "	24,9 "	5,89	46,6 "	0,224	1,70 "
NaCl	182,8 "	3,97 "	26,6 "	5,85	36,7 "	0,234	1,63 "
NaBr	173,3 "	4,75 "	31,8 "	6,01	39,6 "	0,240	1,56 "
KF	189,7 "	3,14 "	22,8 "	5,52	33,3 "	0,238	1,45 "
KCl	164,4 "	5,50 " [9]	37,2 "	6,14	33,6 "	0,248	1,60 "
KBr	156,2 "	6,45 "	42,7 "	6,36	36,6 "	0,251	1,68 "
KJ	151,5 "	8,07 " [9]	53 "	6,49	41,6 "	0,254	1,63 "
RbCl	160,5 "	6,16 "	42 "	6,19	33,0 "	0,251	
RbBr	153,3 "	7,25 "	48,5 "	6,40	34,6 "	0,255	1,37 "
RbJ	149,0 "	9,00 "	58,8 "	6,57	39,6 "	0,256	1,41 "
CsCl	155,1 "	5,8 [10]	41,7 "	5,92	49,6 "	0,272	
CsBr	148,6 "	6,9 "	47,3 "	6,18	59,6 "	0,272	
CsJ	145,3 "	8,4 "	57 "	6,32	55,0 "	0,272	
Li	36 [6]	7,8 [11]	13 [16]	18,7	56 [18]	0,370	1,17 [20]
Na	26,2 "	13,9 "	24 "	21,58	71 "	0,442	1,25 "
K	21,9 "	28,8 "	45 "	24,78	84 "	0,461	1,34 "
Rb	20,6 "	34,8 "	55,9 "	25,20	90 "	0,482	1,48 "
Cs	18,7 "	44,1 "	70 "	26,58	97 "	0,503	1,29 "
Mg	36,6 "	2,71 [12]	14 "	10,52	26 "	0,648	
Ca	42,9 "	5,92 [13]	25,9 "	10,57	22 "	0,552	
Ba	40,9 "	7,37 "	39 "	9,84	19 "	0,621	
Cu	81,7 "	0,705 [14]	7,09 "	5,06	16,5 "	0,605	1,96 "
Ag	69,4 "	0,92 "	10,28 "	5,21	18,7 "	0,692	2,40 "
Au	90,7 "	0,555 "	10,2 "	3,55	14,2 "	0,776	3.03 "

2. Táblázat

(*) $V = A \delta r_M^3$ összefüggés alapján számoltuk: r_M értékeit a [15] irodalomból, δ -t az 1. táblázatból vettük.

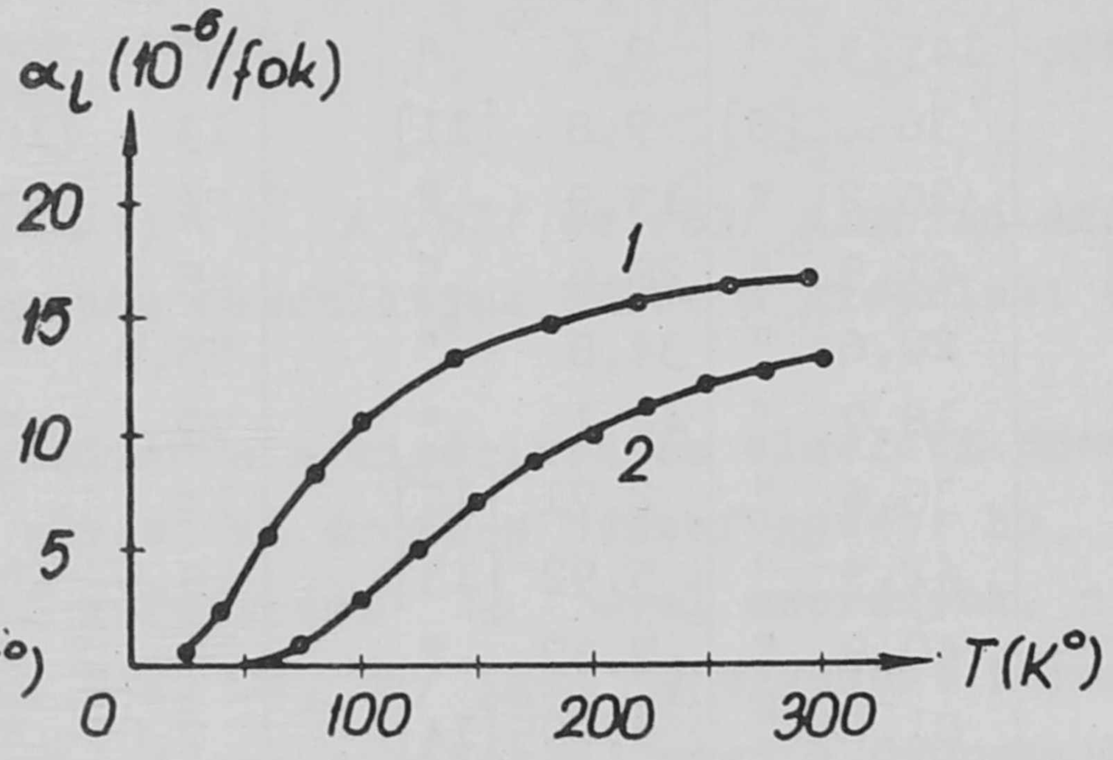
Itt jegyezzük meg, hogy Dugdale és MacDonald [21] lineáris lánc modellt alkalmazva klasszikus meggondolások alapján számolják a hőtágulási együtthatót feltételezve, hogy az atomok közötti erőhatást a Morse-potenciál irja le. Eredményük hasonló a miénkhez és a néhány fémre történt kiértékelés során megállapitják, hogy α_l (kisérleti)/ α_l (elméleti) ~ 3, $p = 1$. Dugdale és MacDonald számitásait Bauer és Ta-You Wu ismételte meg [22] a kvantummechanika alapján, de csak alacsony hőmérsékleten érvényes közelitésben. Eredményünket nem hasonlitották össze a tapasztalattal és további problémát jelent, hogy - mint más helyen rámutattunk [1] - a Schrődinger-egyenlet megoldása a Morse-potenciállal bizonyos nehézségekre vezet. Megemlitjük még, hogy Stern igen általános feltételek mellett foglalkozik a szilárd testek anharmonikus tulajdonságaival [23], de eredményeit csak a Na magas hőmérsékleten mért fajhő-anomália magyarázatára alkalmazza.

Alacsony hőmérsékleten a hőtágulási együttható elméleti és kisérleti hőmérsékletfüggését Li és Cu esetén hasonlitjuk össze. A 3. ábrán a Li-ra, a 4. ábrán a Cu-re vonatkozó grafikonok vannak feltüntetve. Az elméleti görbéket az



3. ábra

Li lineáris hőtágulási együtthatója a hőmérséklet függvényében. 1. a kisérleti [24], 2. az elméleti görbe.



4. ábra

Cu lineáris hőtágulási együtthatója a hőmérséklet függvényében. 1. a kisérleti [25],[26] 2. az elméleti görbe

$$\alpha_l(T) = \alpha_{l\infty} \left(\frac{\frac{T_0}{2T}}{sh \frac{T_0}{2T}} \right)^2 \qquad /67/$$

összefüggés alapján számoltuk, ahol $\alpha_{l\infty}$ a 2.táblázatból vett kisérleti érték és /38/, /25/, /13/, /4/, /8/ és /9/ összefüggés alapján

$$T_0 = \frac{3\hbar}{K} \sqrt{\frac{\delta r_M}{\mu K_0}} \, . \qquad /68/$$

T_0 értéke Li esetén 518 K°, Cu esetén 5o6 K°. A kisérleti eredmények arra engednek következtetni, hogy a hőtágulási együttható nem exponenciálisan, ha-

nem gyengébben tart zérushoz T → 0 esetén. Egyes szerzők szerint [27],[28] a hőtágulási együttható erősebben tart zérushoz, mint a fajhő, aminek következtében a Grüneisen-állandó értéke alacsony hőmérsékleten csökken. A kérdés még nem tekinthető lezártnak.

Magas hőmérsékleten a hőtágulási együtthatóra vonatkozólag nem állt megfelelő kisérleti anyag a rendelkezésünkre, amellyel az elméletet össze tudtuk volna hasonlitani. Eastbrook [29] a termodinamika alapján és Born-Bródy eredményeit felhasználva a miénkhez hasonló kifejezést vezetett le.

A fajhőre vonatkozó /51/ összefüggésünk alacsony hőmérsékletek esetén Einstein eredményével egyezik, ami természetes, mert az általunk alkalmazott egyszerü modellben is csak egy frekvencia szerepel. Ismeretes, hogy ebben a hőmérséklet tartományban a kisérleti eredményeket csak komplikáltabb modellel lehet leirni, amely a Debye-összefüggésre vezet. Közepes hőmérsékleten természetesen a klasszikus Dulong-Petit törvényt kaptuk vissza. Magas hőmérsékleten Cu és Ag esetén hasonlitjuk össze eredményeinket a tapasztalattal. A 3. táblázaton feltüntetjük a T = 1000 K^o-on mért fajhő értékét és az elektron-fajhő járulékot Wilson nyomán [30], valamint az általunk számitott értéket. Utóbbit a következő összefüggés alapján kapjuk: /51/-t átalakitva fémek esetén ($p = 1$):

$$(C_v - 3R)_{T=1000K^o} = \frac{50}{D'} \qquad /69/$$

ahol D' a szublimációs energia Kal/g. atom-ban /a 2. táblázatból nyerhető/. és az eredményt joule/fok/b.atomban kapjuk.

		Cu	Ag
$(C_v - 3R)_{kisérleti}$	[30]	1,5	0,8
$(C_v)_{elektron}$	[30]	0,7	0,6
$(C_v - 3R)_{elméleti}$	/69/	0,61	0,72

3. Táblázat

Ha az elektron-fajhőt a kisérleti értékből levonjuk Cu esetén elég jó egyezést kapunk, de Ag esetén az elméleti érték nagyobb. Pontosabb diszkusszióra nincs mód, mert még nem tekinthetjük tisztázottnak, hogy az elektron-fajhő járulékát ilyen hőmérsékleten milyen mértékben kell figyelembe venni.

Szeretnénk köszönetet mondani Dr.Hoffmann Tibornak és Dr.Nagy Elemérnek, akik a témára felhivták figyelmünket, munkánk során velünk értékes megbeszéléseket folytattak és tanácsaikkal támogattak.

I r o d a l o m

[1] Fogarassy B., Németh G. Megjelenés alatt

[2] Kittel C.: Introduction to Solid State Physics 78. old. J.Wiley Inc. New York, 1957.

[3] Born M., Bródy E., U.f.Phys. 6, 132 /1921/

[4] Grüneisen E., Handbuch der Physik 10, 1. J. Springer Berlin, 1926.

[5] Kittel C.: Idézett mü 80. old.

[6] Mac Donald D.K., Roy S.K., Phys. Rev. 97, 673 /1955/

[7] Spangenberger K., Naturwissenschaften 43, 394 /1956/

[8] Briscoe C.V., Squire C.F., Phys. Rev. 1o6, 1175 /1957/

[9] Norwood M.H., Briscoe C.V., Phys. Rev. 112, 45 /1958/

[10] Gombás P.: Az atom statisztikus elmélete 285. old. Akadémia Kiadó Budapest, 1954.

[11] Swenson C.A., Phys. Rev. 99, 423 /1955/

[12] Slutsky L.J., Garland C.W., Phys. Rev. 107, 972 /1957/

[13] Gombás P.: Idézett mü 308. old.

[14] Neighbours J.R., Alers G.A., Phys. Rev. 111, 707 /1958/

[15] Seitz F.; The Modern Theory of Solids 52. old. McGraw-Hill New York, 1940.

[16] Kittel C.: Idézett mü 40. old.

[17] D'Ans J., Lax E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker 739.old. J.Springer Berlin, 1949.

[18] D'Ans J., Lax E.: Idézett mü 211. old.

[19] Slater J.C.: Introduction to Chemical Physics 393. old. McGraw-Hill New York, 1939.

[20] Slater J.C.: Idézett mü 451. old.

[21] Dugdale J.S., MacDonald D.K. Phys.Rev. 96, 57 /1954/

[22] Bauer E., Ta-You Wu, Phys. Rev. 104, 914 /1956/

[23] Stern E.A., Phys. Rev. 111, 786 /1958/

[24] Pearson W.B., Canadian J.Phys. 32, 7o8 /1954/

[25] Rubin T., Altman H.W., Johston H.L. J.American Chem.Soc. 76, 5289/1954

[26] Simons R.O., Balluffi R.W., Phys. Rev. 108, 278 /1957/

[27] Bijl D., Pullan H., Phil. Mag. 45, 29o /1954/

[28] Barron T.H., Phil.Mag. 46, 720 /1955/

[29] Eastbrook J;N., Phil.Mag. 2, 1421 /1956/

[30] Wilson A.H.: The Tehory of Metals 15o. old. University Press Cambridge, 1954.

[31] Magnus W., Oberhettinger F.: Formeln und Sätze für die Speziellen Funktion der Matematischen Physik. 15. old. J.Springer Berlin, 1948

[32] Rényi A.: Valószinüségszámitás. 148. old. Tankönyvkiadó, Bp. 1954.

[33] Karpov K.A.: Tablicü Funkcii $\omega(z) = e^{-z^2} \int_0^z e^{x^2} dx$ 5 old. Izd.Akadimii Moszkva, 1954.

1. Függelék

Meghatározzuk az átlagtávolságokat. Ezek /28/, /15/ és /17/ szerint:

$$r_n = r_o^2 \int_0^\infty \varrho\, R_n^2\,(\varrho)\, d\varrho =$$

$$= -\frac{r_o^2}{\beta^2 N_n} \int_0^1 \ln y\,(1-y)^{2s}\, y^{2l_n-1}\, {}_2F_1^2(-n, 2l_n+2s+n, 2l_n+1; y)\, dy \qquad /1,1/$$

Használjuk fel a következő összefüggést [31] :

$$(c-a)_n\, y^{c-a-1}(1-y)^{a+b-c-n}\, {}_2F_1(a-n, b, c; y) =$$

$$= \frac{d^n}{dy^n}\left[y^{c-a+n-1}(1-y)^{a+b-c}\, {}_2F_1(a, b, c; y)\right], \qquad /1,2/$$

ahol a $(d)_n$ jelölés a következőt jelenti:

$$(d)_n = \frac{\Gamma(d+n)}{\Gamma(d)} \qquad /1,3/$$

Legyen most

$$\left.\begin{aligned} a &= 0 \\ b &= 2l_n + 2s + n \\ c &= 2l_n + 1 \end{aligned}\right\} \qquad /1,4/$$

/1,2/ és /1,4/ -t felhasználva /1,6/ igy irható:

$$r_n = -\frac{r_o^2}{\beta^2 N_n (c)_n} \int_0^1 \ln y \left(\frac{1}{y}-1\right) {}_2F_1(\ldots)\, \frac{d^n}{dy^n}\left[y^{2l_n+n}(1-y)^{2s+n-1}\right] dy \qquad /1,5/$$

A hipergeometriai függvény argumentumát nem irjuk ki a következőkben, mert nem változik. /1,5/-t n-szer parciálisan integrálva:

$$r_n = \frac{(-1)^{n-1} r_o^2}{\beta^2 N_n (c)_n} \int_0^1 y^{2l_n+n}(1-y)^{2s+n-1}\, \frac{d^n}{dy^n}\left[\ln y \left(\frac{1}{y}-1\right) {}_2F_1(\ldots)\right] dy \qquad /1,6/$$

A Leibnitz-féle differenciálási szabályt alkalmazva és néhány jelölést bevezetve

$$r_n = \frac{r_o^2}{\beta^2 N_n}\,(A + B + C), \qquad \text{ahol} \qquad /1,7/$$

$$A = \frac{(-1)^{n-1}}{(c)_n} \int_0^1 y^{2l_n+n}\,(1-y)^{2s+n-1} \ln y\, \frac{d^n}{dy^n}\left[\left(\frac{1}{y}-1\right) {}_2F_1(\ldots)\right] dy\,, \qquad /1,8/$$

$$B = \frac{(-1)^{n-1}}{(c)_n} \int_0^1 y^{2l_n+n} (1-y)^{2s+n-1} \sum_{j=1}^{n} \binom{n}{j} (-1)^{j-1} \frac{(j-1)!}{y^j} \frac{d^{n-j}}{dy^{n-j}} \left[\frac{1}{y} \, {}_2F_1(\cdots) \right] dy \qquad /1,9/$$

$$C = \frac{(-1)^{n-1}}{(c)_n} \int_0^1 y^{2l_n+n} (1-y)^{2s+n-1} \sum_{j=1}^{n} \binom{n}{j} (-1)^{j} \frac{(j-1)!}{y^j} \frac{d^{n-j}}{dy^{n-j}} \left[{}_2F_1(\cdots) \right] dy. \qquad /1,10/$$

A hipergeometriai függvény sorfejtését felhasználva az integrálok kiszámithatók és a következőket kapjuk:

$$A = \frac{n!\,\Gamma(2l_n)\,\Gamma(2l_n+1)\,\Gamma(2s+n)}{\Gamma(2l_n+n+1)\,\Gamma(2l_n+2s+n)} \left\{ \psi(2l_n+2s+n) - \psi(2l_n) - \right.$$
$$\left. - \frac{l_n}{l_n+s+n} \left[\psi(2l_n+2s+2n+1) - \psi(2l_n+n+1) \right] \right\}, \qquad /1,11/$$

$$B = \frac{n!\,\Gamma(2l_n)\,\Gamma(2l_n+1)\,\Gamma(2s+n)}{\Gamma(2l_n+n+1)\,\Gamma(2l_n+2s+n)} \left[\psi(2l_n+n+1) - \psi(2l_n+1) \right], \qquad /1,12/$$

$$C = \frac{n!\,\Gamma(2l_n)\,\Gamma(2l_n+1)\,\Gamma(2s+n)}{\Gamma(2l_n+n+1)\,\Gamma(2l_n+2s+n)} \frac{l_n}{l_n+n+s} \left[\psi(2l_n+2s+n) - \right.$$
$$\left. - \psi(2l_n+2s+2n) \right] \qquad /1,13/$$

ahol a ψ függvény a Γ függvénnyel az ismert kapcsolatban áll:

$$\psi(x) = \frac{d}{dx} \left[\ln \Gamma(x) \right]. \qquad /1,14/$$

A norma értékét /16/-ból behelyettesitve az átlagtávolságra a következő kifejezést kapjuk:

$$r_n = \frac{r_o}{\beta} \left\{ \frac{l_n+s+n}{s+n} \left[\psi(2l_n+2s+n) - \psi(2l_n) + \psi(2l_n+n+1) - \right. \right.$$
$$\left. - \psi(2l_n+1) \right] - \frac{l_n}{s+n} \left[\psi(2l_n+2s+2n+1) - \psi(2l_n+n+1) + \right. \qquad /1,15/$$
$$\left. \left. + \psi(2l_n+2s+2n) - \psi(2l_n+2s+n) \right] \right\}.$$

Az átlagtávolság exakt kifejezése nem használható fel a további számitásoknál, igy közelitést fogunk alkalmazni. Feltételezzük, hogy r_n sorbafejthető n hatványai szerint és megelégszünk a sorfejtés első két tagjával.

$$r_n = \sum_{j=0}^{\infty} q_j \, n^j \quad , \qquad \text{ahol} \qquad q_j = \frac{1}{j!} \left(\frac{\partial^j r_n}{\partial n^j} \right)_{n=0} \qquad /1,16/$$

Könnyen belátható, hogy $n \leqq N$ esetén a sorfejtés konvergens és q_j $1/s^j$ és magasabbrendü kifejezésekkel arányos, igy az általunk alkalmazott közelités

az $1/s^2$ és magasabbrendü tagok elhanyagolását jelenti. Az /1,15/ kifejezésből /1,16/ alapján q_o és q_1 közvetlenül meghatározható felhasználva a ψ függvény sorfejtését és a /18/, /19/, /2o/ összefüggéseket. Az $1/s^2$ és magasabbrendü tagokat következetesen elhagyva:

$$q_o = \frac{r_o}{\beta}\left[\ln\left(1+e^{\beta}\right) + \frac{e^{\beta}}{2}\;\frac{1+2e^{-\beta}}{2s\left(1+e^{-\beta}\right)}\right], \qquad /1,17/$$

$$q_1 = \frac{3\,r_o\,e^{\beta}}{2\beta s}\;\frac{1+2e^{-\beta}}{1+e^{-\beta}}\,. \qquad /1,18/$$

/1,17/ és /1,16/ -t /1,16/ -ba helyettesitve és felhasználva a /4/ összefüggést:

$$r_n = r_M + \frac{3r_o\,e^{\beta}}{2\beta s}\cdot\frac{e^{\beta}+2}{e^{\beta}+1}\left(n+\frac{1}{6}\right). \qquad /1,19/$$

2. Függelék

Kiszámitjuk az állapotösszeget magas hőmérséklet esetén az Euler-féle összegképlet segitségével [32] :

$$\sum_{n=0}^{N}\varphi(n) = \int_0^N \varphi(y)\,dy - \left[\varrho(N)\varphi(N) - \varrho(0)\varphi(0)\right] + \int_0^N \varrho(y)\varphi'(y)\,dy\,, \qquad /2,1/$$

ahol

$$\varrho(y) = y - [y] - \frac{1}{2}\,, \qquad /2,2/$$

amelyben a szögletes zárójel y egész részét jelenti. Esetünkben

$$\varphi(y) = e^{-\frac{\omega_1}{kT}y + \frac{\omega_2}{kT}y^2}\,, \qquad /2,3/$$

tehát az állapotösszeg:

$$Z = \int_0^N e^{-\frac{\omega_1}{kT}y + \frac{\omega_2}{kT}y^2}\,dy + M\,, \qquad \text{ahol} \qquad /2,4/$$

$$|M| \leqq 1 - e^{-\frac{\omega_1}{kT}N + \frac{\omega_2}{kT}} < 1\,, \qquad /2,5/$$

mert a kitevő minden szóbajövő n, tehát N értékére is negativ. A főtagról látni fogjuk, hogy $\frac{kT}{\omega_1}$ nagyságrendü, de akkor magas hőmérsékleten /37/ és /38/ alapján:

$$\frac{kT}{\omega_1} = \frac{T}{T_o} >> 1\,, \qquad /2,6/$$

tehát a maradéktag elhanyagolható.

A /2,4/ alatt felirt integrál kiszámitása céljából vezessük be a következő helyettesitést:

$$\sqrt{\frac{\omega_2}{kT}}\left(y - \frac{\omega_1}{2\omega_2}\right) = u . \qquad /2,7/$$

Ekkor az állapotösszeg:

$$Z = e^{-\frac{\omega_1^2}{4\omega_2 kT}} \sqrt{\frac{kT}{\omega_2}} \int_{-\sqrt{\frac{\omega_1^2}{4\omega_2 kT}}}^{\sqrt{\frac{\omega_2}{kT}}\left(N - \frac{\omega_1}{2\omega_2}\right)} e^{u^2}\, du , \qquad /2,8/$$

de /30/ és /27/ alapján $\left(N - \frac{\omega_1}{2\omega_2}\right) \sim 0$, igy

$$Z = e^{-\frac{\omega_1^2}{4\omega_2 kT}} \sqrt{\frac{kT}{\omega_2}} \int_0^{\sqrt{\frac{\omega_1^2}{4\omega_2 kT}}} e^{u^2}\, du . \qquad /2,9/$$

Megjegyezzük itt, hogy két nagy szám N és $\frac{\omega_1}{2\omega_2}$ különbségének közelitése sokszor hibára vezethet, ezért gondosabb becslést is végeztünk, de a felirt eredmény változatlan. Használjuk fel a következő aszimptotikus sorfejtést [33] :

$$\int_0^z e^{u^2}\, du = \frac{e^{z^2}}{2z}\left[1 + \frac{1}{2z^2} + O\left(\frac{1}{z^4}\right)\right] \qquad /2,10/$$

Esetünkben /30, /27/ és /35/ összefüggések alapján:

$$z^2 = \frac{\omega_1^2}{4\omega_2 kT} = \frac{3}{2}\,\frac{T_k}{T} > 1, \quad \text{ha} \quad T \leqq T_k \qquad /2,11/$$

A továbbiakban az állapotösszeget csak a hőmérséklet négyzetes tagjáig bezárólag kivánjuk meghatározni, ami a gyakorlati esetekben ($T_{olvadáspont} < 0{,}1\,T_k$) kielégitő közelités. A /2,10/ aszimptotikus sorfejtést /2,9/-re alkalmazva:

$$Z_m = \frac{kT}{\omega_1}\left(1 + \frac{2\omega_2 kT}{\omega_1^2}\right) . \qquad /2,12/$$

PULZÁLT ÜZEMŰ /d,t/ NEUTRONFORRÁS

Irta: Ádám András, Bod László, Szabó Zoltán, Szeghő László
Neutronfizikai osztály

Összefoglalás:

Épitettünk egy 200 kV-os, vizszintes elrendezésü gyorsitót a $T^3/d,n/He^4$ magreakcióval való neutrontermelésre. Megvizsgáltuk a gyorsitó müködését - a fokuszálási viszonyokat. A targetre fókuszálható tiszta ionáram 200-300 μA. Mértük a Zr-T target esetében a neutronhozamot, amely tiszta target esetén 3.10^7 neutron/ μCoul.-nak adódott.

Az utóbbi években nagy számban épitenek neutronforrás céljaira olyan berendezéseket, amelyekben a neutronok a $T^3/d,n/He^4$ magreakció során keletkeznek. Neutrontermelésre sok esetben ez a reakció a legelőnyösebb, mivel viszonylag alacsony feszültségnél ~120 kV-nál a reakció hatáskeresztmetszetének maximuma van. Itt a hatáskeresztmetszet kb. két nagyságrenddel nagyobb, mint a neutrontermelésre gyakran használt $D^2/d,n/He^3$ reakcióé. A nagy hatáskeresztmetszet alacsony feszültség mellett is tekintélyes hozam elérését teszi lehetővé. A hozam egy vastag Zr-T targetnél [1], 200 keV energiáju deutérium ionokra vonatkozólag 10^8 neutron/ μCoul. Alacsony feszültségü gyorsitóknál elég nagy áramokat lehet a targetre vinni. Rövid időtartamra 10 mA, állandó üzemben 5 mA ionáramot is sikerült a targetre fókuszálni [2]. Ilymódon ezeknél a berendezéseknél 10^8-10^{12} neutron/sec. hozamokat lehet elérni.

A Neutronfizikai Osztályon tervezett reaktorfizikai kutatások céljára egy hasonló, nagy neutronhozamu neutronforrásra van szükség. A berendezéssel első lépésként a szerves moderátorok vizsgálatára inditott programm keretében diffuzió állandót, illetve diffuzió hosszt kivánunk mérni. Ehhez a neutronokat pulzált üzemben kell előállitani.

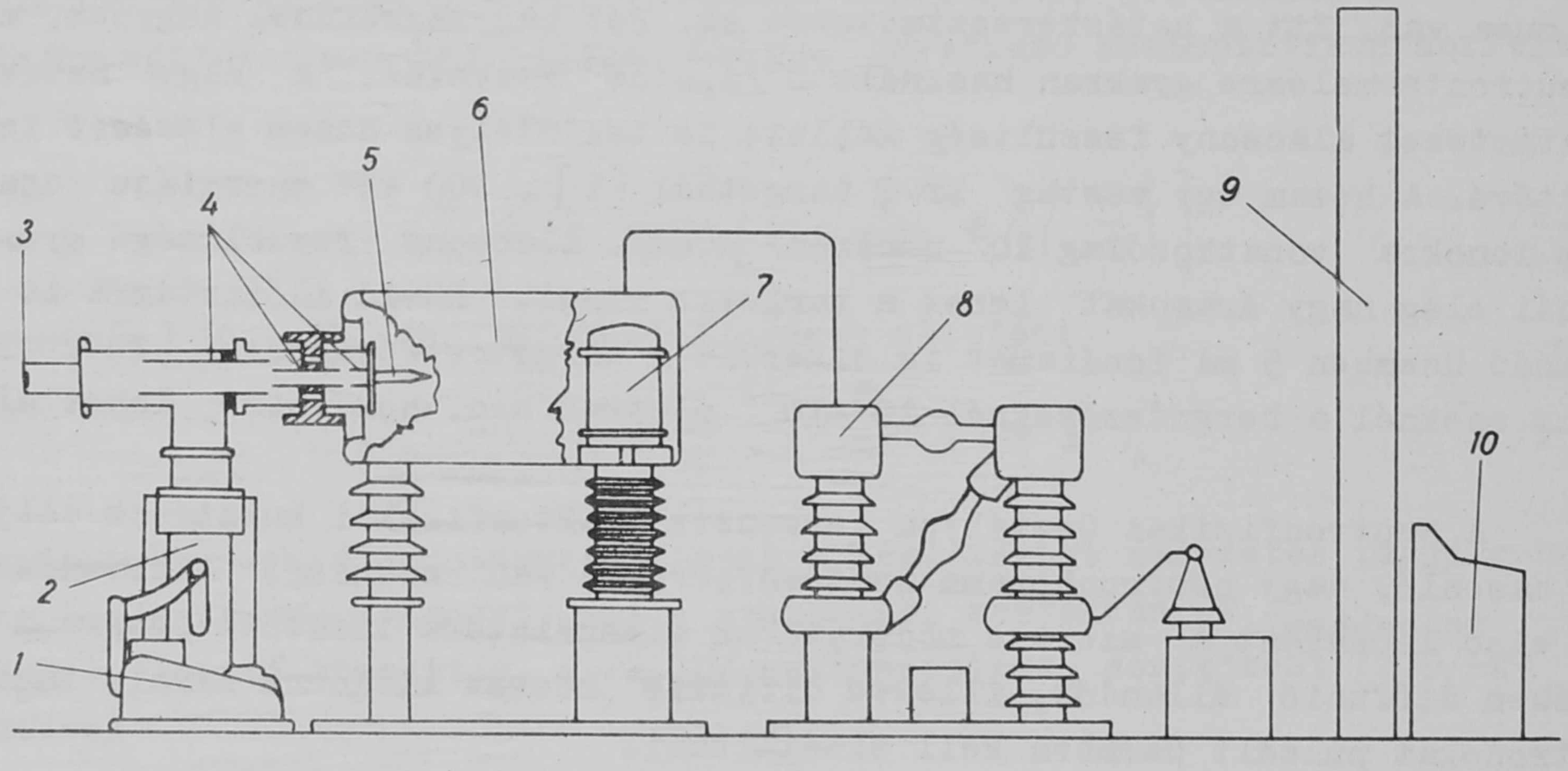
Az alábbiakban a pulzált üzemü neutronforrás épitéséről és egyes tapasztalatainkról számolunk be.

A berendezés leirása

Az 1. ábrán látható a berendezés vázlatos rajza. A neutrongenerátor lényegében egy 200 kV-os részecske gyorsitó, amellyel deutérium ionokat gyorsitunk. A gyorsitócső vizszintes elrendezésü. Igy a tervezett méréseknél nincs szükség eltéritő mágnesre és főleg nagyobb a target körül rendelkezés-

re álló hely. A gyorsitó feszültséget egy egyfokozatu kaszkád-generátor állitja elő. A nagyfeszültség porcellán szigetelőkön elhelyezkedő nagyméretü dobozhoz /ponton/ csatlakozik. A pontont mint szokásos, megfelelően lekerekitettük, hogy nagyfeszültségen a töltés elfolyása minimális legyen.

A pontonban helyeztük el azokat az anódpótlókat és más segédberendezéseket, amelyeknek nagyfeszültségen kell müködniök. Ezeknek a berendezéseknek az áramellátását egy 3 kVA teljesitményü egyfázisu generátor szolgáltatja. A generátort földpotenciálon elhelyezett 3,6 kW-os háromfázisu indukciós motor hajtja meg. A motor forgását eredetileg selyembetétes gumirozott szalag közvetitette. Ez a szalag azonban nem vált be, mert erősen tapadt, gyorsan kopott és végtelenitési helyének tökéletlensége miatt kb.3 Hz-es modulációt okozott a generátor 50 Hz-es feszültségében. Ezért áttértünk a tengely meghajtásra. A motor és generátor tengelyét 50 mm Ø-jü és 500 mm hosszu plexirud köti össze. A tengelyek közti kicsi axiális eltérést két rugalmas tengelykapcsoló kompenzálja. Mivel a generátor feszültségének stabilitását változó terhelés mellett is biztositani kivántuk, egy szénoszlopos feszültségszabályozót /Pintsch/ épitettünk be. Ez a berendezés 3 %-nál nagyobb feszültségingadozást nem enged meg, bármilyen is a terhelés a megengedett határokon belül.



1. ábra. A neutrongenerátor vázlatos rajza

1. Rotációs szivattyu
2. Olaj diffuziós szivattyu
3. Target
4. Elektródák
5. Ionforrás
6. Ponton
7. 3kVA-es generátor
8. Kaszkád generátor
9. Sugárvédelmi fal
10. Vezérlő

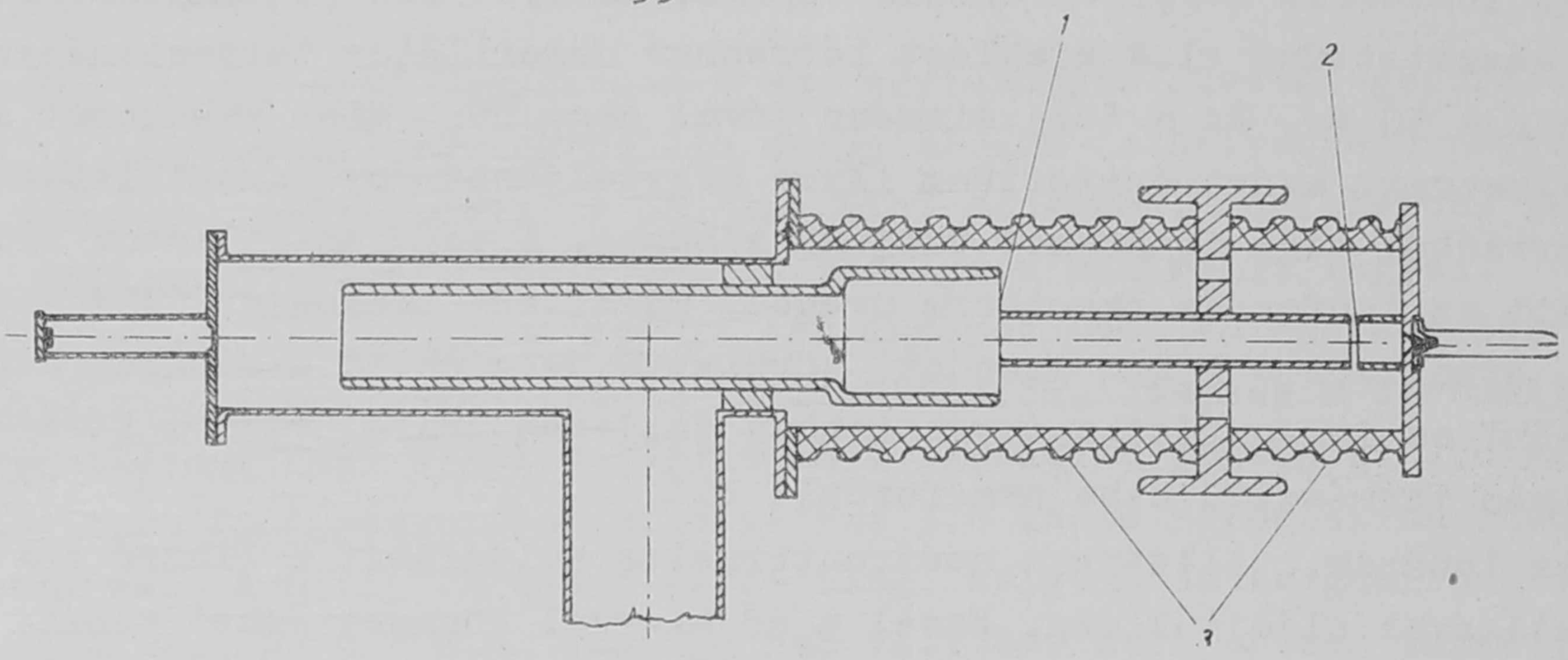
A gyorsitócső az állványra függesztett olajdiffuziós szivattyuhoz közvetlenül csatlakozik és az 1. ábrán látható módon nyulik be a pontonba. A gyorsitócső pontonba benyuló végén van az ionforrás, a másik végén pedig a triciumtarget.

Az ionforrás nagyfrekvenciás tipusu, amelyet Erő [3] tapasztalatai alapján készitettünk el.A kisülést létrehozó oszcillátor teljesitménye 300 W frekvenciája 50 Mc. Ez a teljesitmény jóval nagyobb, mint amekkorát általában alkalmaznak. Azért épitettünk ilyen nagyteljesitményü oszcillátort, hogy az ionforrásból nagy ionáramot tudjunk kihuzni. A nagy oszcillátor teljesitmény miatt az ionforrás rasotherm üvegből készitett ballonja néhányszor kilyukadt, ezenkivül a kvarc szondát körülvevő üveg rövid használat után elégett.Ezért az ionforrást a továbbiakban teljesen kvarc üvegből készitettük. Azóta ilyen természetü hiba nem fordult elő.

Az ionáram, illetve a neutrontermelés pulzálását a kihuzó feszültség pulzáltatásával oldottuk meg. Ezzel a módszerrel könnyen lehet néhány mikroszekundum időtartamu neutroncsomagokat előállitani, amilyenekre a tervezett méréseknél szükségünk van. Másrészt a pulzáltatásnak ez a módszere a hozam szempontjából sokkal előnyösebb, mint az ionsugár rés előtti sepertetése. A pulzáltatás céljára egy impulzusgenerátort használunk, amely 2-10 μsec. időtartamu, 50-1000 Hz frekvenciáju, 8 kV-ig terjedő amplitudóju impulzusokat állit elő. Az impulzusgenerátor egyben gondoskodik az oszcillátor kapuzásáról. Az oszcillátor néhány μsec-mal a kihuzó impulzus megjelenése előtt kezd müködni és néhány μsec-mal a kihuzó impulzus befejeződése után leáll.

Az ionoptikai rendszer két elektromos lencséből, az előfokuszáló- és a gyorsitó lencséből áll. Ezt a két lencsét három axiálisan elhelyezett fémhenger valósitja meg a 2. ábrán látható módon. A legrövidebb fémhenger, az előfókuszáló lencse első elektródája a ponton potenciálján van. A következő henger, amely az előfókuszáló lencse második és egyben a gyorsitó lencse első elektródája, a nagyfeszültségü részben elhelyezett anódpótlóból kapja a feszültséget. Ez a feszültség maximálisan 40 kV. A harmadik elektróda földpotenciálon van. A három különböző potenciálra helyezett elektródát két elizolit henger szigeteli el egymástól. Azért választottunk elizolitot porcelán helyett, mert ez könnyen esztergályozható és igy az elektródák egytengelyósége egyszerübben biztositható. Emellett az elizolit elektromos tulajdonságai kitünőek, mechanikai tulajdonságai is kielégitőek. A két elizolit henger közé elhelyezett tárcsa amely aluminium öntvényből készült, az előfokuszáló elektródát tartja. Ezt nagyméretüre választottuk, hogy az előfókuszáló elektródára becsapodó ionok által szállitott teljesitményt könnyen tudja szétsugározni.

A triciumot tartalmazó targetet vörösrézből készitett tartóra szereltük fel. A targettartóra kis fütőtestet erősitettünk, másrészt a hütés lehetőségét is biztositottuk. A diffuziós szivattyuból a vákuumtérbe jutó olajgőzök vékony olajbevonatot hoznak létre a targeten, aminek hatására a neutronhozam jelentősen lecsökken,sőt hosszabb üzemeltetés után teljesen megszünik.Ennek megakadályozására a targetet környezeténél magasabb hőmérsékleten, 100 C^{o}-on, tartjuk. Az általunk használt targeteknél a triciumot wolframra párologtatott Zr-réteg tartalmazza. A zirkoniumból 400 C^{o} körül eltávozik a



2. ábra. Az ionpptika

1. Gyorsitó lencse 2. Előfókuszáló lencse
3. Elizolit henger

tricium, ezért gondoskodtunk vizhütésről.A target hőmérsékletét réz-konstantán termoelemmel ellenőriztük. Méréseink szerint a target hütése csak folytonos üzemben és 200-300 μA-nél nagyobb áramok esetén szükséges, pulzált üzemben a 100°C biztositására a targetet füteni kell. Tapasztalataink szerint a target fütése sokat segit a neutronhozam megőrzésében.

A gyorsitóhelyiségben a berendezés müködése alatt a megengedettnél jóval nagyobb gamma- és neutronsugárzás lép fel. Ezért a berendezés vezérlése a szomszédos helyiségből történik. A vezérléshez szükséges jelfogókat és müszereket egy röntgen-készülék kapcsolódobozába épitettük be. Innen lehet ki- és bekapcsolni a szivattyukat, a ponton hálózatát és a kaszkád fütőgenerátorait, valamint a nagyfeszültséget. A nagyfeszültség változtatása is itt történik, a primer feszültség szabályozásával. A pontonban elhelyezett anódpótlók feszültségét is innen tudjuk változtatni.Ez ugy történik, hogy a ponton alatt földpotenciálon elhelyezett szervomotorok skálazsinór segitségével a pontonban lévő toroidok tengelyét hajtják meg. Megfelelő áttétel biztositja, hogy a variakok tengelye egy perc alatt forduljon egyet. A szervomotorok müködtetése is a kapcsolódobozba beépitett jelfogók segitségével történik. A kapcsolódobozban elhelyezett müszerek a nagyfeszültségü transzformátor primer áramát és feszültségét,valamint a nagyfeszültséget mérik. A nagyfeszültséget mérő müszer előtétje 440 db 3 Mohm-os, 2 W-os, 2 %-os ellenállásból áll.Az ellenállásokat olajjal töltött hengerben helyeztük el. A nagyfeszültségen müködő berendezések müszereit müszerlapon gyüjtöttük össze, amelyet a pontonnak a szomszédos helyiség felé néző falára szereltünk fel. Müködés közben ezeket a müszereket egy ólomüvegből és plexiből készült ablakon keresztül lehet leolvasni.

A tervezett kisérleteknél nagyszámu elektroncsövet és egyéb kapcsolási elemet tartalmazó regisztráló berendezést kell alkalmaznunk. A regisztráló és gyorsitó berendezésnél együttvéve a hibalehetőségek száma igen nagy.Ezért különösen nagy gondot forditottunk a berendezés üzembiztos müködési feltételeinek megteremtésére. A pontonban elhelyezett anódpótlókat tuláram -relékkel, a motorokat hőkioldó-kapcsolókkal láttuk el. Az elővákuum szivattyut hálózat kimaradás esetére automatikus lelevegőző szeleppel biztositottuk. A

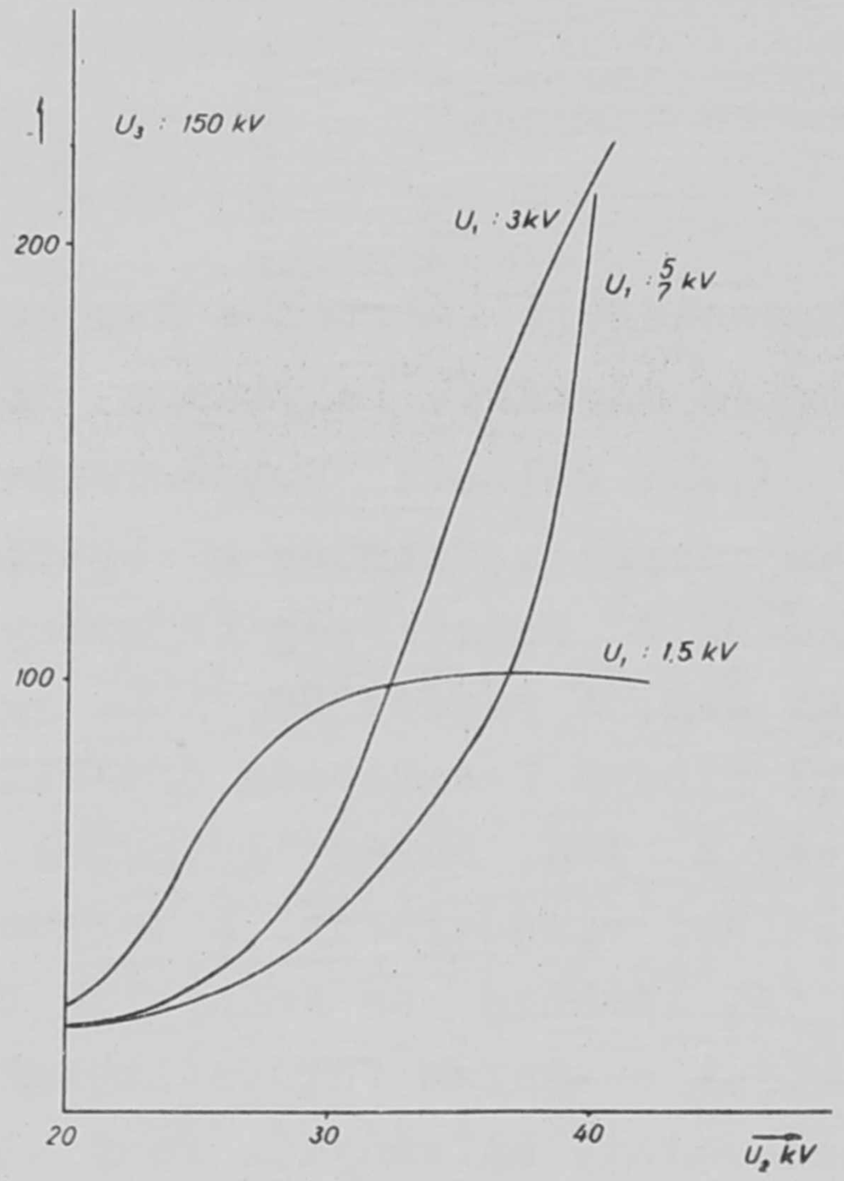
különösen nyáron gyakran jelentkező viznyomás ingadozás bizonytalanná teszi a diffuziós szivattyu müködését. Ezért a diffuziós szivattyu vizkörébe egy nyomáskiegyenlitőt és egy vizszivattyut épitettünk be, utóbbit a hálózat nyomásának csökkenése esetén egy kontakt manométer kapcsolja.

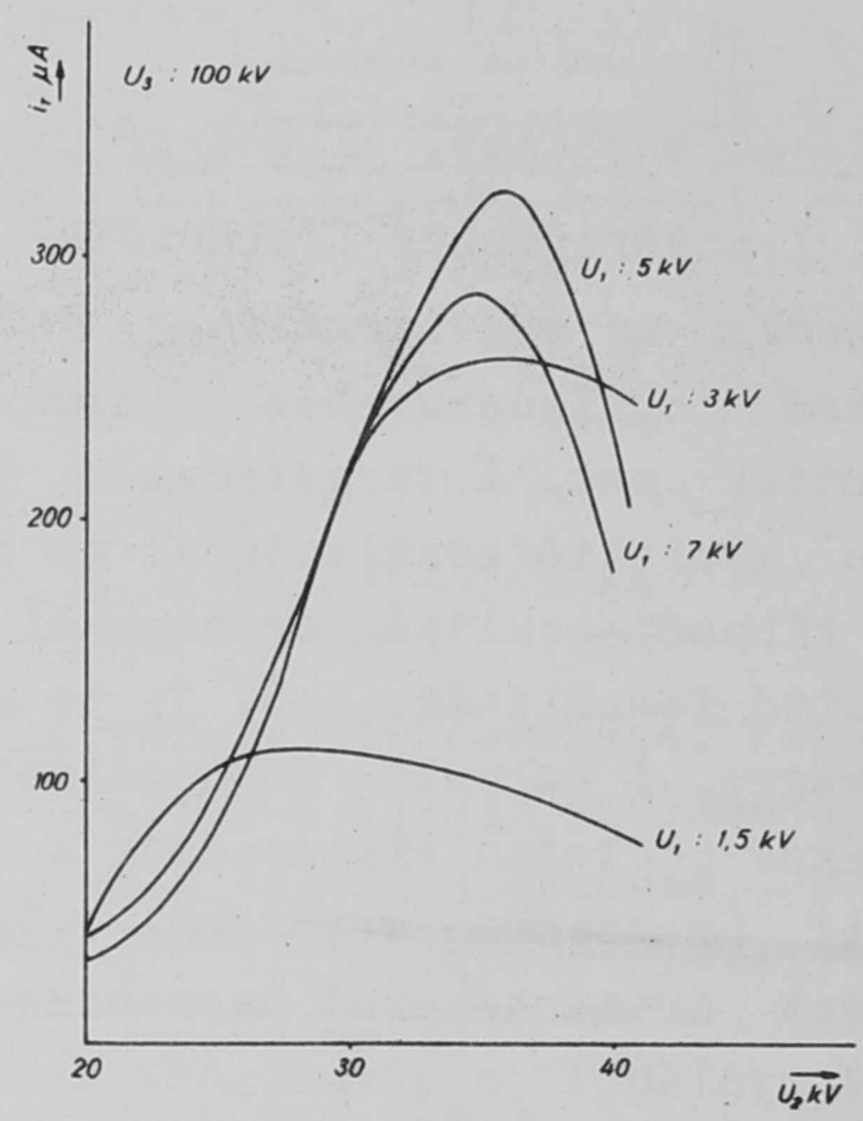
A berendezés müködése, ellenőrző mérések

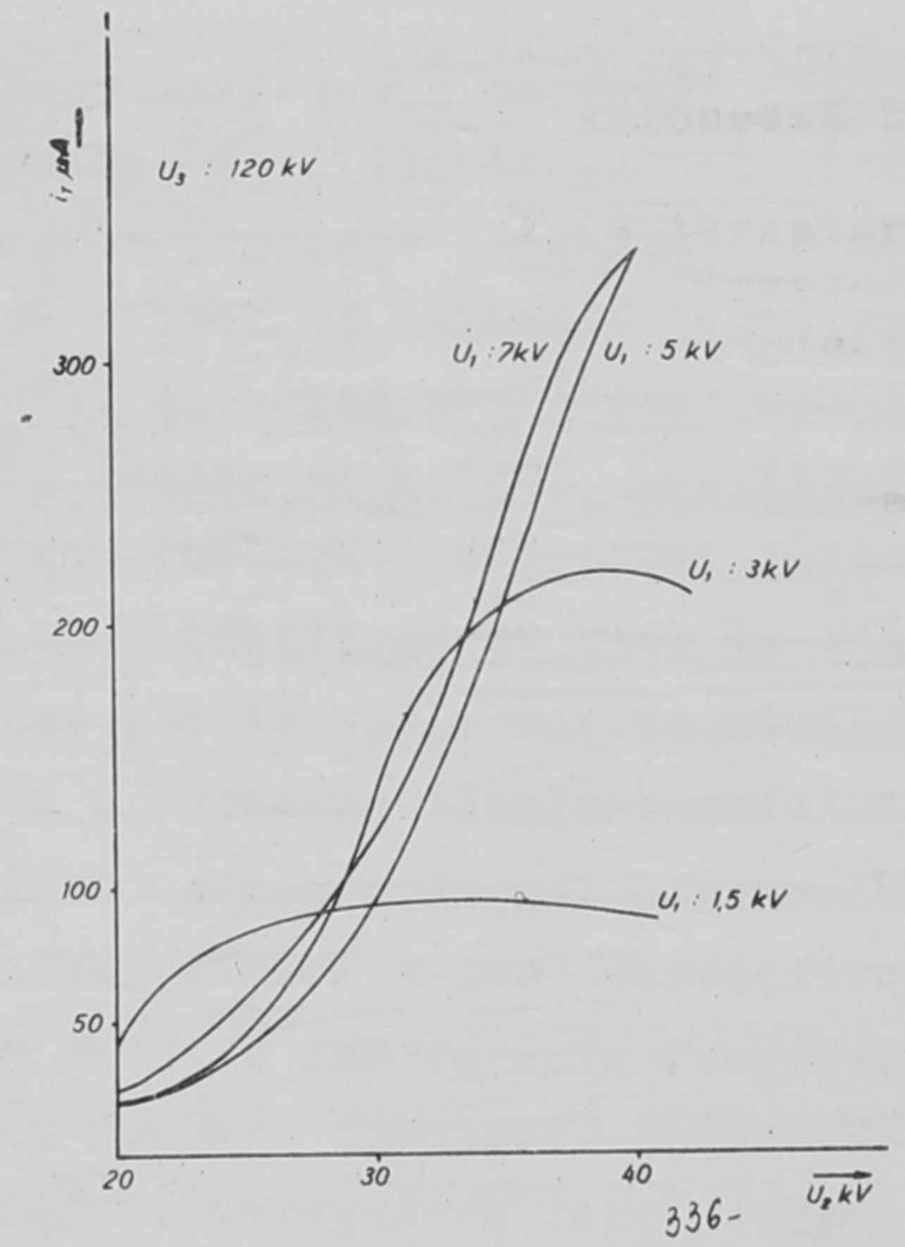
A lencserendszer fókuszálási tulajdonságait folytonos üzemben és impulzusüzemben is megvizsgáltuk. A fókuszálás mértékét folytonos üzemben a targetáram, impulzusüzemben a neutronok által keltett beütés-szám alapján állapitottuk meg. A targetáramot, illetve impulzusüzemben a beütés-számot konstans gyorsitófeszültségnél az előfókuszáló feszültség függvényében különböző kihuzófeszültség értékeknél mértük meg. A mérést 80, 100, 120 és 150 kV gyorsitó feszültség, 1,5; 3; 5; és 7 kV kihuzó feszültség értékeknél hajtottuk végre. A felvett fókuszálási görbék a 3-6. ábrán láthatók. A mért áramértékek pontosan visszaadják a fókuszálási viszonyokat. A target elé behelyezett üvegcsövön keresztül ugyanis jól látható az ionnyaláb alakja és igy a mért áramértékeket összehasonlithatjuk a nyaláb fókuszáltsági állapotával. A nyalábot a gázmaradék által kibocsátott halványkék fény teszi láthatóvá. A gázmaradékot a felgyorsitott ionok és elektronok gerjesztik. /3.4. 5.6. ábrákat lásd köv. old./

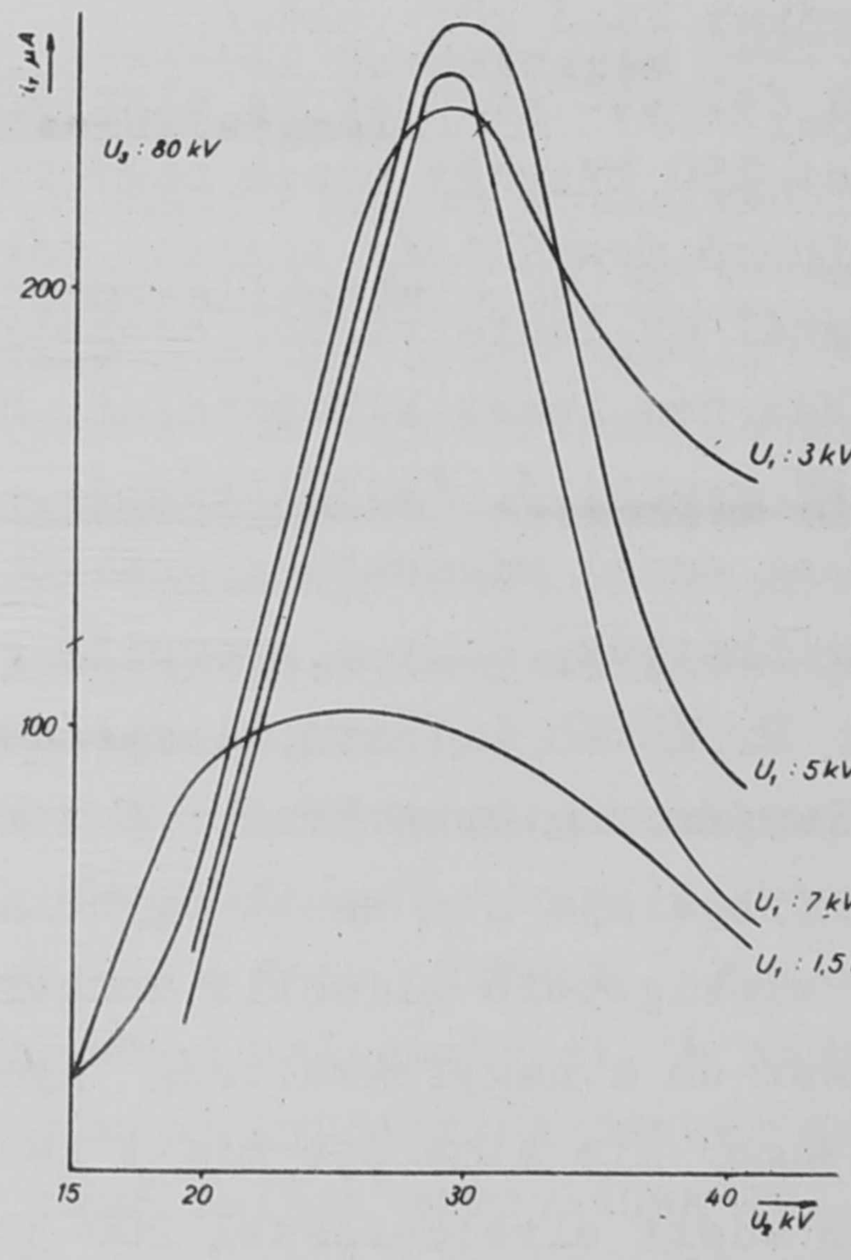
A felvett görbesereg alapján kiderült, hogy az ionoptikai rendszer a megkivánt 150 kV,vagy ennél nagyobb gyorsitó feszültségnél csak egészen alacsony kihuzó feszültség esetén fókuszálja a nyalábot. Alacsony kihuzó feszültségnél az ionforrásból csekély áramot lehet kihuzni, az ionforrás áramtartalékát nem lehet kihasználni. Ha a kihuzó feszültség magas, a fókuszálás 80-120 kV gyorsitó feszültségnél következik be. Vastag targetnél jó hozam eléréséhez ennél magasabb gyorsitó feszültség szükséges. Mindent egybevetve megállapithatjuk, hogy a gyorsitó optikája az áram szempontjából nem kielégitő. A 2. ábrán látható elektróda elrendezés erősen eltér attól, amit számitás alapján megterveztünk. A tervezett elrendezésnél ugyanis a gyorsitó lencse középsikja nem esett egybe az előfókuszáló feszültséget a földpotenciáltól elszigetelő elizolit henger középsikjával, ami a lencse terének deformálását és a nagyfeszültség gyakori átütését okozta. Ezt a hibát az elizolit henger kis átmérője miatt csak a fókuszálás rovására tudtuk megszüntetni.Az adott elrendezéssel 200-300 μA áramot lehet a targetre fókuszálni.A korábbi elrendezésnél, amelyet a gyakori átütések miatt változtattunk meg, 2-3 mA áramot lehetett a targetre vinni. Az áram növelése céljából az optikát a közeljövőben átalakitjuk.

A targeten mért áram jelentős részét nem az ionok, hanem az ionok által kiváltott szekunder elektronok hozzák létre. A neutronhozam megállapitásához a tiszta ionáram értékét kell ismerni. Ennek meghatározására mint szokásos, ellenteret alkalmaztunk olymódon, hogy a targetből kiváltott szekun-







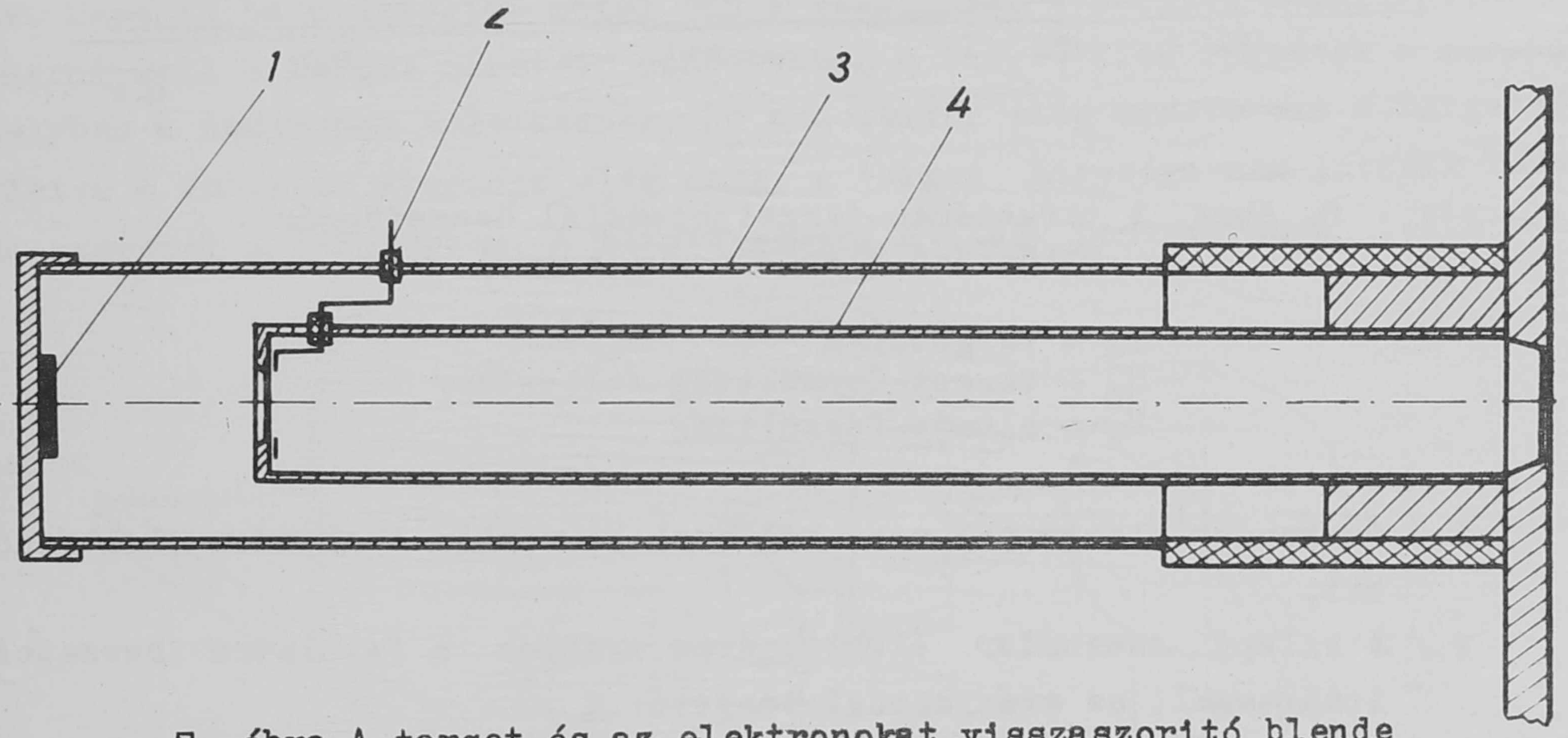


3.-4.-5.-6. ábra

Fókuszálási görbék

U_1 = kihuzó feszültésg
U_2 = előfókuszáló feszültség
U_3 = gyorsitó feszültség
i_T = targetáram

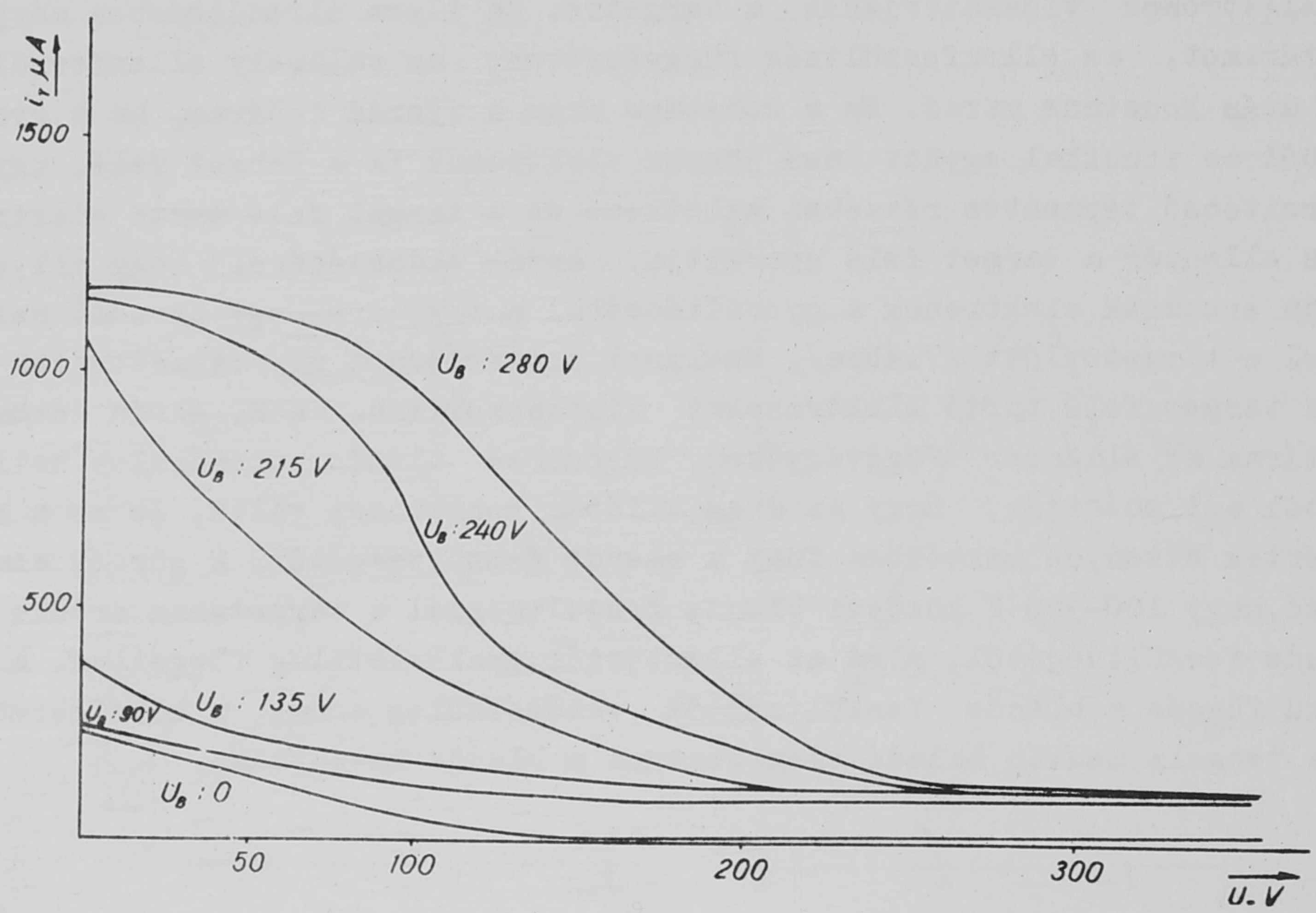
der elektronok visszatérjenek a targetre. Ha ilyen elrendezésben mérjük a targetáramot, az ellenfeszültség függvényében, az valamely ellenfeszültség érték után konstans marad. Ez a konstans áram a tiszta ionáram, ha a gyorsitócsőből az ionokkal együtt nem jönnek elektronok is a target felé, ugyanis a gyorsitócső térmentes részében keletkező és a target felé tartó elektronokat az ellentér a target felé gyorsitja. Annak eldöntésére, hogy milyen arányban érkeznek elektronok a gyorsitócsőből a targetre, egy blendét helyeztünk el a target előtt /7.ábra/, amelynek potenciálját ugy választottuk meg, hogy a target felé tartó elektronokat visszaszoritsa. A 8. ábrán látható a targetáram az ellentér függvényében, különböző blende-potenciálok mellett. A görbék azt mutatják, hogy az áram valóban konstanssá válik, de ez a konstans érték bizonyos mértékben függ a blende feszültségétől. A görbék alapján látható,hogy 100-300 V közötti blende feszültségnél a targetáram értéke mind a blende feszültségétől, mind az ellentértől gyakorlatilag független. A kismértékü függés a blende feszültségtől valószinüleg annak a következménye, hogy a tengely mentén haladó elektronokra a blende hatástalan.



7. ábra A target és az elektronokat visszaszoritó blende

1. Target
2. Blende
3. Üveghenger
4. Rézhenger

A tiszta ionáram meghatározására vonatkozó fenti méréseknél az ionáramot egy 9 cm átmérőjü targettartó fémlapon mértük. Fókuszált nyalábnál az ionok tulnyomó többsége természetesen egy kis, 2-3 mm átmérőjü felületre esik. Mégis célszerünek tartottuk a tulajdonképpeni targetre /14 mm Ø-jó felület/ jutó tiszta ionáram megmérését. Ehhez a targetrészt két, egymástól elszigetelt részre bontottuk - a középső "kistargetre" és az ezt körülvevő "nagytargetre" - és ezekre a földhöz képest különböző feszültséget adtunk,az áramukat is külön mértük. A mért áramértékekből a következő feltevésekkel kaptuk meg a tulajdonképpeni targetre jutó tiszta ionáramot:



8. ábra. A targetáram-targetpotenciál összefüggés
különböző blendefeszültségnél

i_T = targetáram
U_T = target-feszültség /ellentér/
U_B = blende-feszültség

1./ Szekunder elektronok nem váltanak ki ujabb szekunder elektronokat,

2./ A kilépő szekunder elektronáram arányos a felületre becsapodó ionárammal, az arányossági tényező: $\underline{a}$,

3./ a pozitivabb targetrész a másikról kilépő minden szekunder elektront összegyüjt.

A kistargetre fókuszált tiszta ionáramot /i/ az

$$i = I_1 + \frac{a}{1 + a} I_2$$

kifejezés adja meg, ahol I_1 a kistargeten, I_2 pedig a nagytargeten mért áram. Az arányossági tényezőt az

$$a = \frac{I_1' - I_1}{I_1 + I_2}$$

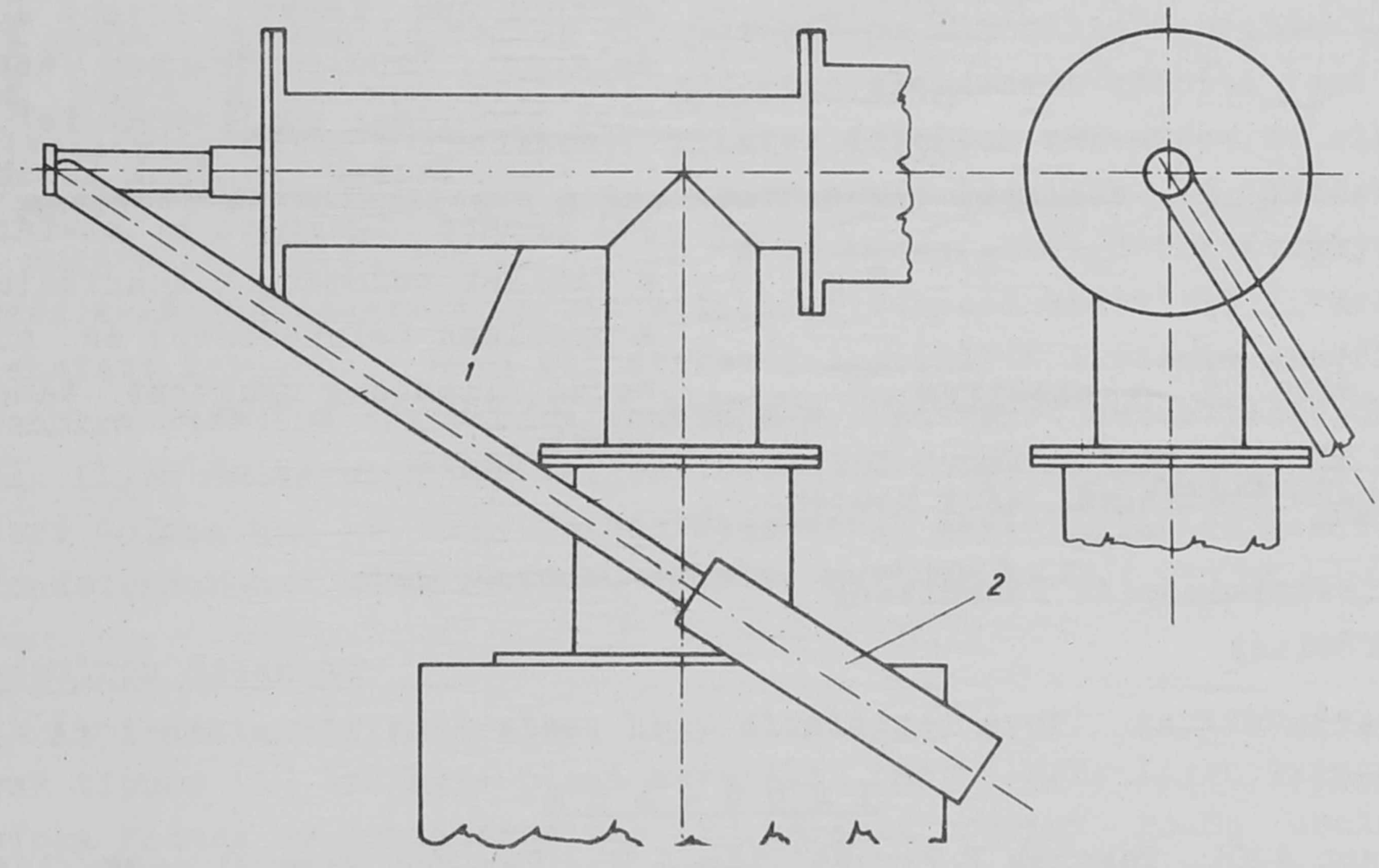
összefüggésből határoztuk meg. I_1' a kistargeten mért áram, miután a kistarget és nagytarget feszültségét felcseréltük. A következő táblázatban megadjuk az egyik mérésünk adatait.

Kistarget: V	Nagytarget: V	Kistarget: μA	Nagytarget: μA	Kistarget + nagytarget; μA
300	300	+ 780	- 600	180
300	200	- 30 /I_1/	+ 210 /I_2/	180
200	300	+ 960 /I_1'/	- 780	180

Ezekből: a = 5,5 és

i = 148,5 μA

A neutronhozamot $T^3/d,n/He^4$ reakció során keletkező alfa-részecskék mérésével határoztuk meg. Az alfa-részecskéket plasztik-foszforral és FEU-19 multiplierrel detektáltuk. Az alfa detektor elhelyezése a 9.sz. ábrán látható. A detektort távol helyeztük el a targettől egyrészt, hogy a számlálót ne terheljük tul, másrészt azért, hogy a térszöget könnyebben megállapithassuk. Ugyanis,ha a detektor közel van a targethez, a térszög megállapitásához ismerni kell a target méretét, pontosabban a target azon részének a méretét, amelyben a neutronok keletkeznek. Ha a detektor elég messze van a targettől, illetve a detektor átmérője elég nagy, a target nagysága nem játszik lényeges szerepet a térszögben, a target gyakorlatilag pontszerünek tekinthető.



9. ábra. Az α -detektor elhelyezése

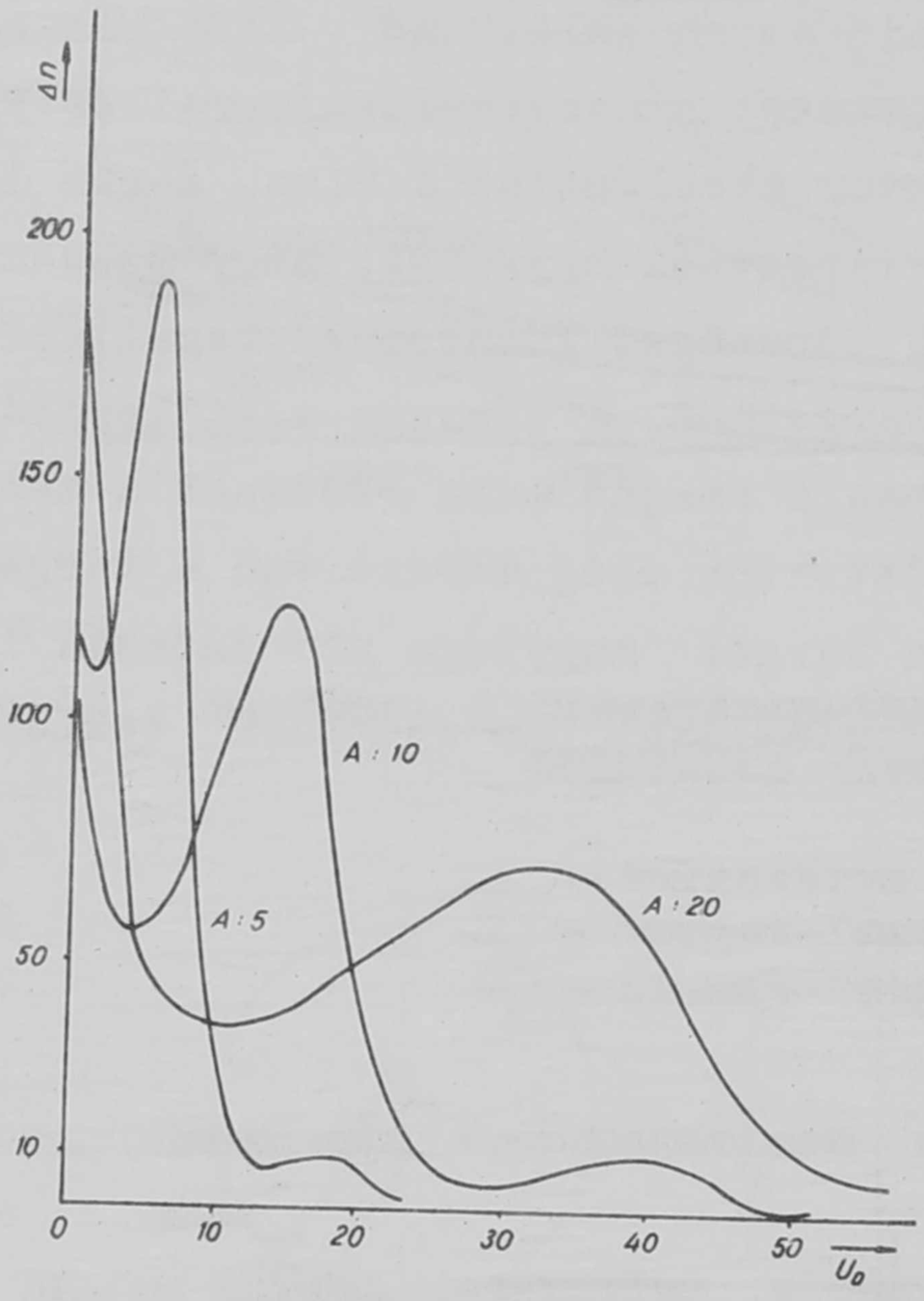
1. Gyorsitócső 2. α -detektor

A hozammérésnek ez a módja azon alapszik, hogy az alfa detektor elérhető hatásfoka közel 100 %. A detektor hatásfokáról az alfa-részecskék által létrehozott impulzusok amplitudó spektruma alapján győződhetünk meg /10. ábra/. A görbék elején a monoton csökkenő szakasz a multiplier zajától, fénytől és a tricium bétáitól származik. A hozammérésnél az alfa impulzusokat intengrálisan mértük olyan diszkriminációs feszültségnél/tizszeres erősitésnél 2 V/, amelynél a zaj impulzusok már nem játszanak lényeges szerepet. Ilymódon az alfákat mintegy 96 %-hatásfokkal detektáltuk.

Méréseink szerint a neutronhozam 150 kV gyorsitó feszültségnél 3.10^7 neutron/ µCoul. A hozam igen erősen függ a target felületének tisztaságától. Hosszabb ideig használt targetnél a neutronhozam 2.10^5 neutron/ µCoul. volt.

A hozam mérésénél a tiszta ionáramot a korábban emlitett módszerrel mértük. Ezeknél a méréseknél a gyorsitó áramát célzatosan lecsökkentettük 10-20 µA-re, ugyanis a beépitett sugárvédelem ellenére folytonos üzemben dozimetriai okokból nem lehet nagyobb árammal dolgozni. Impulzusüzemben dozimetriai problémák nem lépnek fel.

Ezuton mondunk köszönetet Pál Lénárd igazgató h. elvtársnak, a fizikai tudományok kandidátusának, a probléma felvetéséért és munkánk során állandóan nyujtott támogatásáért.



10. ábra Az α-spektrum

Δn = a differenciál diszkriminátor közbeiktatásával mért beütésszám

U_D = diszkriminációs feszültség

A = erősités

Irodalom

[1] Hanson A.O., Taschek P.F., William J.H., Rev.Mod.Phys.21, 635 /1949/.

[2] Peck R.A. Jr., Eubank H.P., Rev. Sci. Inst. 26, 444 /1955/

[3] Erő J.: Kandidátusi disszertáció /1954/

Érkezett 1959. szept.23.

KFKI Közlemények 7. évf.5.szám, 1959.

NAGY FELBONTÓKÉPESSÉGÜ SZCINTILLÁCIÓS NEUTRONDETEKTOROK

I.

Irta: Lajtai (Lukovics) Albert*
Radiológiai Osztály

Összefoglalás

Vizsgálataink eredményeként sikerült nagy felbontóképességü szcintillációs gyors neutron detektort készitení, amely alkalmas nagy gamma háttér esetében is gyors neutronok detektálására. A cikk második részében a nagy felbontóképességü lassu neutron detektorokkal fogunk foglalkozni.

Az Egyesitett Atomkutató Intézet szinkrofazotronjának lineáris protongyorsitójánál (p, n) reakcióval gyors neutronok keletkeznek. A gyors neutronok energiája 1 - 9 MeV, kb. 4 MEV átlagenergiával. Mivel a gyorsitó impulzusüzemben müködik, a neutronok is impulzusokban keletkeznek, mégpedig 12 secundumonként kb. 3oo millisecundumos időtartalommal 0,0244 kitöltési tényezővel. A proton, illetve gyors neutron impulzusokkal együtt nagy intenzitásu gamma sugárzás is fellép kb. 5oo keV-os maximális energiával. /A 9 MeV-es lineáris protongyorsitónak gyorsitó elektródái közötti feszültség 5oo kV./ Feladatom olyan berendezés, illetve detektor tervezése és elkészitése volt, amellyel a fentemlitett gyors neutronokat legalább 1% hatásfokkal, a gamma sugarakat legfeljebb 10^{-4} - 10^{-5}%-os hatásfokkal detektálhatjuk. A berendezés felbontóképessége a kis kitöltési tényező miatt 10^{-8} secundumnál nem lehetett kevesebb. Ezen feltételeket egyrészt a lineáris gyorsitó gyors neutronokra történő dozirozása szabta meg, másrészt szcintillációs módszerekkel ilyen feltételek még teljesithetők. A probléma megoldására két fajta módszert dolgoztunk ki: nagy felbontóképességü szcintillációs gyors és lassu neutrondetektorokat készitettünk, illetve mértünk ki.

Gyorsneutron detektor

Az irodalomból ismeretes, hogy általában gyors neutron detektorként Hornyak tipusu [1] ZnS/Ag/+ plexi keveréket használnak. Ilyen tipusu foszfor hatásfoka Koontz és munkatársainak [2] mérései szerint Po-Be neutronforrás gyors neutronjaira 0,3%, 1 MeV-es energiáju gamma sugarakra pedig 10^{-4}%. Hátránya, hogy utánvilágitási ideje 10^{-5} sec. és ezért nem felelt meg a mi céljainknak. Másrészt a cinkszulfid átlátszatlansága miatt a keverékből készült

---

* Beszámoló az E.A.I.-ben 1958. febr.-aug.-ig végzett munkáról.

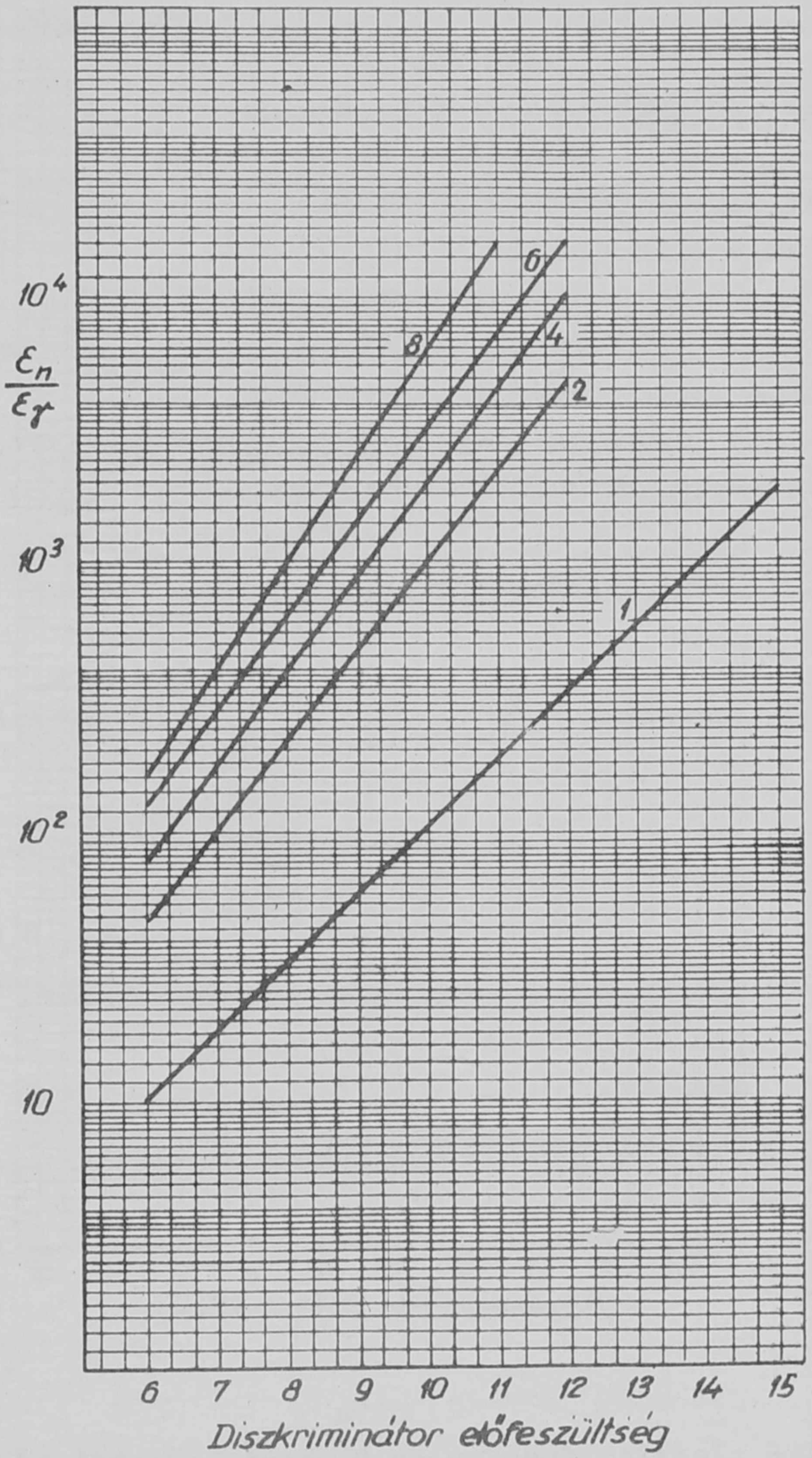
detektorlemez vastagsága 6 mm fölé nem növelhető és ezáltal hatásfoka sem növelhető tovább. Plasztik foszfor sem alkalmas, bár csaknem tetszőleges méretben átlátszó és utánvilágitási ideje is 10^{-9} sec. nagyságrendü. Plasztik foszfor gyors neutron detektorként csak olyan esetben alkalmazható, amikor egyáltalán nincs, vagy igen kis intenzitásu gamma sugár háttér van csupán jelen.

Felvetődött annak lehetősége, hogy a Hornyak foszfor elvét követve, ZnS helyett plasztik foszfort és plexit keverjünk és ezáltal a két fajta foszfor előnyös tulajdonságait egyesitsük. Ilyen tipusu, plasztik foszfor + plexi összetételü szcintilláló anyagban a neutron detektálás a következőképen történik. Feltételezve 4 MeV-es meglökött protonokat és a kisérletek folyamán használt Co^{60} gamma sugárforrás által Compton kölcsönhatás eredményeként kiváltott kb. 500 KeV-es elektronokat, ezek hatótávolsága plasztik-foszforban 0,3 mm, az 1,1 és 1,3 MeV-es gamma sugár háttérből származó kb. 500 KeV-es elektronok hatótávolsága pedig 2 mm. Ha most 0,3 mm átmérőjü plasztik foszfor részecskéket egyenletesen elosztva elhelyeznénk egy átlátszó nem szcintilláló közegben egymástól 2 mm távolságra, akkor feltehetően egy nagyfelbontóképességü, átlátszó és ennek megfelelően tetszőleges méretü és nagy hatásfoku gyors neutron detektort kapnánk. Sugárabszorpció hatására nagymértékü fotonkibocsátás ugyanis csak a plasztik részecskékben történik. A protonok ezekben teljes energiájukat elveszithetik, mig az elektronok az energiájuknak csak egy kisebb részét adják le. Nem szcintilláló, de átlátszó közegnek a plexi kiválóan megfelel, sőt nagy proton tartalma is előnyös, mert a neutronok hatására keletkezett meglökött protonok egy része a plasztik foszfor részecskékbe jut és ott szcintillációt idéz elő, ezáltal nő a detektor hatásfoka. Természetesen figyelembe kell még venni, hogy az elektronok 0,3 mm-nél nagyobb átmérőjü részecskékben is kevesebb atomot gerjesztenek, mint a protonok és igy kevesebb a kibocsájtott fotonszám is. Ezért esetleg 0,3 mm-nél nagyobb átmérőjü részecskék is alkalmazhatók. Másrészről azonban a kisebb plasztik foszfor átmérő célszerübb azon megfontolásból, hogy kisebb részecskéknél a felület/térfogat viszony jobb és igy a felületről a meglökött protonok nagyobb valószinüséggel szóródnak a szcintilláló foszforba. Ilyen méretü plasztik foszfor részecskék és plexi részecskék előállitása és egymásba ágyazása igen nehéz müvelet, amelyet már korábban próbáltunk sikertelenül.

Ezért felmerült annak lehetősége, hogy vékony lemezek formájában plasztik foszfort és plexi rétegeket egymás fölé helyezve, a fentebb tárgyalt gyors neutron detektorhoz hasonló foszfort kapjunk. A plasztik foszfor rétegeket 1 mm vastagságig tetszőleges vastagságban lehet előállitani plasztik foszfor és toluol oldatból üveglapra kiöntve [3]. A rétegvastagság változtatása a plasztik foszfor és a toluol koncentrációjának, illetve viszkozitásának változtatásával lehetséges. Az oldatot az üveglapra kiöntve, a toluol elpárolgása után /kb. 24 óra/ tetszőleges nagyságu és vastagságu plasz-

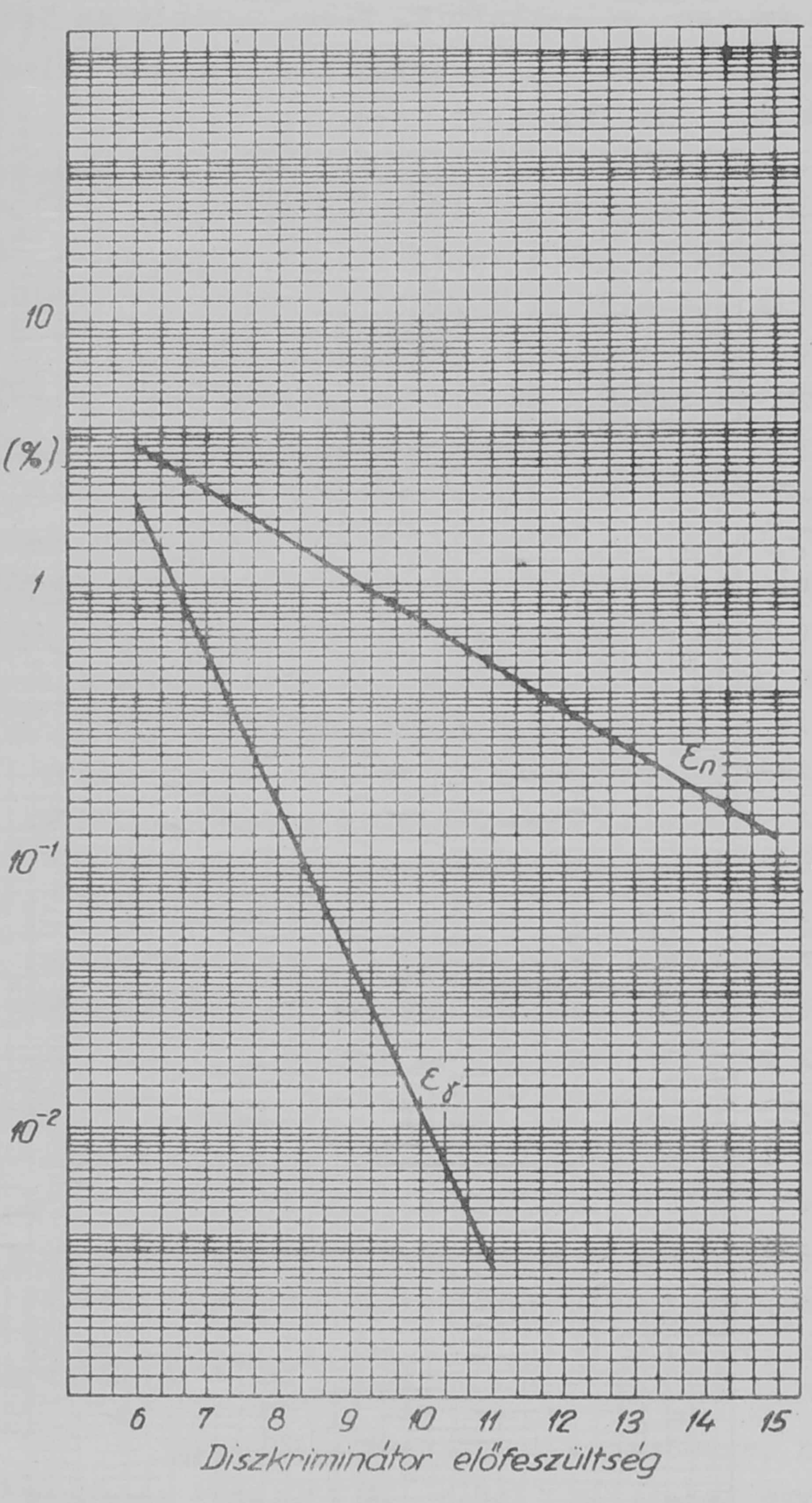
tik foszfor lemezeket kaphatunk. Ezen plasztik foszfor fóliákat és a plexi lemezeket egymás fölé helyezve, majd szilikon olajjal, vagy préseléssel optikailag homogénné téve, olyan gyors neutron detektort kaptunk, amellyel méréseink alapján a fent emlitett problémát sikerült megoldani. A plexi lemezek vastagságát minden esetben 2 mm-nek választottuk. Ebben ugyanis az 500 keV-es energiáju elektronok abszorbeálódnak, igy egyetlen elektron sem halad át két plasztik foszfor ré-

tegen. A plasztik foszfor lemezek optimális vastagságát empirikus uton állapitottuk meg. 0,2, 0,3, 0,6, és 1 mm vastag lemezekkel végeztünk méréseket. Mérési eredményeink szerint a 0,4 - 0,6 mm-es plasztik lemezek bizonyultak a legjobbnak, amennyiben Po-Be neutron forrás esetén ezen vastagságoknál volt optimális a neutron detektálás ε_n hatásfoka és az $\varepsilon_n/\varepsilon_\gamma$ viszony. (ε_γ a gamma sugarak detektálásának hatásfoka, méréseinknél történetesen a Co^{60} gamma sugárzása.) Az 1. ábrán látható, hogyan növekszik az $\varepsilon_n/\varepsilon_\gamma$ viszony a rétegek számának növelésével 0,4 mm vastag plasztik foszfor és 2 mm vastag plexi lemezek esetében. Természetesen a neutrondetektálás hatásfoka a rétegek számának növelésével nő, de 8 réteg fölé már nem volt érdemes menni; az optimális ε_n és $\varepsilon_n/\varepsilon_\gamma$ értékeket a 8 plasztik foszfor fólia és 8 plexi lemez esetében kaptunk.



1. ábra

Az $\varepsilon_n/\varepsilon_\gamma$ hányados növekedése a plasztik foszfor rétegek és a plexi lemezek számának növelésével



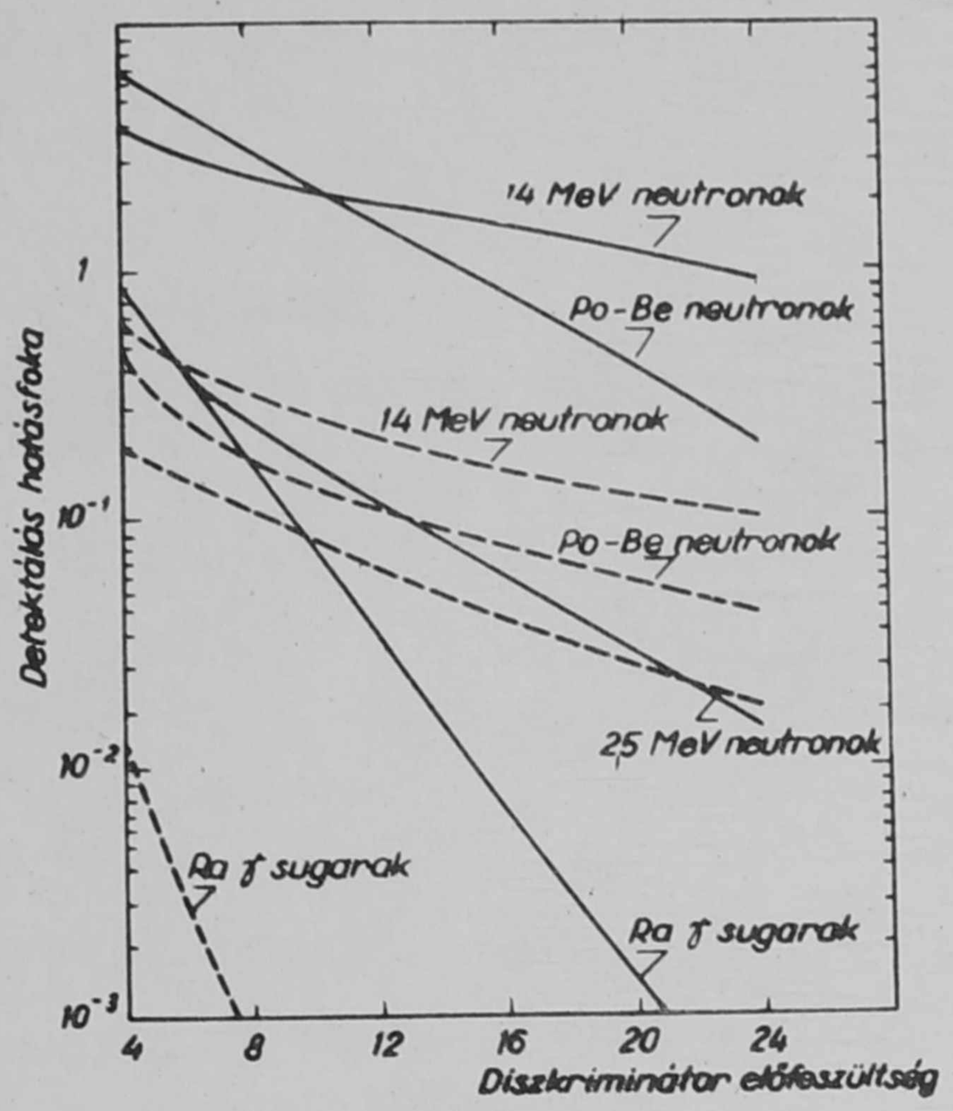
2. ábra

A 8 plasztik foszfor és 8 plexi lemezből készült gyors neutron detektor hatásfok görbéi különböző sugárzásokra

en nagyobb hatásfoku és közepes atomszáma miatt mint a Hornyak foszfor.

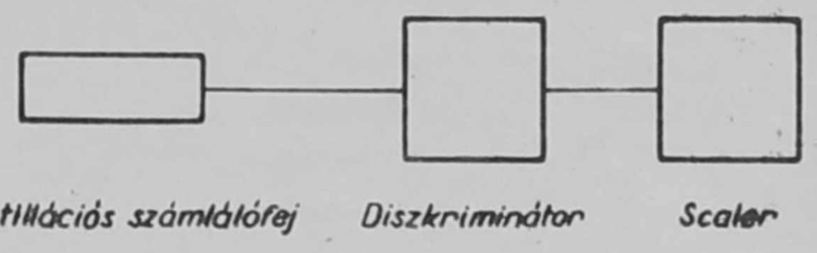
Ezen detektor hatásfokát, mint a diszkriminátor előfeszültség függvényét látjuk a 2.sz. ábrán Po-Be neutronforrás és a Co^{60} gamma-sugárzás esetében. Az ábrából látható, hogy 1 %-os gyors neutron detektálási hatásfok esetén a gammasugárzás detektálási hatásfoka 3.10^{-4}%.A lineáris gyorsitónál, ahol a primer gamma-sugárzás energiája kisebb, a feltételek a neutron-gamma -sugárzás diszkriminálására még jobbak,ilymódon a célkitüzésnek valóban megfelelő gyors neutron detektort sikerült előállitani.

Később az irodalomból értesültünk, hogy plasztik foszfor részecskék és egy átlátszó anyag keverékéből gyors neutron detektort elkészitettek és ezzel még jobb eredményeket kaptak Brown és Hoope [4]. Ők 177-47 mikronos plasztik részecskéket kevertek 3%-ban polistirolba és az igy kapott foszfort összehasonlitották Hornyak tipusu foszforral. Mérési eredményeik a 3.sz. ábrán láthatók. Ők is megállapitották, hogy ilyen tipusu gyors neutron detektor rövidebb utánvilágitásu, átlátszó és ennek megfelelőbben jobban szövetekvivalens ,



3. ábra

Szcintilláló plasztik foszfor és polistirol /kihuzott/, valamint cinkszulfid és plexi /szaggatott/ gyors neutron detektorok hatásfok görbéi különböző sugárzásokra



4. ábra

Méréseinket a 4.sz. ábrán vázolt berendezéssel végeztük. Egy FEU - 19 fotomultiplierről jövő jeleket közvetlenül egy diódás integráldiszkriminátorra vittük,majd ezeket scalerrel számoltuk.

Végül köszönetet mondok V.N.Lebegyev, E.N.Matvejeva, M.N. Medvegyev és L.J. Zsilcova munkatársaknak a munkámban nyujtott segitségükért.

Irodalom

[1] Hornyak W.F., Rev.Sci.Instr. 23, 264 /1952/
[2] Koontz P.G. és munkatársai, Rev.Sci.Instr. 26, 352 /1955/
[3] Zsilcova L.J., Medvegyev M.N., E.A.I.különlenyomat /1957/
[4] Brown B. és munkatársai, Nucleonics 16, 4 /1958/

Érkezett 1959. szept. 25.

A kiadásért felelős a Felsőoktatási Jegyzetellátó Vállalat igazgatója

Megrendelve: 1959 XI.17 Példányszám: 450
Készült Rotaprint eljárással az MSZ 5601-54 Á és MSZ 5602-55 Á szabványok szerint 10.8 (A/5) ív terjedelemben 44 ábrával

FELSŐOKTATÁSI JEGYZETELLÁTÓ VÁLLALAT
Felelős: Heitter Imre
Táskaszám: 9-1532

T. sz.: 9—1532