

## ALKÁLIGŐZÖK FÉNYABSZORPCIÓJÁRÓL ÉS FOTOGRAFIKUS MÉRÉSÉNEK MÓDSZEREIRŐL II.

DR. MOLNÁR DEZSŐ

(Közlésre érkezett: 1974. december 9.)

Az alkálígőzők spektroszkópiai úton mért állandóira a szakirodalomban alig találunk adatokat. Ez is magyarázata annak, hogy figyelmünk az alkálígőzők pontosabb megismerése felé fordult. A fizikai állandók között a viszonylag legkönnyebben mérhető emissziós spektroszkópiai adatok ismeretesek. Ezek összefoglalását [1] táblázatos mű adja, amelynek az alkáliákra vonatkozó fontos részletét az I. táblázat tartalmazza. A dolgozat témája szervesen csatlakozik az egri tanárképző főiskola spektroszkópiai laboratóriumának azon vizsgálataihoz, amelyek alkáli-hidrid-molekulák elektronsávszínképeire irányulnak a hidrid-kötés pontosabb megismerése céljából. Részletesebb céljukat és jelenlegi stádiumát [2] tartalmazza.

Ismeretes, hogy alkáli-hidridek a színeképük gerjesztésekor kémiai egyensúlyban vannak termikus disszociáció-termékeikkel: a  $H_2$ -gázzal és az alkálígőzővel. E kémiai egyensúly állandójáról azonban vajmi keveset tudunk [3], [4], noha ismerete az alkáli-hidrid molekulák spektroszkópiai gerjesztésének határfoka szempontjából rendkívül fontos lenne. A disszociációs egyensúlyi állandó kísérleti meghatározása a kálium-gőz fugacitásának egyidejű mérését is feltételezi. E célból azonban célszerű abszorpciós spektroszkópiai mérőmódszert kidolgozni. Ez a dolgozat végső soron ezt a célt kívánja elősegíteni. Legközvetlenebb célja pedig az, hogy a káliumgőznél a látható tartományban megvizsgálja mérések alapján a vonalintenzitás-viszonyokban — az elméleti következtetések alapján — várható eltérést. A megoldás érdekében két különböző hosszúságú, olyan gázküvettaát alkalmaztunk, amely egyező állapotú káliumgőzzel volt megtölthető. Ennek elérésére kézenfekvő volt egy keresztküvettaát szerkeszteni, azonos kivitelű ablakokkal, de különböző hosszúságú küvettaágakkal. A követett mérés elvét az 1. ábra mutatja be.

Az ábrán szereplő jelölések a következők:

W = W-szalaglampa,

$L_1-L_3$  = leképező lencserendszer,

Sz =  $L_1$ -re montírozott kék színszűrő,

$P_1-P_4$  = BK üvegprizmák a fénynyaláb tereléséhez,

$Kü_1$  = 800 mm hosszúságú küvettaág,

$Kü_2$  = 400 mm hosszúságú küvettaág,

—— = fényút a rövidebb küvetta átvilágításánál,

- - - - = fényút a hosszabb küvetta átvilágításánál.

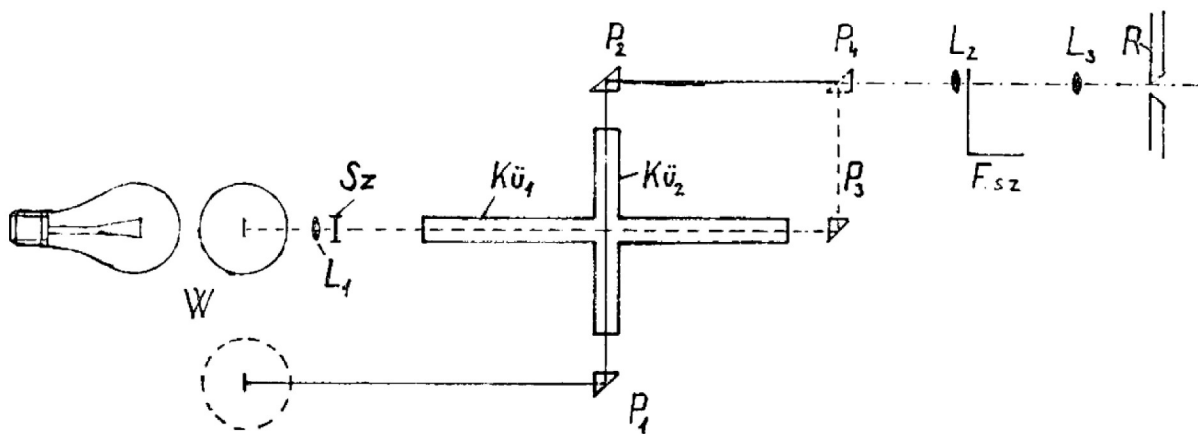
I. táblázat

Néhány spektroszkópai irodalmi adat alkálígőzőkre

$\lambda_{[A]}$	Intenzitás		Intenzitás	Gerj. energia	Átmenet	Oszc. erősség	
	Iv	Szikra				Absz.	Rel.
Li ( $n = 29$ )							
I 8126,52	1000	—	—	3,37	$2^2P - 3^2S_{1/2}$	—	—
I 6707,84*	3000R	200	U1	1,9	$2^2S_{1/2} - 2^2P; 2^2P - 2^2S_{1/2}$	0,71	—
I 6103,64*	2000R	300	U3	3,9	$3^2D - 3^2F$	—	—
I 4971,99	500	—	—	4,32	$2^2P - 4^2S_{1/2}$	—	—
I 4602,86*	800	—	U4	4,5	$2^2P - 4^2D$	—	—
I 3232,61*	1000R	500	U2	3,8	$2^2S_{1/2} - 3^2P$	0,009	—
I 2741,31	200	—	—	4,52	$2^2S_{1/2} - 4^2P$	0,01	—
Na ( $n = 83$ )							
I 8194,828	1000R	—	—	3,61	$3^2P_{3/2} - 3^2D_{5/2}$	—	—
I 8183,27	500R	—	—	3,61	$3^2P_{1/2} - 3^2D_{3/2}$	—	—
I 5895,92*	5000R	500R	U2	2,1	$3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$	0,39	1,00
I 5889,95*	9000R	1000R	U1	2,1	$3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$	0,76	1,98
I 5688,22*	300	—	—	4,3	$3^2P_{3/2} - 4^2D_{5/2}$	—	—
I 5682,66*	80	—	—	4,3	$3^2P_{1/2} - 4^2D_{3/2}$	—	—
I 5153,65	600	—	—	4,51	$3^2P_{3/2} - 6^2S_{1/2}$	0,0042	—
I 4668,60	200	100	—	4,76	$3^2P_{3/2} - 6^2D_{5/2}$	—	—
I 3302,99*	300R	150R	U4	3,7	$3^2S_{1/2} - 4^2P_{1/2}$	0,014	—
I 3302,32*	600R	300R	U3	3,7	$3^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2}$	—	—

I. táblázat folytatása

$\lambda$ [Å]	Intenzitás		Intenzitás	Gerj. energia	Átmenet	Oszc. erősség	
	ív	Szíkra				Absz.	Rel.
K (n = 87)							
I 7698,98*	5000R	—	U2	1,6	$4^2S_{1/2} - 4^2P_{1/2}$	0,34	1,00
I 7664,91*	9000R	—	U1	1,6	$4^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2}$	0,70	—
I 6938,98	500	—	—	3,41	$4^2P_{3/2} - 6^3S_{1/2}$	—	—
I 6911,30	300	—	—	3,41	$4^2P_{1/2} - 6^3S_{1/2}$	—	—
I 4047,20*	400	200	U4	3,1	$4^2S_{1/2} - 5^2P_{1/2}$	0,014	—
I 4044,14*	800	400	U3	3,1	$4^2S_{1/2} - 5^2P_{3/2}$	—	—
I 3446,72	150R	100R	—	3,60	$4^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}$	0,002	—
I 3217,02	100R	20	—	3,86	$4^2S - 7^2P$	0,0007	—
Rb (n = 97)							
I 7947,60*	5000R	—	U2	1,6	$5^2S_{1/2} - 5^2P_{1/2}$	0,40	1,00
I 7800,23*	9000R	—	U1	1,6	$5^2S_{1/2} - 5^2P_{3/2}$	0,80	2,02
I 7408,17	500	—	—	3,28	$5^2P_{1/2} - 7^2S$	—	—
I 7280,00	400	50	—	3,28	$5^2P_{1/2} - 7^2S$	—	—
I 6298,33	1000	150	—	3,57	$5^2S_{3/2} - 6^2S_{5/2}$	—	—
I 4215,56*	1000R	300	U4	2,9	$5^2S - 6^2P_{1/2}$	—	—
I 4201,85*	2000R	500	U3	2,9	$5^2S - 6^2P_{3/2}$	—	—
I 3350,89	150	—	—	3,71	—	—	—
Cs (n = 113)							
I 8943,50*	2000R	—	U2	1,4	$6^2S_{1/2} - 6^2P_{1/2}$	0,40	1,00
I 8521,10*	5000R	—	U1	1,4	$6^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}$	0,80	2,03
I 4593,177*	1000R	50	U4	2,7	$6^2S_{1/2} - 7^2P_{1/2}$	0,003	—
I 4555,355*	2000R	100	U3	2,7	$6^2S_{1/2} - 7^2P_{3/2}$	0,012	—



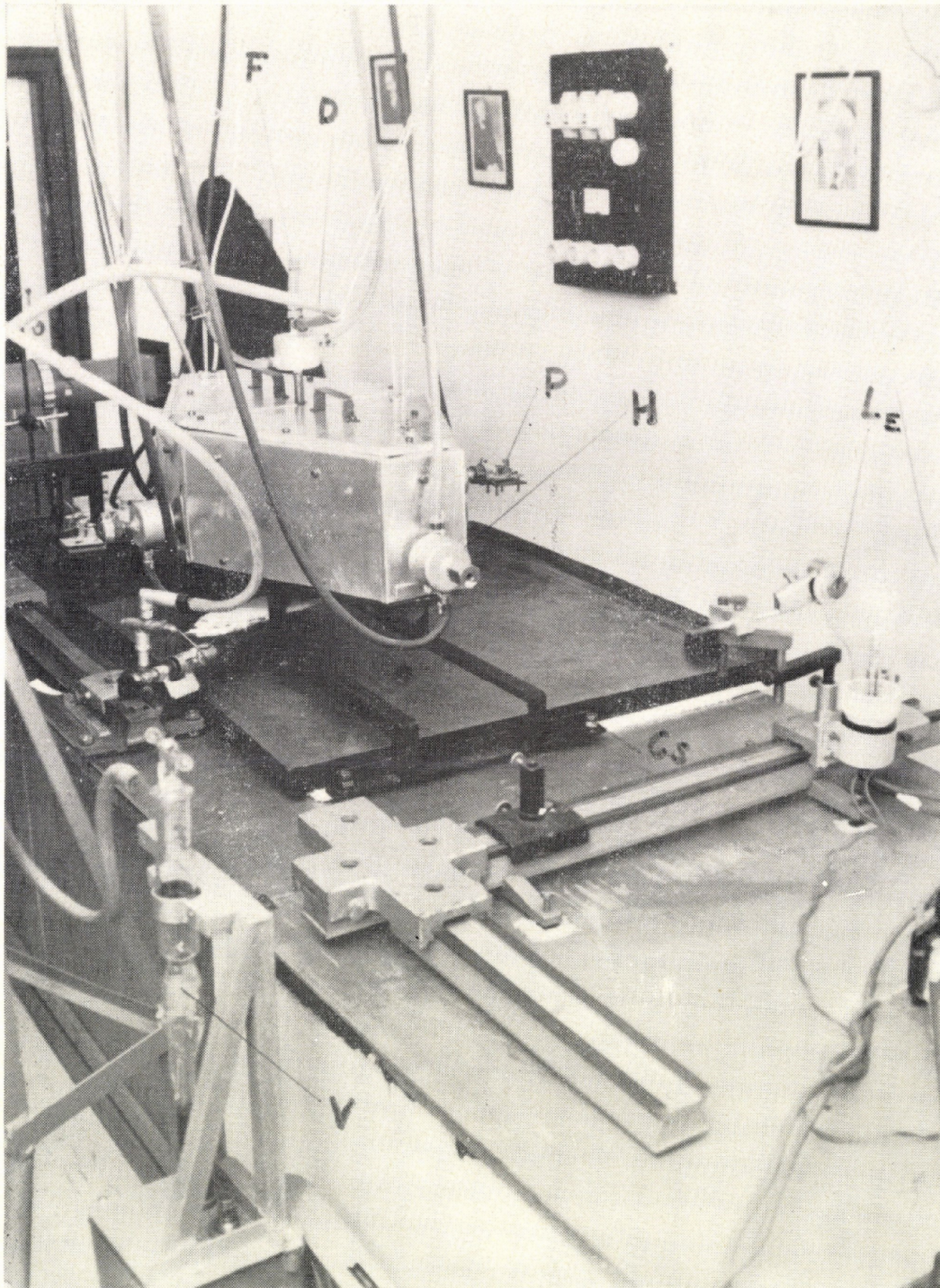
1. ábra. A spektrális intenzitásviszony mérésének vázlatja

Fényforrásként ismert spektrális eloszlású, folytonos színekű OSRAM-gyártmányú W-szalaglámpát alkalmaztunk. A kitűzött céloknak az előzetes kísérletek és felvételek alapján az 5,15 V és 19,08 A üzemelési adatok esetén, AGFA-GEVAERT SCIENTIA 52 A 86-os emulzió kísérlet előtt [5] útmutatása szerint ammóniás metanolos fürdőben megfelelően érzékenyített emulzió kapott feketedések feleltek meg legjobban. Kék szűrőt kellett alkalmaznunk, hogy a fotoemulzió a vörös tartományban a nagy feketedést elkerüljük, ugyanakkor pedig az ibolya tartományban a feketedési értékeket az optimálisra növelhessük. A szűrőt az 1. ábrán Sz-betű jelöli. A kék szűrőt egy 15 cm fókusztávolságú, akromatikus lencserendszer elé illesztettük. Ezt a lencserendszert ( $L_F$ ) a 2. ábrán látható módon, az optikai tartóelemek segítségével háromdimenziós mozgással úgy állítottuk be, hogy a W-szalag a lencserendszer fókuszába kerüljön, és a szalag hitelesítési pontja akármelyik küvettán egy végtelenre állított távcsővel átnézve a küvetta közepén jelentkezzen. A W-szalaglámpát a két mérőhelyzetbe asztallaphoz rögzített stabil, optikai sinen ütközőkig mozgattuk mindaddig, amíg csak akármelyik küvettát párhuzamos fénynyalábbal átvilágítva a spektrográf rése elé tett ernyőn megegyező és mindig ugyanott jelentkező megvilágítást kaptunk.

A W-szalaglámpát 6 db, egyenként 300 Ah kapacitású, 3—3 sorba, illetve ezeket párhuzamosan kapcsolt ólomakkumulátorral tápláltuk.

A leképezéssel szemben támasztott követelmények kielégítése érdekében, a kísérleti feltételek figyelembevételével a [6]-ban részletezett „külső leképezés” egy módosított esetét alkalmaztuk. Az ott közölt felállástól annak érdekében kellett eltérnünk, hogy a leképező lencsék ( $L_2$ ,  $L_3$ ) pontos beállítása és a háromlépcsős forgótárcsának ( $F_{sz}$ ) a fényútba állítása reprodukálható legyen, ugyanakkor pedig az 1. ábrán látható  $P_4$  prizma a - - - fényútba állítható, majd onnan a mérések alatt kivethető legyen, figyelembe véve a leképező  $L_2$ — $L_3$  lencsék közötti kis távolságot ( $f_2 = 6$  cm,  $f_3 = 12$  cm). Az  $L_3$  lencse és az R rész közelsége azt tette szükségessé, hogy a forgószelektort az  $L_2$  mögé állítsuk a fényútba. Így a vizsgált színekvonalak mentén egyenletes megvilágítást (illetve feketedést) kaptunk.

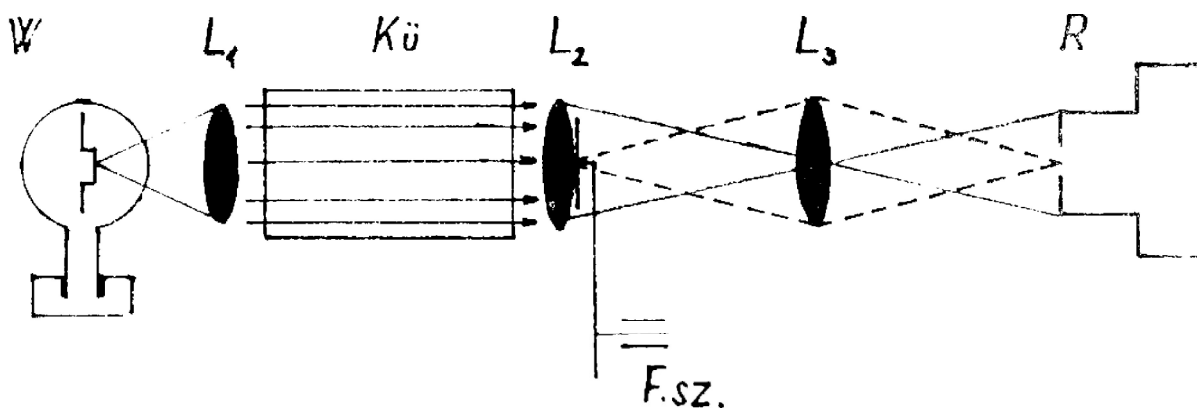




2. ábra. Az összeállított mérőberendezés részlete



Az 1. ábra azt is mutatja, hogy a W-szalaglámpából érkező  $L_1$  lencserendszerrel párhuzamosított sugárnyaláb a  $P_1$ — $P_4$  prizmák segítségével áthalad a küvettákon, és az  $L_2$  lencsére érkezik. Ez a lencse a közvetlenül mögötte elhelyezett forgótárcsát ( $F_{sz}$ ) az  $L_3$  segítségével a spektrográf részére (R) képezi le élesen. Így a fényabszorpció mérése céljából a 3. ábrán látható optikai sugármenetet valósítottuk meg.



3. ábra. A fényabszorpció mérése céljából megvalósított optikai sugármenet

Azért választottunk háromlépcsős forgótárcsát ( $F_{sz}$ ), mert a mérni kívánt két távoli spektrogramhely (vonal) között a fotolemezen a három lépcsőből legalább kettőben a feketedés értéke a feketedési görbe egyenes szakaszára esik. Így a fotografikus lemez feketedési görbéje egyértelműen meghatározható. Forgótárcsánkat az intermittencia-hatás csökkentésére 1440/perc fordulatszámmal hajtottuk meg. Mivel a látható színek tartományban a feketedési görbe rövid egyenes szakasza megnehezíti a pontos  $\gamma$ -meghatározást [7], az intermittencia által meghamisított forgószekezős  $\gamma$ -értékek korrigálására kétfokozatú neutrális fényszűrőt vettünk igénybe [8]. (Szűrőállandóját a K vörös dublettjénél határoztuk meg.)

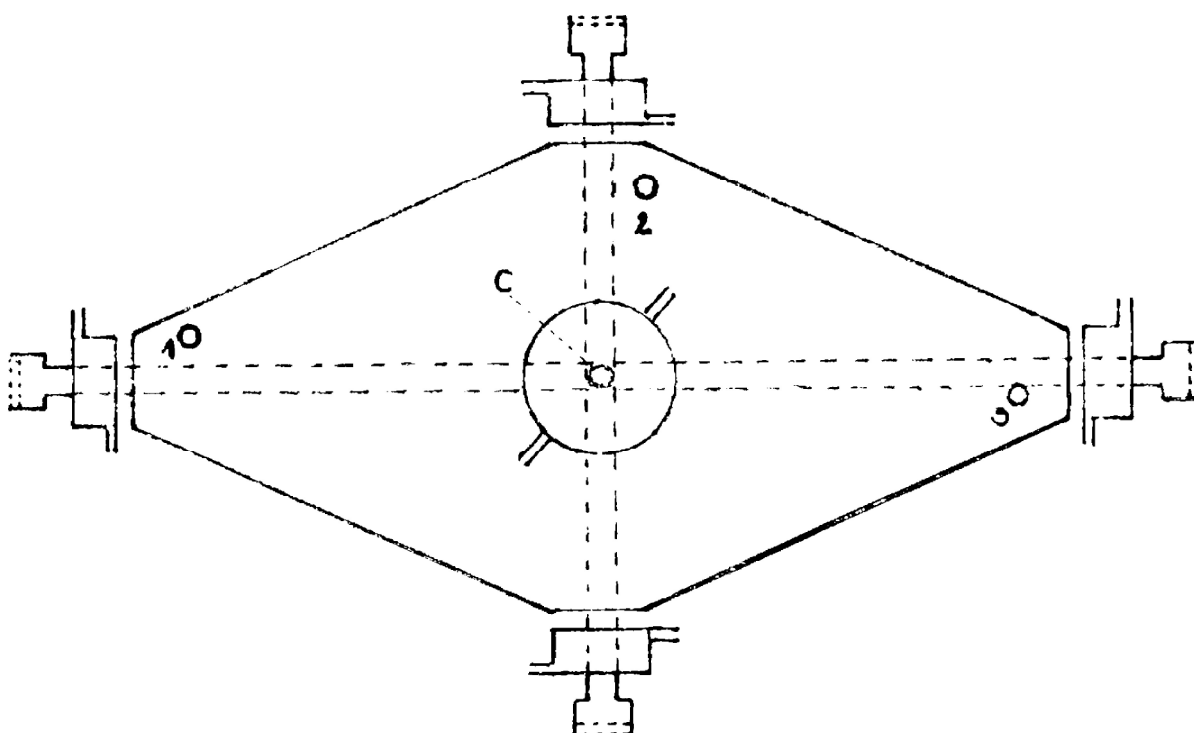
### A gázküvetták leírása

A mérésekhez problémát jelentett olyan küvettapár megtervezése és elkészítése, amelyekkel egyidőben azonos fizikai feltételek mellett (hőmérséklet, gőznyomás, hőmérsékleti gradiens, küvettahossz) folytathatunk méréseket.

Előzetes kísérletek alapján, az 1. ábrán látható keresztalakú, középen egybenyíló küvettapárt vasból készítettük el. Noha minél hosszabb küvettára lett volna szükség, a hossz méret megválasztását számos tényező korlátozta, mint pl. a termosztálás (400 °C körül!), valamint az optikai szabotosságot veszélyeztető hőokozta deformáció. Ezek figyelembevételével a küvettapárt vascsőből állítottuk össze, amelynek méretei:

hosszú küvetta hossza:	800 mm
rövid küvetta hossza:	400 mm
átmérő (mindkettőnél):	10 mm
a küvetta teljes térfogata:	123,2 cm <sup>3</sup>
falvastagság:	2 mm

A küvettapár egyenletes fűtésére a küvettapárt olyan, végein lecsonkázott, trapéz alakú, vasból készült kazettába építettük (4. ábra), amelyet már kálium-nitrát—nátrium-nitrát ekvimoláris elegyének olvadékával (25 kg!) a kívánt 408 °C-ra fűthettünk, és a mérés alatt ezen a hőfokon tarthattunk a gázgők kézi szabályozásával.



4. ábra. A megszerkesztett temperálható optikai küvettapár felülnézete

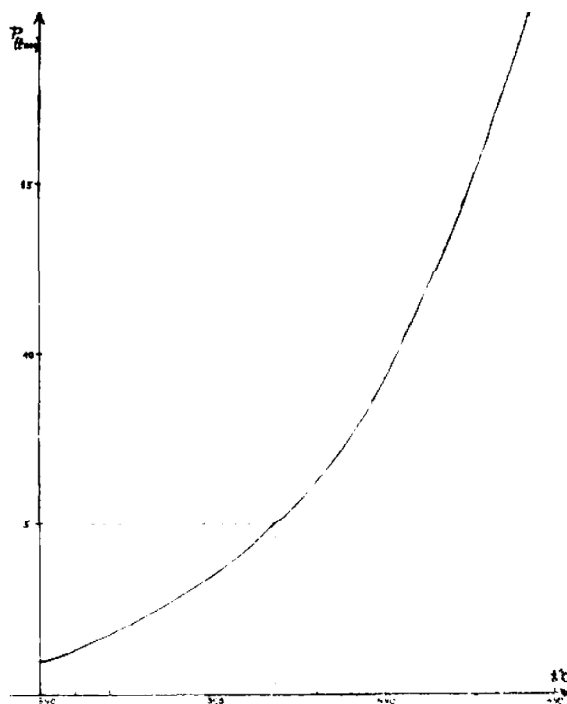
A küvettákat erre a célra tervezett, a kazetta alját teljesen egyenletesen kitöltő égőfejjel fűtöttünk fel, amelyet biztonsági berendezéssel láttunk el, és PB-gázzal tápláltunk.

A küvettapárban és a sóolvadékot tartalmazó vaskazettában belső feszültségekre kellett számítani. Ezért a keresztküvetta-pár találkozásánál a csődarabokat egy előre kellő méretre kiesztergált és átfúrt acéltuskó furataiba hegesztettük be. Az acéltuskó alsó részébe 15 mm mély, 10 cm átmérőjű „csőcsonkot” képeztünk ki a beejtendő kálium befogadására. (L. 4. ábra C.) A felfűtések megkezdésekor a sóolvadékba „befagyott” keresztküvettákban és a sóolvadékban ébredő belső feszültségeket recsegés árulta el, ezek azonban a sóelegy megolvadása után megszűntek. Többszöri felfűtés alatt a mérőberendezés hőre érzékeny elemei kellően nyugalmi állapotba kerültek.

Mivel a mérés kényes feltétele volt az, hogy a küvettán átvettített párhuzamos sugárnyaláb egyben a spektorgráf optikai tengelyébe is essék, a mérőberendezés újrajusztírozása (a W-szalaglámpától a spektrográfig) minden mérésnél elengedhetetlen volt.

A küvettapár alá vastálcát helyeztünk, az esetleg kifolyó sóolvadék felfogására.

A sóolvadéknak 408 °C-nál magasabb hőfokra hevítése nem volt táncsos egyrészt a nitrát explóziójának, másrészt a kedvezőtlenül megnövekedő *Doppler*-kiszélesedésnek elkerülése céljából. Azért is választottuk ezt a hőmérsékletet, mert ezen a káliumgőz nyomását pontosan ismerjük az irodalmi adatokból [9]. (5. ábra.)



5. ábra. A káliumgőz nyomásgörbéje

A küvettapár felfűtése 408 °C-ra a jegyzőkönyvi adatok alapján 4 órát vett igénybe. A küvettákban uralkodó hőmérsékleti értékeket három helyen olvastuk le (4. ábra 1., 2., 3.) 2 °C-os beosztású, CO<sub>2</sub> töltetű, higanyos hőmérőkkel. A mérések adatai azt bizonyították, hogy e három helyen történő hőmérsékletmérés elegendő. Minden esetben a sóolvadék hőmérsékletét tekintettük a küvettákban uralkodó hőmérsékletnek. A hőmérsékleti gradiens a küvettákban a mérések alapján 1–2 °C eltéréssel tökéletesen megfelelt a követelményeknek.

A küvettákat úgy evakuáltuk, hogy a küvettából felfelé kivezető és víz-hűtődobbal ellátott csődarab oldalsó „csonkjára” (2. ábra D) 10<sup>-2</sup> Torrnyi vákuumot biztosító, 3 m<sup>3</sup>/óra szívósebességű rotációs olajlégszivattyút kötöttünk (2. ábra V). A rendszer megbízható evakuálása 30 percet vett igénybe. Leszívás után — hidegen — a rendszerben a vákuum állandó maradt, melegen ennek állandó értéken való tartása 10–10 percig tartó szívást igényelt.

Előzőleg xilol alatt henger-alakúra formált káliumdarabkát a kereszt-küvetába még a rendszer felfűtésének megkezdése előtt be kellett juttatnunk. Hogy a megformált káliumdarabka a mérőküveták keresztződése alatti kis „csőcsönkba” a felfűtés előtt bele ne essék, a káliumot az evakuáláshoz használt csőcsönk feletti csőrészbe (2. ábra F) helyeztük és beesését a (D) „csőcsönk”-ra húzott vákuumgumicsövön keresztül benyúló miniatűr acélkanálkával akadályoztuk, amelyet azonban kívülről el lehetett fordítani a vákuum veszélyeztetése nélkül. Behelyezés után a kálium oxidálódásának elkerülésére azonnal vákuumot létesítettünk. 408 °C-on a mérés megkezdésekor a kis acélkanál elfordításával a káliumdarabkát beejtettük a küveták keresztződése alatti említett csőcsönkba (4. ábra C), ahol az azonnal megolvadt, és a gőze kb. 2 perc alatt egyenletesen betöltötte a keresztküvetát. A káliumgőz keletkezését a küvetán át szemlélt W-szalaglámpa fényének zöldes színváltozása is elárulta.

Az első mérés alkalmával 0,1 grammnyi káliumot juttattunk be a küvetákba. Ez a mennyiség a mérés teljes, biztonságos lefolytatásához kevésnek bizonyult, mert az gyorsan kidiffundált a hideg ablakok felé. Az egyatomos káliumgőzt tökéletes gáznak tekintve, gázdifúziós és gázkinetikai számításokkal arra következtettünk, hogy a 0,1 grammnyi káliummennyiség mintegy 2 sec alatt elpárolog, és gőze már kb. 1 perc alatt biztosan eléri a hosszabb küvetta végét, ha pedig nem kap utánpótlást, akkor további pár perc alatt kiürül. Figyelembe véve azt is, hogy a káliumgőz a küveták találkozási helyétől 4 irányba diffundálódik, és a mérés kb. 35 percet vesz igénybe, kb. 1 grammnyi káliummennyiséget kellett a küvetákba bejuttatni. A lehűlés után megmaradt káliumfelesleget esetenként a küvettapár fellevegőztetésével eloxidáltuk, és az oxidokat a keresztküvetákból kikotortuk. A küvettapár tömítése, annak ellenőrzése, a fényutaknak a prizmákkal történő ismételt beállítása, az egész berendezés ismételt optikai pontosítása minden mérésnél szükséges volt.

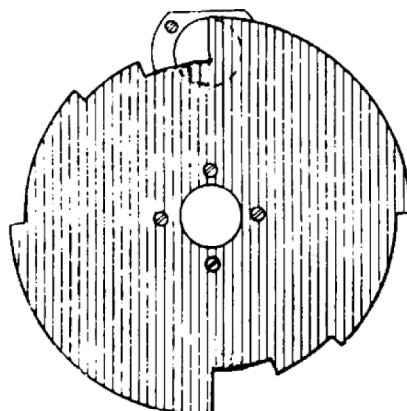
A küvetákat csiszolt üveglablakkal vákuumbiztosan (vákuumgumi-tömítéssel) zártuk le. Mivel a küvetákban a mérések alatt 408 °C hőmérséklet uralkodott, a síkpárhuzamos üvegből készült küvetta-ablakokat a feléjük kidiffundáló káliumgőztől igen intenzív vízűtéssel kellett védeni. A védelem annyira sikeres volt, hogy a küvettaablakok fényáteresztőképessége egyetlen mérés után sem változott észrevehetően. Ezt oldották meg a küveták végein látható vízűtődobok (2. ábra H, 4. ábra).

A keresztküvetta négy ablaka elé parányállítós, háromlábú asztalkára ragasztott, azonos anyagú és méretű totálreflexiós üvegprizmákat (2. ábra P) helyeztünk. Ezek segítségével vezettük át a W-szalaglámpa párhuzamos fénynyalábját a keresztküvetán és tereltük a leképező és fénygyengítő optikai elemeken át a spektrográfba. A méréseket szovjet ISZP 51 jelű üvegspektrográfon a hozzá tartozó 270 mm-es fókusztávolságú kamerával végeztük. A spektrográf beállításának pontosságát OSRAM-gyártmányú kálium-spektrállámpával ellenőriztük. Ügyelnünk kellett arra is, hogy a W-szalaglámpa  $L_1$ -gyel párhuzamosított fénynyalábja a küvetákon való áthaladás után is a spektrográf optikai tengelyében maradjon.

## A spektrográfias felvételek kísérleti körülményeinek és munkafázisainak ismertetése

A mérőberendezést a következő sorrendben jusztiroztuk. Először a spektrográfot állítottuk be. Ennek optikai tengelyébe először durva vízszintezéssel, majd pontlámpával történő átvilágítással a küvettákat ebbe a síkba állítottuk be, a küvetták állványának talpán elhelyezett 4 db csavarral (2. ábra Cs), illetve a küvetták ablakai elé helyezett (P) prizmák állításával. Ezután a W-szalaglámpa kalibrálási pontját a spektrográf két optikai tengelye által meghatározott síkba állítottuk. Ezután ugyanezzel a fénysíkkal a leképező lencserendszer (1. ábra  $L_2$ ,  $L_3$ ) optikai tengelyét is egybejtettük, ügyelve a rés egyenletes megvilágítására. E beállításokat színekfelvételekkel ellenőriztük. A leképezési sugármenet a 3. ábrán látható.

Legvégül a háromlépcsős forgótárcsát állítottuk a fényútba. Ennek első fokozata 100%-os, a második fokozata 50%-os, a harmadik fokozata 25%-os fényáteresztésű volt. Rajzát a 6. ábra mutatja. A beállításnál ügyeltünk arra, hogy a fokozatonként 1,5 mm-es lépcsőmagasságok mellett a három fokozat függőleges menti középpontja a szabatos leképezés érdekében a lencsék optikai tengelyébe essék.



6. ábra. A használt háromlépcsős forgótárcsa profilja (lépték 1:3)

A jusztirozás spektrográfias felvételeit GEVAERT 52 A 86 SCIENTIA jelzésű lemezzel készítettük. Hogy a lemez az ibolya tartományban is megfelelő érzékenységű legyen, ahhoz érzékenyíteni kellett. Az érzékenyítés után a vörös tartományban a túlexpozíciót csak kék szűrő alkalmazásával kerülhettük el. Az érzékenyítést [5] alapján ammóniás metilalkoholos oldattal végeztük, közvetlenül a felvétel előtt, a küvetták fel-fűtési ideje közben. A lemezek az egyes szektorfokozatok feketedésértékei legnagyobb részben kielégítőek, értékelhetők voltak.

Az előhívás Kodak D—76 jelű és metol-hidrochinont tartalmazó, finomszemcsés lágy hívóval történt. Hívási idő 8 perc. Hívási hőmérséklet: 20 °C.

A kálium vörös dublettjének azonosításához az OSRAM-gyártmányú Rb-spektrallámpa 7800,23 Å-s emissziós atomvonalát fényképeztük.

II. táblázat

A méréseknél előforduló jelölések összefoglalása

	Extrapolált S értékek a vonalprofil „platóján”	S értékek a vonalprofil alján		Extrapolált S értékek a vonalprofil „platóján”		S értékek a vonalprofil alján	Gamma-értékek	Intenzitás			
		$\lambda = 7698,98 \text{ \AA}$ -nél		$\lambda' = 7664,91 \text{ \AA}$ -nél				W-szalagé	A kálium-szűrőbe értékesektor	A kálium-szűrőre hátsó felületén	A fotóemulziócn
Hosszú küvettánál	A forgószeaktor I. fokozatában	$S_I$	$S_{Im}$	$S'_I$	$S'_{Im}$	$\Gamma_{I-II}$	$I_{I1}$	$I_{I2}$	$I_{I3}$	$I_{I4}$	
	A forgószeaktor II. fokozatában	$S_{II}$	$S_{IIm}$	$S'_{II}$	$S'_{IIm}$		$I_{II1}$	$I_{II2}$	$I_{II3}$	$I_{II4}$	
	A forgószeaktor III. fokozatában	$S_{III}$	$S_{III m}$	$S'_{III}$	$S'_{III m}$	$\Gamma_{II-III}$	$I_{III1}$	$I_{III2}$	$I_{III3}$	$I_{III4}$	
Rövid küvettánál	A forgószeaktor I. fokozatában	$s_I$	$s_{Im}$	$s'_I$	$s'_{Im}$	$\gamma_{I-II}$	$i_{I1}$	$i_{I2}$	$i_{I3}$	$i_{I4}$	
	A forgószeaktor II. fokozatában	$s_{II}$	$s_{II m}$	$s'_{II}$	$s'_{II m}$		$i_{II1}$	$i_{II2}$	$i_{II3}$	$i_{II4}$	
	A forgószeaktor III. fokozatában	$s_{III}$	$s_{III m}$	$s'_{III}$	$s'_{III m}$	$\gamma_{II-III}$	$i_{III1}$	$i_{III2}$	$i_{III3}$	$i_{III4}$	

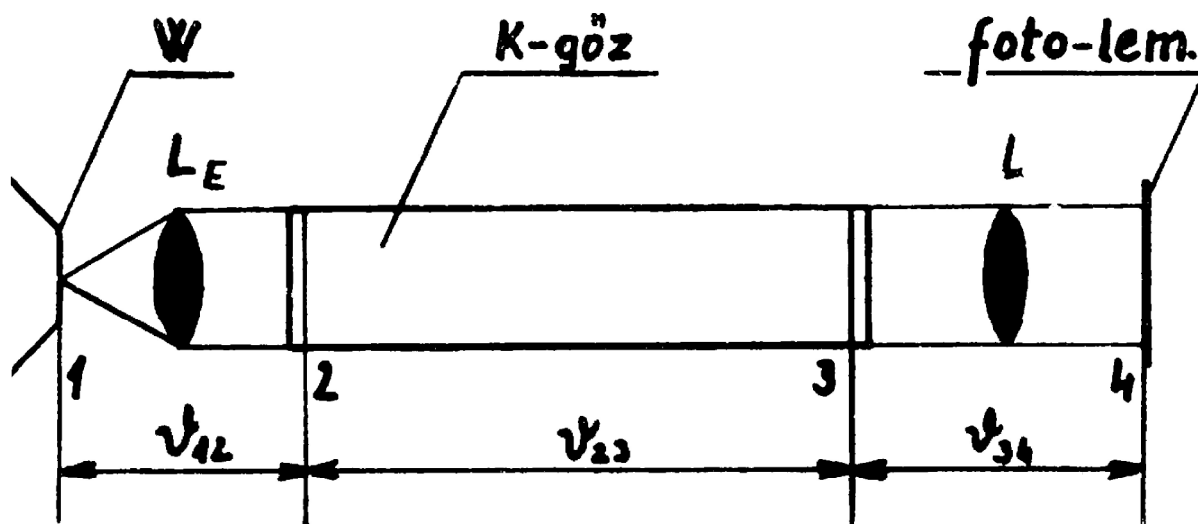
$\Gamma = \Gamma'$

$\gamma = \gamma'$

m index jelzi, hogy a feketedést a vonalprofil alján mértem

## Az intermittencia-hatás vizsgálata. A $\gamma$ -érték meghatározása a mért mennyiségekből

A kiértékelés előtt lerögzítjük a mért mennyiségek célszerű jelöléseit (II. táblázat). A hosszú, illetve rövid küvetták adatait megfelelő nagy ( $S, I, I'$ ), illetve kisbetűkkel ( $s, i, \gamma$ ) jelöltük. Az adatok mellé írt első római számindex következetesen a forgószektor fokozatait jelöli (I., II., III.). A feketedés-értékek második indexe ( $m$ ) arra vonatkozik, hogy a feketedéseket a megfelelő vonalprofil alapján (minimumban) mértük. A veszővel jelzett adatok ( $S', s', I'', \gamma''$ ) a  $\lambda' = 7664,91$  Å-ös káliumvonalra vonatkoznak. A gamma-értékeknél a római számmal jelzett indexek (pl.  $\gamma_{I-II}$ ) arra vonatkoznak, hogy a  $\gamma$ -értéket melyik szomszédos forgószektormezőben mért feketedés-értékekből számítottuk ki. Az I. intenzitások jelölésénél a (második) arabszám-index azt a határfelületet jelzi, amelyre az intenzitás vonatkozik (7. ábra).



7. ábra. Jelölések vonalintenzitás-viszony kiszámításához

A  $\psi_{12}$  tehát a W-szalaglámpa és a káliumgőz közti,  $\psi_{34}$  a káliumgőz és a fotoemulzió közötti törőközegek, illetve reflexiós felületek,  $\psi_{23}$  pedig a káliumgőz spektrális transzmisszióképességét szolgáltatja. A 7. ábrán L magában foglalja a hátsó küvettablak, a szóróprizmák, kondenzor, kollimátor, kamaralencsék egymásutánját,  $L_E$  pedig a W-szalaglámpa és a káliumgőz közötti reflexiós, illetve törőközegeket jelöli.

A fotoemulziót [10]-ben foglaltak figyelembevétel alapján hitelesítettük, háromfokozatú forgószektor segítségével. Forgószektoros  $\gamma$ -meghatározásoknál azonban fontos követelmény az intermittencia-hatás mértékének vizsgálata [10].

A látható színek tartományban a feketedési görbe rövid egyenes szakasza megnehezíti a pontos  $\gamma$ -meghatározást [7], amelyre már ezért is különös figyelmet kell fordítani a vizsgált  $\lambda = 7669$  Å hullámhossznál. Az intermittencia által meghamisított forgószektoros  $\gamma$ -értékek korrigálására kétfokozatú, neutrális fényszűrőt vettünk igénybe [8]. Ez Cr-



Ni-ötvozetből készült és 7665 Å, valamint 7699 Å-nél történt hitelesítés alapján transzmittenciája szerencsés módon megegyezik az alkalmazott forgószektor második fokozatának névleges transzmittencia értékével. Ezzel a szürke szűrővel, valamint a forgószektorral emulzióhitelesítő spektrogramokat vettünk fel. (Az emulzió, az expozíció ideje, továbbá a kidolgozási eljárása és a forgószektor fordulatszám, a W-szalaglampa fényének leképezési módja pontosan megegyezett a káliumgőzzel kapcsolatos abszorpciós felvételek kísérleti adataival.)

A fényszűrős és az azt követő forgótárcsás emulzióhitelesítő felvételek feketedési adatait a III. táblázat foglalja össze. E táblázat kísérleti adataiból számított fényszűrős, valamint forgótárcsás  $\gamma$ -értékeket a IV. táblázat hasonlítja össze.

III. táblázat

Az intermittencia-hatás vizsgálatánál a No 51 spektrogramon mért S-értékek

Fényszűrős spektrogram-részlet S átlagértékei $\lambda = 7699 \text{ \AA}$ -nál		Forgótárcsás spektrogram-részlet S átlagértékei $\lambda = 7699 \text{ \AA}$ -nál	
$\vartheta \text{ ‰}$ 100	1,922	$\vartheta \text{ ‰}$ (névleges) 100	1,901 (folyt. megvil.)
50	1,472	50 (szaggatott)	1,373
—	—	25 (szaggatott)	0,805

IV. táblázat

$\gamma$ -értékek kiszámítása

	$\Delta S$ -értékek		$\gamma$ -értékek	$f = \frac{\gamma_{\text{szűrő}}}{\gamma_{\text{ft}}}$
Hitelesített fényszűrővel	$\vartheta = 100 \text{ ‰}$ (effektív)	0,450 $\pm 0,001$	1,495	0,85
	$\vartheta = 50 \text{ ‰}$ (effektív)			
Forgótárcsás megvilágítás esetén	$\vartheta = 100 \text{ ‰}$	0,528 $\pm 0,012$	1,75	0,80
	$\vartheta = 50 \text{ ‰}$	0,568 $\pm 0,010$	1,88	
	$\vartheta = 25 \text{ ‰}$			

Az összehasonlításból kitűnik, hogy számottevő intermittencia-hatás jelentkezik emulziókon az alkalmazott fordulatszámnál. A  $\gamma$ -értékek eltérését a forgótárcsának 510 perc és 1740/perc fordulatszámánál is tanulmányoztuk. 510 perc fordulatszámánál nagyobb eltérést észleltünk a  $\gamma$ -értékekben, mint a káliumgőznél is használt 1440/perc fordulatszámánál.

A jelentkező intermittencia miatt a forgótárcsás  $\gamma$ -értékeinket tehát korrigálnunk kell, és pedig a forgótárcsa I. és II. fokozatából számított  $\gamma$ -értékeket  $f = 0,85$ -dal való, a II. és III. fokozatából számítottakat pedig  $f = 0,80$  faktorral való szorzás útján. A mért adatokat és az azokból számított eredményeket az V. táblázat foglalja össze. A táblázat 4. oszlopában található  $\gamma$ -értékek (g. átlag) már korrigált forgószeletoros  $\gamma$ -értékek.

#### V. táblázat

A mért adatok és azok alapján számítógéppel meghatározott eredmények összefoglalása

s[i]	s[j]	gamma	g. átlag	hiba		
1.3400	.9400	1.1296				
.9400	.5680	1.0505				
*1.5300	*1.1750	.9435				
*1.1750	*.7800	1.0498	1.0434	3.8180 <sub>10</sub> —02		
sm[i]	sI[i]	sm[i]	intenz.	int. átlag	int. hiba	
1.1250	1.2350	1.1800	1.8857			
1.1500	1.2500	1.1950	1.7326			
*1.0850	*1.1740	*1.1280	1.8473			
1.4300	1.5300	1.4700	1.5968	1.7656	6.4995 <sub>10</sub> —02	
s[i]	s[j]	gamma	g. átlag	hiba		
.8950	.5630	.9375				
1.0200	.6970	.9121	.9248	1.2708 <sub>10</sub> —02		
sm[i]	sI[i]	sm[i]	intenz.	int. átlag	int. hiba	
.7640	.8730	.8090	1.6136			
.7750	.8870	.8330	1.9344			
.8980	1.0200	.9530	1.7050	1.7510	9.5429 <sub>10</sub> —02	

Legvalószínűbb int.-érték = 1.7610

Hiba = 5.3719<sub>10</sub>—02

Megemlítjük, hogy abszorpciós spektrogarmjaink kiértékelése alkalomával a kálium abszorpciós vonalának erősségét minden esetben a forgótárcsás felvétel 100%-os mezőnyében mért, tehát időben folytonos megvilágítással nyert feketedésadatokból számítottuk. Ezért az intenzitásviszony (i) kiszámítására kapott egyenletünkben intermittenciahatás szempontjából csakis a  $I_{I-II}$ , illetve  $\gamma_{II-III}$  értékeket kell korrigálnunk.

A színeképek felvételéhez ugyanazon 9x24 cm méretű AGFA-GEVAERT 52 A 86 emulziószámú SCIENTIA jelzésű lemez 6,5x9 cm-re le-

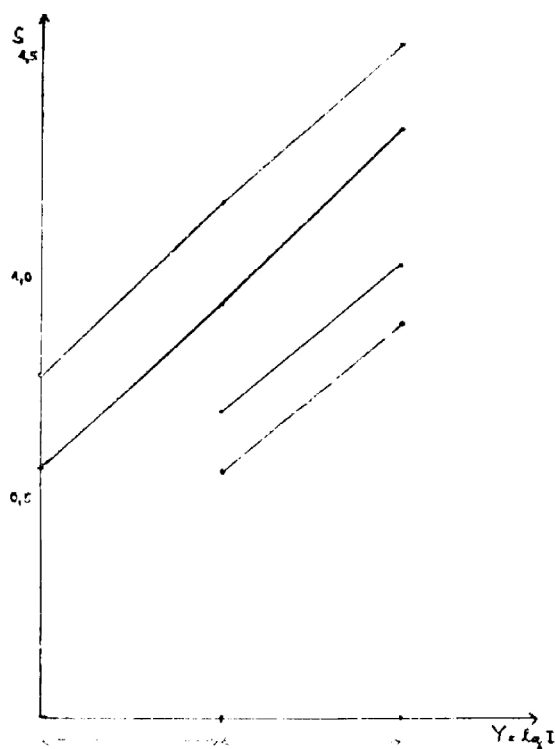
vágott darabjait használtuk, mégis a  $\gamma$ -értékek a nagyon kevésbé eltérő érzékenyítési és előhívási effektusok miatt megengedhető szórást mutatnak (V. táblázat). A kiértékelt spektrogramon a forgószektor megfelelő fokozatában mért feketedésértékeket, az ezekből számított intenzitásléptékes  $\gamma$ -értékeket is az V. táblázat tartalmazza. Mivel a forgószektorunk fényáteresztőképessége  $100-50-25\%$ , ezért a

$$\gamma = \frac{IS}{\Delta \lg I} \quad (1)$$

nevezője mérésünkénél:  $\Delta \lg I = \lg 2$ . A spektrállemezek feketedésének mérésénél az  $R_f$  értékének beállításánál figyelembe vettük [11]-nek az optimális résszélességre vonatkozó egyenletét:

$$R_f = \frac{2}{3} \frac{R_s N_s N_f}{\cos \alpha} \quad (2)$$

ahol az  $s$  indexek a spektrográfra, az  $f$  indexek a fotométerre vonatkoznak.  $N$  a nagyítás,  $\alpha$  pedig a fokálisík dőlési szöge. Az előbbi egyenlet alapján a spektrográfunk adataiból a színkép vonal-fotométer optimális résszélességére  $400\mu$ -nyi érték adódott,  $\alpha = 12^\circ$ ,  $N_f = 30$ ,  $R_s = 20\mu$  és  $N_s = 1$  alapján.



8. ábra. A mért  $\gamma$ -értékek grafikus ábrázolása

Az V. táblázat adataiból látható, hogy a feketedésértékek szórása nem nagyobb a 0,05 értéknél [11] és a  $\delta\gamma/\gamma$  viszony is kielégítő. E táblázat tartalmazza a

$$\Delta = 0,674 \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n \delta_j^2}{n(n-1)}} \quad (3)$$

összefüggés alapján [6] számított valószínű hibákat is a  $\gamma$ -értékekre vonatkozóan. A  $\gamma$ -értékek grafikonjait a 8. ábra tartalmazza.

### A vizsgált dublett vonalpár (i) intenzitásviszonyának kiszámítása a nyert fotografikus adatok alapján

A jelölésekre hivatkozva (7. ábra)  $\vartheta_{23}$  és  $\vartheta'_{23}$  jelölje a káliumgőz transzmisszióképességét  $\lambda$  és  $\lambda'$ -nél. Tehát az V. táblázat alapján az intenzitásra a forgószektor I. fokozatában pl. a hosszú küvetta esetén fennáll:

$$I_{13} = \vartheta_{23} \cdot I_{12} \text{ és } I'_{13} = \vartheta'_{23} \cdot I'_{12} \quad (4)$$

(Megjegyzés: a szórástól eltekintünk.) Ebből:

$$i_{(\lambda/\lambda')} = \frac{I_1}{I'_1} \frac{1 - \vartheta_{23}}{1 - \vartheta'_{23}} = \frac{I_1}{I'_1} \frac{1 - I_{13}/I_{12}}{1 - I'_{13}/I'_{12}} \quad (5)$$

$$I_{12} = I \vartheta_{12} \quad I'_{12} = I' \vartheta'_{12} \quad (6)$$

$$I_{14} = \vartheta_{34} I_{13} \quad I'_{14} = \vartheta'_{34} I'_{13}, \quad (7)$$

ahol az előbbiekhöz hasonlóan  $\vartheta_{12}$  jelenti a W-szalaglámpa és a káliumgőz közötti,  $\vartheta_{34}$  pedig a káliumgőz mögött a fotoemulzióig terjedő törőközegek transzmisszióképességét.

A [10] irodalom 465. oldalán látható 5, 5, 1, 5 egyenlet alapján

$$S = I \lg(I_{14} \cdot t) + a. \quad (8)$$

Ebből:

$$S_I = I \lg(I_{14} \cdot t) + a, \quad (9)$$

$$S_{Im} = I \lg(I_{14m} \cdot t) + a, \quad (10)$$

$$S_I - S_{Im} = I \lg \frac{I_{14}}{I_{14m}} \quad (11)$$

A (4), (6) és (7) miatt azonban

$$I_{14} = I_1 \vartheta_{12} \vartheta_{23} \vartheta_{34}, \quad (12)$$

ahol üres küvetta esetén  $\vartheta_{23} = 1$ ,

$$I_{14m} = I_1 \vartheta_{12} \vartheta_{23} \vartheta_{34}. \quad (13)$$

A (11) ezek szerint így is kifejezhető:

$$S_I - S_{Im} = I' \lg \frac{1}{\vartheta_{23}} \quad (14)$$

$$\lg \left( \frac{1}{\vartheta_{23}} \right) = \frac{S_I - S_{Im}}{I'_{I-II}} \quad (15)$$

$$\frac{1}{\vartheta_{23}} = 10^{\frac{S_I - S_{Im}}{I'_{I-II}}} \quad (16)$$

ahonnan

$$\vartheta_{23} = \frac{1}{\frac{S_I - S_{Im}}{I'_{I-II}}} = 10^{-\frac{S_{Im} - S_I}{I'_{I-II}}} \quad (17)$$

Végül az (5) miatt:

$$i_{(\lambda')} = \frac{I_1}{I'_1} \frac{1 - 10^{-\frac{S_{I4m} - S_I}{I'_{I-II}}}}{1 - 10^{-\frac{S'_{I4m} - S'_I}{I'_{I-II}}}} \quad (18)$$

A számítás a rövid követta adataival és a forgószeaktor többi fokozatában is elvégezhető, és a 7. ábra jelöléseivel kifejezhető. E számításokhoz szükséges adatokat és az ezekből kapott eredményeket tartalmazza az V. táblázat. E számításoknál figyelembe vettük azt, hogy a  $I' = I''$ -vel,  $\gamma = \gamma'$ -vel (a mérések adatai alapján), továbbá  $I' = \gamma$ ,  $I'' = \gamma'$ , mivel a spektogramokon oly közeli területek feketedésértékei a  $\gamma$  hullámhosszfüggése mellett is jól megegyeznek. A két vonal közötti távolság 34,04 Å.

A vonalintenzitás-viszony numerikus meghatározása a helyben rendelkezésre álló ODR—1204 típusú számítógéppel történt. A programot ALGOL—60-as programnyelven adtuk meg. A II. táblázatban összefoglalt jelöléseket géptechnikai (kiírási) okokból kissé módosítanunk kellett. E táblázathoz és az adatokat, illetve eredményeket tartalmazó V. táblázathoz az átjelölés „kulcsát” az alábbiak adják meg:

A II. táblázat  $s_I$  jelölésének az V. táblázatban, amelyet a gép készített  $s[i]$  felel meg, az  $s_{II}$ -nek pedig  $s[j]$ .

A kálium vörös dublettje intenzitásviszonyának kiszámításánál a II. táblázat  $s_{Im}$ -jének az V. táblázatban  $sm[j]$  felel meg, illetve  $s_I$ -nek  $sI[i]$ . A II. táblázat  $I'_{I-II}$  jelölésének az V. táblázatban függőleges irányban a harmadik részben levő, hosszú követta vonatkozó feketedésértékekből számított  $\gamma$ -érték (g-átlag) felel meg.

Az V. táblázatban \* jelöli a 360 sec-os expozíciós idővel készült spektrogramokon mért feketedésértékeket.

Az V. táblázatban lefelé haladva az első és második részben levő adatok a rövid küvettára, a harmadik és negyedik részben található adatok pedig a hosszú küvettára vonatkoznak.

### Összefoglalás

Vizsgálataink alapján a kálium vörös dublettjének abszorpcióban mért intenzitásviszonya nem egyezik meg az emisszióra elméletileg megállapított és kísérletileg igazolt 2:1 intenzitásviszonnyal.

A dublett átmenet intenzitásviszonyára vonatkozó kísérleti eredményünk összhangban van azzal a legalábbis szingulett átmenetekre vonatkozó elméleti következtetéssel, amely szerint az emissziós vonalintenzitás általában nem egyezik az abszorpcióssal.

### IRODALOM

- [1] *Szamszonov*: Fiziko-Himicsenszkije Szvojsztva Elementov Naukova Dumka. Kiev. 1965.
- [2] *Marx Györgyné*: A CsD-molekula színeképe. Doktori disszertáció. Budapesti Műszaki Egyetem Atomfizikai Tanszéke. 1970.
- [3] *Landolt-Börnstein*: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Berlin—Göttingen—Heidelberg Springer Verlag 1950. I. Band.
- [4] *D' Ans Lax*: Taschenbuch für Chemiker und Physiker Band I. Springer Verlag Berlin 1967.
- [5] *Kohlrausch, F.*: Praktische Physik. Band I. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig, 1955.
- [6] *Mátrai T.*: Gyakorlati spektroszkópia. Műszaki Könyvkiadó, 1963.
- [7] *Zimmer Károly—Róbertné Bassa Zsuzsa*: A spektrográfias elemzés problémái a látható színeképtartományban. Magyar Kémiai Folyóirat, 76. évf. 1970. 4. sz.
- [8] *Sámsoni Zoltán—Nagy Zoltán*: Újabb adatok a fénygyengítési célokra használható fémfilmek optikai sajátságaihoz. Magyar Kémiai Folyóirat, 70. évf. 1964. 12.
- [9] *Perry, J. H.*: Vegyészmérnökök kézikönyve I. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968.
- [10] *Mika József—Török Tibor*: Emissziós színeképelemzés. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968.
- [11] *Zimmer Károly—Szabó Édua*: Összefüggés a spektrográf résszélessége és a színeképlemezek  $\gamma$ -értéke között, különböző hullámhosszakon. Magyar Kémiai Folyóirat, 76. évf. 1970. 3.

### ON THE LIGHT ABSORPTION OF ALKALIVAPOURS AND ON THE METHODE OF PHOTOGRAPHICAL MEASUREMENT II.

*Dr. Dezső Molnár*

On the basis of our experiments the relative intensity of the red doublet of potassium measured in absorption does not correspond to the relative intensity 2:1 of emission predicted theoretically and justified experimentally.

The results of our experiments regarding the relative intensity of doublet transitions are in accordance with the theoretical conclusion concerning singlet transitions according to which the intensities of lines measured in emission are usually unequal to the values measured in absorption.