

JATE

ISVETELMI GYŐRTMÉNY

HELYZEN
OLVASHATÓ

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS
DE ATTILA JÓZSEF NOMINATAE

ACTA IUVENUM
Sectio Scientiae Naturalis
Series Nova

Tomus I.

Szeged
Hungaria
1987



JATE
EGYETEMI GYŰJTEMÉNY

HELYBEN
OLVASHATÓ

B 121497

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS
DE ATTILA JÓZSEF NOMINATAE

ACTA IUVENUM
Sectio Scientiae Naturalis
Series Nova

Tomus I.

Szeged
Hungaria
1987



B121497

Kiadja
a József Attila Tudományegyetem Eötvös Loránd Kollégiuma

Szerkesztette

Hatvani László

Technikai szerkesztők

Kruzslicz Ferenc

Tímár Melinda

Trefán György

Készült

a József Attila Tudományegyetem

Sokszorosító Műhelyében

ELŐSZÓ

A József Attila Tudományegyetem Természettudományi Karán húsz éve jelent meg utoljára az Acta Iuvenum. Ennek nem az az oka, hogy ezen a karon nem működnének sikeres tudományos diákkörök, és nem születnének értékes diákköri dolgozatok. Az Eötvös Loránd Kollégiumban elhatároztuk, hogy az utóbbi évek néhány sikeres munkáját összegyűjtve megpróbáljuk a Természettudományi Karon is új életre kelteni a legkiválóbb diákok ezen publikációs fórumát.

A kötetben 8 dolgozat található a matematika és a természettudományok különböző területeiről. A 8 szerző közül 4 az Eötvös Loránd Kollégium volt vagy jelenlegi hallgatója ugyanúgy, mint Kruszlicz Ferenc III. éves matematikus, Tímár Melinda IV. éves vegyész és Trefán György V. éves fizikus hallgatók, akik a technikai szerkesztés fáradságos munkáját végezték.

Tanárember számára nincs nagyobb öröm, mint diákjainak első szárnypróbálgatásait figyelni és segíteni, különösen, ha némelyikük már azonnal tiszteletet parancsoló magasságokba emelkedik, mint a jelen kötetben is. Kívánok nekik további sikereket - csak így tovább, a csillagokig!

Szeged, 1987. november 16.

Hatvani László

az Eötvös Loránd Kollégium Igazgató Tanácsának
elnöke

TARTALOMJEGYZEK

MATEMATIKA

Hajnal Péter: Gráfok partíciói	7
Zádori László: A Legendre-szimbólum egy megközelítése Cayley reprezentációs tételének segítségével. Kvadrátikus reciprocitási tétel	23

FIZIKA

Gingl Zoltán: Terjedő perturbációk vizsgálata a paksi atomreaktoron végzett mérések alapján	31
Trefán György: Új időmérési elv, a zajóra	43

KÉMIA

Huszka Jenő: Gamma és röntgen spektrumok számítógépes elemzése	55
Kovács Imre: Vízpozíciók meghatározása NaY típusú zeolitban	71
Ötvös Ferenc: 1- és 2-butén gázfázisú oxidatív dehid- rogénezése SnO_2 - Sb_2O_4 keverékkoxid katali- zátoron	89

FÖLDRAZ

Susányi Tamás: A tengerszinti légnyomás havi közepes anomáliáinak uralkodó sajátosságai a Földön és az északi-félgömbön	113
---	-----

MATEMATIKA

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS DE ATTILA JÓZSEF NOMINATAE
ACTA IUVENUM
SECTIO SCIENTIAE NATURALIS, SERIES NOVA, TOMUS I.
SZEGED, HUNGARIA, 1987

GRÁFOK PARTÍCIÓI
HAJNAL PÉTER

BEVEZETÉS

Győri Ervin a VI. Magyar Kombinatorikai Kollokviumon (Eger, 1981) vetette fel a következő problémát: létezik-e olyan $f(s, t)$ szám, hogy tetszőleges $f(s, t)$ -szeresen összefüggő gráf pontjait két nem üres S, T osztályba oszthatjuk úgy, hogy a S , illetve T osztály által feszített gráf s , illetve t -szeresen összefüggő legyen. Thomassen [1] cikkében és tőle függetlenül, vele egyidőben Szegedy Mórió [2] is megoldotta a problémát. Thomassen megoldásában a következő $g(s, t)$ szám létezését is bebizonyítja: tetszőleges egyszerű gráf pontjai, amelyben minden pont foka legalább $g(s, t)$, feloszthatók két nem üres S, T osztályra úgy, hogy az osztályok által feszített gráfokban minden pont foka legalább s , illetve t legyen. Ezek után legyen $f(s, t)$, illetve $g(s, t)$ a minimális fenti tulajdonságú szám. Thomassen bizonyításából ezekre a függvényekre lineáris, de igen durva becslések adódtak. Ebben a dolgozatban ezeket az eredményeket fogjuk javítani és hasonló partíció problémát vizsgálunk. Egyik bizonyításunkhoz egy Mader által régebben vizsgált kérdésre is szükségünk lesz, amiben szintén erősítjük az eddigi eredményeket.

JELÖLÉSEK

Legyen G egy gráf, $V(G)$ pontjainak halmaza, $E(G)$ éleinek halmaza, S részhalmaza $V(G)$ halmaznak, $x, y \in V(G)$. Ekkor a következő jelöléseket vezetjük be: $G(S)$ az S által feszített részgráf; $e(S)$ a $G(S)$ gráf éleinek száma; $e(x, S)$ az xy élek száma, ahol $y \in S$; $e(xy)$ az xy élek száma; $d(S)$ a $G(S)$ gráf minimális fokszá-

ma; $d(x)$ az x pont foka; $\{S, T\}$ partíció, ha $S \cap T = \emptyset$, $S \cup T = V(G)$ és $S, T \neq \emptyset$. Megjegyezzük, hogy G a 2.3. rész kivételével mindig egyszerű gráfot jelöl. $V(G)$ -t és G -t nem mindig különböztetjük meg.

GRÁFOK PARTÍCIÓJA FOKSZÁM FELTÉTELEK MELLETT

A $g(s, t)$ függvény becslése

1. TÉTEL. Ha $s \geq 4$, akkor $g(s, t) \leq t + 2s - 3$.

BIZONYÍTÁS. Azt kell belátnunk, hogy ha G olyan egyszerű gráf, melyre $d(V(G)) \geq t + 2s - 3$, akkor létezik olyan $\{S, T\}$ partíció, hogy $d(S) \geq s$ és $d(T) \geq t$.

Legyen S a következő tulajdonságú halmazok közül a minimális elemszámú, illetve ha több ilyen van, akkor az, amelyre $e(S)$ maximális:

$$\left. \begin{array}{l} e(S) > (s-1)|S| - \frac{s(s-1)}{2} \\ |S| \geq s \end{array} \right\} (*)$$

A fenti tulajdonságú S halmaz létezik, hiszen $V(G)$ ilyen. Ezek közül a minimális elemszámú biztos nem $V(G)$ ($t=1$ eset triviális, úgy feltehetjük, hogy $t \geq 2$), hiszen tetszőleges $x \in V(G)$ -re:

$$d(V(G) \setminus \{x\}) \geq t + 2s - 4,$$

azaz ($t \geq 2$)

$$e(V(G) \setminus \{x\}) \geq \frac{t + 2s - 4}{2} |V(G) \setminus \{x\}| \geq (s-1) |V(G) \setminus \{x\}|.$$

Így a fenti S halmaz és $T = V(G) \setminus S$ egy $\{S, T\}$ partíciót ad. Belátjuk, hogy ez megfelelő partíció.

Először is megjegyezzük, hogy ha S $(*)$ -nak eleget tevő halmaz, akkor $|S| \geq s+1$, hiszen $|S|=s$ esetén

$$e(S) > (s-1)s - \frac{s(s-1)}{2} = \frac{s(s-1)}{2}$$

lenne, ami nem lehet. Így ha S minimális $(*)$ -nak eleget tevő halmaz, akkor minden $x \in S$ -re $S \setminus \{x\}$ nem elégítheti ki $(*)$ első

feltételét, azaz

$$(1) \quad e(S \setminus \{x\}) \leq (s-1) |S \setminus \{x\}| - \frac{s(s-1)}{2}.$$

Ezek után $d(S) \geq s$ könnyen adódik. Legyen x S -ben minimális fokszámú pont, és tegyük fel, hogy $d(x) < s$. Ekkor ezt kivéve S -ből

$$e(S \setminus \{x\}) > (s-1) |S| - \frac{s(s-1)}{2} - (s-1) = (s-1) |S \setminus \{x\}| - \frac{s(s-1)}{2},$$

ami ellentmond (1)-nek.

Másrészt a minimális fokszámú x pontot kivéve S -ből:

$$(2) \quad e(S) - d(S) \leq (s-1) |S \setminus \{x\}| - \frac{s(s-1)}{2} = (s-1) (|S| - 1) - \frac{s(s-1)}{2}.$$

Azaz

$$\frac{|S| d(S)}{2} \leq e(S) \leq (s-1) (|S| - 1) - \frac{s(s-1)}{2} + d(S).$$

Ebből adódik, hogy:

$$d(S) \leq (2s-2) \frac{|S| - 1 - \frac{s}{2}}{|S| - 2}.$$

Tehát az $s \geq 3$ esetben:

$$d(S) < 2s-2, \text{ azaz } d(S) \leq 2s-3.$$

Ezek után belátjuk, hogy $T = V(G) - S$ pontjaiból kevés él megy S -hez. Legyen D a $V(G) - S$ pontjaiból S -hez vezető élek számának maximuma, és y az a pont, amelyből D él megy S -hez. Belátjuk, hogy $D \leq 2s-3$.

Két esetet vizsgálunk:

1. eset: $d(S) \leq 2s-4$. Ekkor $D > 2s-3$ esetén, cseréljük ki S -ben x -et y -ra: kapjuk az S' halmazt. S' -ben az élszám nő, az elemek száma nem változik, tehát az új halmaz is eleget tesz (*)-nak. Így $e(S)$ maximalitására tett feltételünkkel ellentmondásra jutottunk. Ez $D \leq 2s-3$ -t bizonyítja.

2. eset: $d(S) = 2s-3$. Ha $D \geq 2s-1$, akkor a fenti módon x, y cseréje ismét ellentmondásra vezet. Ha $D = 2s-2$, akkor ha találunk S -ben olyan $2s-3$ -adfokú pontot, amely nincs összekötve y -nal, ismét elvégezhetjük y -nak és ennek cseréjét. Ha ilyen pontot nem találunk S -ben, akkor y -nak $2s-2$ szomszédján kívül S -ben minden pont foka legalább $2s-2$. Így



$$e(S) \geq \frac{(2s-2)(2s-3) + (|S| - (2s-2))(2s-2)}{2} = (s-1)(|S|-1).$$

De (2)-ből

$$e(S) \leq (s-1)(|S|-1) - \frac{s(s-1)}{2} + d(S) = (s-1)(|S|-1) + 2s-3 - \frac{s(s-1)}{2}.$$

Tehát

$$2s-3 - \frac{s(s-1)}{2} \geq 0,$$

$$0 \geq s^2 - 5s + 6 = (s-2)(s-3).$$

Ez $s \geq 4$ miatt nem lehet. Tehát $D=2s-2$ is ellentmondásra vezetett, ami azt bizonyítja, hogy $D \leq 2s-3$. Így beláttuk, hogy T -ben minden pont foka legalább t . Ezzel a tételt bebizonyítottuk.

Valójában a következő állítást láttuk be:

KÖVETKEZMÉNY. Legyen G egy gráf, amely minimális foka legalább $2s-1$ ($s \geq 4$) és legyen S olyan pontthalmaz, hogy $|S|$ minimális és $e(S)$ maximális a (*) feltétel mellett. Ekkor S , $V(G) \setminus S$ nem üres halmazok, S minden pontjának foka legalább s és $V(G) \setminus S$ minden pontjából legfeljebb $2s-3$ él megy S -hez.

MEGJEGYZÉSEK

1. s, t felcserélésével adódik, hogy $g(s, t) \leq 2t + s - 3$, azaz ha $\min(s, t) \geq 4$, akkor $g(s, t) \leq s + t - 3 + \min(s, t)$.

2. Egyszerűen kiolvasható a bizonyításból, hogy ha $s=3$, akkor $g(s, t) \leq t+4$ és ha $s=2$, akkor $g(s, t) \leq t+3$.

3. A K_{s+t+1} gráf mutatja, hogy $g(s, t) \geq s+t+1$. Összegezve eredményeinket,

ha $\min(s, t) \leq 4$, akkor $g(s, t) = s+t+1$,

ha $\min(s, t) \geq 5$, akkor $s+t+1 \leq g(s, t) \leq s+t+1 + \min(s, t) - 4$.

Algoritmus a partíció megkeresésére

A bizonyításban kijelölt S halmazról csak a következőket használtuk ki:

(1) S (*) tulajdonságú,

(2) $x \in S$ esetén $S \setminus \{x\}$ nem (*) tulajdonságú,

(3) $x \in S$, $y \notin S$ esetén $S \setminus \{x\} \cup \{y\}$ -ban az élszám nem nő. Ez alapján, ha adott egy $s \geq 4$, t természetes szám és egy G gráf, amely-

re $d(V(G)) \geq 2s+t-3$, akkor adhatunk egy algoritmust az $\{S, T\}$ partíció megkeresésére.

0. Legyen $S=V(G)$. ($|V(G)|=n$)

I. Ha van olyan $x \in S$, hogy $S \setminus \{x\}$ (*) tulajdonságú, akkor kezdjük újra az algoritmust az új $S=S \setminus \{x\}$ halmazzal az I. lépésnél.

Ha nincs ilyen $x \in S$, akkor folytassuk az algoritmust a II. lépésnél.

II. Ha van olyan $x \in S$ és $y \in V(G) \setminus S$, hogy $e(S \setminus \{x\} \cup \{y\}) > e(S)$, akkor legyen $S=S \setminus \{x\} \cup \{y\}$ és kezdjük el újra az algoritmust az I. lépésnél.

Ha nincs ilyen (x, y) pár, akkor a fenti megjegyzésből $\{S, V(G) \setminus S\}$ megfelelő partíció.

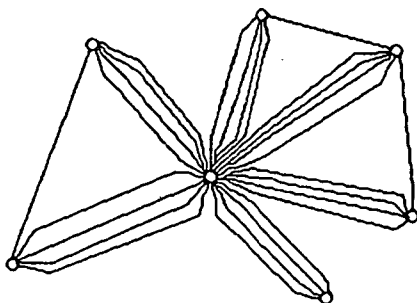
I. típusú javítást csak n -szer végezhetünk, míg II. típusú $\frac{n^2}{2}$ -szer, így összesen $\frac{n^3}{2}$ -szer végezhetünk javítást. I. típusúnál legfeljebb n pontot kell megvizsgálni, míg II. típusúnál legfeljebb $\frac{n^2}{4}$ (x, y) párt kell megnézni. Tehát összesen $O(n^5)$ vizsgálat kell.

Tetszőleges gráfok partíciója

Az eddigiekben feltettük, hogy a G gráf egyszerű. Ezt néhány résznél kihasználtuk, így a fenti bizonyítás nem vihető át változatlanul tetszőleges gráfokra. Például: a (*) által adott S halmazra $|S| \geq s+1$ általában nem igaz. (Itt kihasználtuk, hogy $e(S) \leq \frac{s(s-1)}{2}$.) Hasonlóan nem végezhető el egyszerűen a pontok cseréje sem. Ezek közül az első probléma kikerülhető a (*) feltétel módosításával, a második probléma viszont már nem. Általában nem is igaz az analóg tétel a megfelelő függvény létezésére, amit a következő gráf mutat (l. ábra).

Egy csillag minden élét meg g -szereztek és még "néhány" élt behúztunk. Ebben a középső pontot nem tartalmazó osztályban "kevés" él halad, így valóban nem létezik megfelelő partíció.

Bizonyos feltételek mellett azonban igaz lesz a megfelelő tétel tetszőleges gráfokra is. A következő tétel azt mutatja, hogy lényegében csak a fenti típusú ellenpélda lehet.



1. ábra

3. TÉTEL. Ha egy hurokél nélküli G gráf minden pontjának foka legalább $2s+3t-3$ ($s \geq t \geq 3$), $|V(G)|=n \geq 4$ és nincs olyan pont, amely $(s+t-2)(n-2)$ él kivételével minden élt lefog, akkor létezik olyan S, T partíció, hogy $d(S) \geq s$ és $d(T) \geq t$.

BIZONYÍTÁS. Először megjegyezzük, hogy ha találunk olyan $S, T \subseteq V(G)$ nem üres diszjunkt halmazokat, hogy $d(S) \geq s$ és $d(T) \geq t$, akkor készen vagyunk, azaz létezik megfelelő partíció. Legyen ugyanis a fenti típusú halmaz-párok közül S, T az, amelyre $|SUT|$ maximális. Belátjuk, hogy ekkor $SUT=V(G)$. Tegyük fel, hogy $V(G) \setminus (SUT) = A \neq \emptyset$. Ekkor SUA, T nem lehet megfelelő két halmaz; ez csak úgy lehet, ha egy $x \in A$ -ra $e(x, SUA) \leq s$. Ekkor $S, TU\{x\}$ már a fenti feltételeknek megfelel és ez $|SU(TU\{x\})| > |SUT|$ miatt ellentmond $|SUT|$ maximalitásának. Tehát valóban létezik megfelelő partíció.

Még megjegyezzük azt is, hogy ha egy A halmazra $e(A) > (r-1)|A|$, akkor A tartalmaz olyan részgráfot, amely minden foka legalább r . Hiszen legyen $A_0 \subseteq A$ minimális elemszámú halmaz, melyre $e(A_0) > (r-1)|A_0|$. Ekkor $G(A_0)$ minden foka legalább r , mert más esetben létezne $x \in A_0$, hogy $e(A_0 \setminus \{x\}) > (r-1)|A_0 \setminus \{x\}|$.

Ezek után négy esetet vizsgálunk. (Legyen $s \geq t$.)

1. eset: Létezik x_1, x_2, x_3, x_4 négy különböző pont, úgy hogy $e(x_1, x_2) \geq s$ és $e(x_3, x_4) \geq t$. Ekkor az első megjegyzés alapján létezik megfelelő $\{S, T\}$ partíció.

2. eset: Létezik x_1, x_2, x_3 három különböző pont úgy, hogy $e(x_1, x_2)$, $e(x_2, x_3)$ és $e(x_3, x_1)$ is legalább s legyen. Ekkor ha létezik $x \in V(G) \setminus \{x_1, x_2, x_3\}$, hogy $e(x, x_i) \geq t$ valamely $i \leq 3$ -ra, ak-

kor az 1. esetre hivatkozva készen vagyunk. Ha nem létezik ilyen pont; akkor $e(x, \{x_1, x_2, x_3\}) \leq 3t-3$. Így $S = \{x_1, x_2, x_3\}$, $T = V(G) \setminus S$ megfelelő partíciót ad, hiszen $d(T) \geq 2s+3t-3-(3t-3) = 2s \geq t$.

3. eset: Létezik x_1, x_2 pont úgy, hogy $e(x_1, x_2) \geq s$, de az előző két eset egyike sem áll fenn. Ekkor x_1, x_2 egyikéhez nem mehet $V(G) \setminus \{x_1, x_2\}$ egy pontjából legalább s él. Legyen ez x_2 . Ekkor x_1 által le nem fogott élek száma legalább $(s+t-2)(n-2)+1$, ezek közül x_2 maximum $(s-1)(n-2)$ élt fog le, hiszen $e(x_2, y) \leq s-1$ minden $y \in V(G) \setminus \{x_1, x_2\}$ -re. Így a $V(G) \setminus \{x_1, x_2\}$ halmazban legalább $(t-1)(n-2)+1$ él marad. Tehát a második megjegyzés alapján $V(G) \setminus \{x_1, x_2\}$ -ben létezik T' részhalmoz, hogy $d(T') \geq t$ és az első megjegyzés alapján pedig T' , $S' = \{x_1, x_2\}$ "felfújható" egy partícióvá.

4. eset: Nem létezik x_1, x_2 pont úgy, hogy $e(x_1, x_2) \geq s$. Ekkor legyen T_0 az $e(T_0) \geq (t-1)|T_0|$ feltétel mellett minimális elemszámú, illetve ha több ilyen van, akkor az a halmaz, amelyre $e(T_0)$ maximális. Belátjuk, hogy $\{T_0, S = V(G) \setminus T_0\}$ megfelelő partíció. $d(T_0) \geq t$ a második megjegyzésünkből adódik. Másrészt $3t-2 \geq d(T_0)$ is teljesül, hiszen más esetben tetszőleges $x \in T_0$ pont esetén $G(T_0 \setminus \{x\})$ minden pontjának foka legalább $2t-1$ lenne, azaz $e(T \setminus \{x\}) > (t-1)|T_0 \setminus \{x\}|$ teljesülne, ami ellentmond T_0 minimalitásának. Legyen x egy minimális fokú pont T_0 -ban ($d(x, T_0) \leq 3t-2$) és legyen $y \in S = V(G) \setminus T_0$ tetszőleges pont. Ekkor tudjuk, hogy $e(y, x) \leq s-1$ és $e(y, T_0 \setminus \{x\} \cup \{y\}) \leq 3t-2$, hiszen más esetben x, y cseréje növelné az élszámot T_0 -ban és ez ellentmond $e(T_0)$ maximalitásának. Ebből $e(y, S) \geq 2s+3t-3-(3t-2)-(s-1) = s$, így $d(S) \geq s$. Tehát $\{S, T_0\}$ valóban megfelelő partíció. Ezzel a tétel állítását beláttuk.

GRÁFOK PARTÍCIÓJA ÖSSZEFÜGGÉSI FELTÉTELEK MELLETT

k-szorosan összefüggő részgráf létezése nagy élsűrűségű gráfokon

Ahhoz, hogy Győri Ervin problémáját vizsgálhassuk, szükségünk lesz a következő kérdés megválaszolására: egy n pontú gráfban hány él garantál k -szorosan összefüggő részgráfot. Mader [3], [4] cikkében vizsgálta a problémát és a következő eredményt bizonyítja.

4. TÉTEL (MADER). Ha egy G egyszerű gráfban $e(G) > (2k-3) \times (|G| - (k-1))$ és $|G| \geq 2k-1$, akkor G tartalmaz k -szorosan összefüggő részgráfot.

Ugyanebben a cikkében élesíti ezt az eredményt és belátja a következő tételt:

5. TÉTEL (MADER). Ha egy G egyszerű gráfban $e(G) > (1 + \frac{1}{\sqrt{2}})(k-1)(|G| - (k-1)) = (1.7071k - 1.7071)(|G| - (k-1))$ és $|G|$ elég nagy ($\geq c_k$), akkor G tartalmaz k -szorosan összefüggő részgráfot.

Ezt az eredményt fogjuk élesíteni. Először egy lemmát bizonyítunk, mely kis pontszám esetére érdekes:

6. LEMMA. Legyen G egy gráf. Ha

$$e(G) \geq \frac{|G|^2 + (4k-7)|G| + (4k-2k^2)}{6}$$

és $|G| \geq k+1$, akkor G tartalmaz k -szorosan összefüggő részgráfot.

BIZONYÍTÁS. $|G|=n$ -re vonatkozó teljes indukciót végzünk. $n=k+1$. Ekkor a feltételből

$$e(G) \geq \frac{(k+1)^2 + (4k-7)(k+1) + 4k - 2k^2}{6} = \frac{3k^2 + 3k - 6}{6} = \binom{k+1}{2} - 1.$$

Tehát $G = K_{k+1}$, ami k -szorosan összefüggő.

$n \geq k+2$ és $k+1 \leq n_0 < n$ esetben már tudjuk az állítást. Indirekten tegyük fel, hogy G nem tartalmaz k -szorosan összefüggő részgráfot. Ekkor G sem k -szorosan összefüggő, azaz létezik G -ben $k-1$ elemű elvágó halmaz X . Ekkor $G \setminus X$ szétesik komponensekre. Az egyik komponens alaphalmaza X -szel feszítsen G_1 gráfot, a többi komponens alaphalmaza X -szel feszítsen G_2 gráfot. Legyen $|V(G_i)| = n_i$, ekkor $n_1 + n_2 = n + (k-1)$. Feltéhetjük, hogy $n_1 \geq n_2$, ekkor $n_1 \geq \frac{n + (k-1)}{2} > k$. Feltéhetjük ($n > n_1 \geq k+1$ miatt), hogy G_1 -re nem alkalmazható az indukciós feltevés.

$$e(G_1) \leq \frac{n_1^2 + (4k-7)n_1 + (4k-2k^2)}{6}.$$

$e(G_2)$ -t is megbecsülhetjük: az X -en belüli $e(X)$ darab élen kívül csak $\binom{n_2}{2} - \binom{k-1}{2}$ él lehet (ha minden más él be van húzva), így

$$e(G_2) \leq \binom{n}{2} - \binom{k-1}{2} + e(X).$$

A nyilvánvaló $e(G_1) + e(G_2) = e(G) + e(X)$ egyenlőséget felhasználva:

$$\begin{aligned} & \frac{n_1^2 + (4k-7)n_1 + (4k-2k^2)}{6} + \binom{n}{2} - \binom{k-1}{2} + e(X) \geq e(G_1) + e(G_2) = \\ & = e(G) + e(X) > \frac{n^2 + (4k-7)n + (4k-2k^2)}{6} + e(X). \end{aligned}$$

Rendezve: $\frac{(n_2 - (k-1))(n_2 + (k-1) - 1)}{2} > \frac{(n - n_1)(n + n_1 + 4k - 7)}{6}$.

Mivel $n - n_1 = n_2 - (k-1) > 0$, ezért

$$3n_2 + 3k - 6 > n + n_1 + 4k - 7.$$

Felhasználva, hogy $n = n_1 + n_2 - (k-1)$:

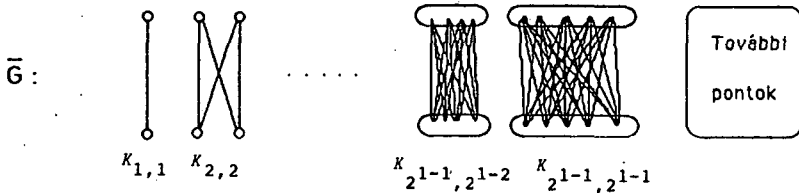
$$3n_2 + 3k - 6 > 2n_1 + n_2 - (k-1) + 4k - 7,$$

$$n_2 > n_1.$$

Ez ellentmond $n_1 \geq n_2$ -nek. Ez az ellentmondás az állítást igazolja.

Megjegyezzük, hogy a $k+1 \leq n \leq 2k-2$ szakaszon a fenti eredmény optimális, legalábbis az $n = k-1 + 2^l$ esetben, ahol $2^{l-2} \leq k-1$ létezik n pontú $\frac{n^2 + (4k-7)n + (4k-2k^2)}{6}$ élű G gráf, amely nem tartalmaz k -szorosán összefüggő gráfot.

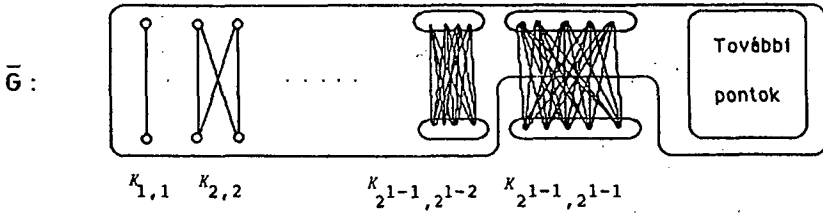
A G gráfot komplementerével adjuk meg (2. ábra).



2. ábra

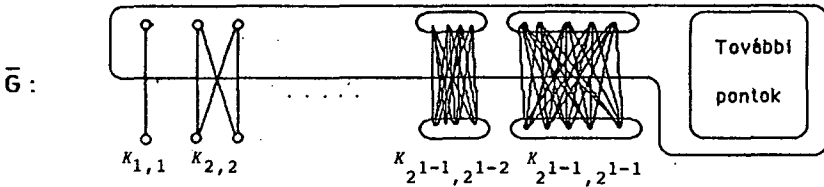
Belátjuk, hogy ez valóban nem tartalmaz k -szorosán összefüggő részgráfot. Legyen X a $K_{2^{l-1}, 2^{l-1}}$ pontjaitól különböző $k-1$ elemű ponthalmaz. Ez az eredeti G gráfban elvágja a két osztályt, tehát a lehetséges k -szorosán összefüggő gráf nem metszhet

mindkét osztályba, azaz a rajzon lévő halmazba esik (3. ábra).



3. ábra

Ebben a részben $K_{2^{\ell-2}, 2^{\ell-2}}$ pontjaitól különböző $k-1$ elemű pont-halmaz szétvágja a két osztályt. A lehetséges k -szorosán összefüggő részgráf újra csak az egyik osztályba metszhet. Az eljárásunkat folytathatjuk és kapjuk, hogy az újra bejelölt részben kell lennie a részgráfnak (4. ábra).



4. ábra

Ennek a résznek az elemszáma: $n - 2^{\ell-1} - \dots - 1 = n - (2^{\ell} - 1) = k$. Így nem tartalmazhat k -szorosán összefüggő részgráfot, tehát G sem.

$$G \text{ élszáma pedig: } \binom{n}{2} - [(2^{\ell-1})^2 + \dots + 2^2 + 1] = \binom{n}{2} - \frac{(2^{\ell})^2 - 1}{3} = \frac{n^2 - n}{2} - \frac{(n - (k-1))^2 - 1}{3} = \frac{3n^2 - 3n - 2n^2 + 4(k-1)n - 2(k-1)^2 + 2}{6} = \frac{n^2 + (4k-7)n + (4k-2k^2)}{6}$$

Ezek után beláthatjuk a következő eredményt.

7. TÉTEL. Ha egy G egyszerű gráfban $e(G) > \sqrt{\frac{1}{4}6k^2 - 18k + 16} + k - \frac{3}{2}$ és $|G| \geq (k-1) + \sqrt{\frac{1}{2}6k^2 - 18k + 16}$, ekkor G tartalmaz k -szorosán összefüggő részgráfot ($k \geq 3$).

BIZONYÍTÁS. $|G| = n$ -re vonatkozó teljes indukciót végzünk és két esetet vizsgálunk.

1. eset: $k-1+\sqrt{6k^2-18k+16} \geq n \geq k-1+\frac{1}{2}\sqrt{6k^2-18k+16} > k$.

Ekkor belátjuk, hogy $\left(\frac{1}{4}\sqrt{6k^2-18k+16}+k-\frac{3}{2}\right)(n-(k-1)) \geq \frac{n^2+(4k-7)n+(4k-2k^2)}{6} - \frac{(n-(k-1))^2+(6k-9)(n-(k-1))+3k^2-9k+8}{6}$.

Rendezve a bizonyítandó egyenlőtlenséget:

$$0 \geq (n-(k-1))^2 - \frac{3}{2}\sqrt{6k^2-18k+16}(n-(k-1)) + 3k^2 - 9k + 8 = [(n-(k-1)) - \sqrt{6k^2-18k+16}][n-(k-1) - \frac{1}{2}\sqrt{6k^2-18k+16}] = [n - [k-1 + \sqrt{6k^2-18k+16}]] \times$$

$\times [n - [k-1 + \frac{1}{2}\sqrt{6k^2-18k+16}]]$. Tehát az egyenlőtlenség valóban teljesül a fenti értékekre és így a 3.1.3. lemmából adódik az állítás.

2. eset: $n \geq k-1 + \sqrt{6k^2-18k+16}$. Tegyük fel, hogy nem igaz az állítás. Ekkor létezik $k-1$ elemű elvágó halmaz G -ben: X . Hasonlóan mint a 3.1.3. lemma bizonyításában, G_1, G_2 gráfokat nyerhetünk. Legyen most is $V(G_i) = n_i, n_1 \geq n_2$. Ekkor $n_1 + n_2 = n + (k-1)$.

Így $n > n_1 \geq \frac{n+(k-1)}{2} \geq k-1 + \frac{1}{2}\sqrt{6k^2-18k+16}$. Feltehetjük, hogy G_1 -re nem alkalmazható az indukciós feltétel: $e(G_1) \geq \left(\frac{1}{4}\sqrt{6k^2-18k+16}+k-\frac{3}{2}\right) \times (n_1-(k-1))$.

Ezek után két alesetet vizsgálunk:

a) aleset: $n_2 \geq k-1 + \frac{1}{2}\sqrt{6k^2-18k+16}$. Ekkor G_2 -re is feltehetjük, hogy

$$e(G_2) \leq \left(\frac{1}{4}\sqrt{6k^2-18k+16}+k-\frac{3}{2}\right)(n_2-(k-1)).$$

Ezt összeadva az $e(G_1)$ -re vonatkozó egyenlőtlenséggel:

$$e(G) \leq e(G_1) + e(G_2) \leq \left(\frac{1}{4}\sqrt{6k^2-18k+16}+k-\frac{3}{2}\right)(n-(k-1)).$$

Ez ellentmondás a feltétellel, ami az állítást igazolja.

b) aleset: $n_2 < k-1 + \frac{1}{2}\sqrt{6k^2-18k+16}$. Ekkor nyilvánvalóan

$$e(G_2) \leq \binom{n_2}{2} - \binom{k-1}{2} + e(X).$$

Felhasználva, hogy $e(G) + e(X) = e(G_1) + e(G_2)$ és az $e(G)$ -re tett feltételt:

$$\left[\frac{1}{4}\sqrt{6k^2-18k+16}+k-\frac{3}{2}\right](n_1-(k-1)) + \binom{n_2}{2} - \binom{k-1}{2} + e(X) \geq$$

$$\geq e(G_1) + e(G_2) = e(G) + e(X) > \left[\frac{1}{4} \sqrt{6k^2 - 18k + 16} + k - \frac{3}{2} \right] \times \\ \times (n - (k-1)) + e(X).$$

Rendezve az egyenlőtlenséget:

$$\left[\frac{1}{4} \sqrt{6k^2 - 18k + 16} + k - \frac{3}{2} \right] (n - n_1) < \frac{[n_2 - (k-1)][n_2 + (k-1) - 1]}{2}.$$

$n - n_1 = n_2 - (k-1) > 0$ -val osztva, 2-vel szorozva:

$$\frac{1}{2} \sqrt{6k^2 - 18k + 16} + 2k - 3 < n_2 + (k-1) - 1, \\ \frac{1}{2} \sqrt{6k^2 - 18k + 16} + k - 1 < n_2.$$

Ez a feltevésünkkel ellentmondásban van, ami az állítást igazolja. Ezzel a tételt beláttuk.

8. KÖVETKEZMÉNY. Ha egy G egyszerű gráfban $e(G) \geq (1 + \frac{\sqrt{6}}{4})kn = 1.612kn$ és $|G| \geq k+1$ ($k \geq 3$), akkor G tartalmaz k -szorosán összefüggő részgráfot.

BIZONYÍTÁS. Egyszerűen adódik, hogy $(1 + \frac{\sqrt{6}}{4})kn$ élszám nagyobb mind a 6. lemma által adott becslésnél a $k+1 \leq n \leq k+1 + \frac{1}{2} \sqrt{6k^2 - 18k + 16}$ szakaszon, mind a 7. tételnél.

Az $f(s, t)$ függvény becslése

Ezek után rátérhetünk az $f(s, t)$ függvény becslésére. Tegyük fel, hogy G minden foka elég nagy. Ekkor kiválasztjuk azt a minimális elemszámú ponthalmazt, amely élsűrűsége s -szeresen összefüggő részgráfot biztosít és élszáma maximális. Ekkor a 2. fejezet alapján ezen részhalmazon kívül minden pont foka nagy lesz, így tartalmaz t -szeresen összefüggő részgráfot. Ezt a két diszjunkt részgráfot "felfújhatjuk" egy partícióvá, ha G $(s+t-1)$ -szeresen összefüggő. A részletes bizonyítás:

9. TÉTEL. Legyen G egy egyszerű gráf, amelynek minden fokszáma legalább $(2 + \frac{\sqrt{6}}{2})(s+t) + 2 = 3,2247(s+t) + 2$ és $(s+t-1)$ -szeresen összefüggő. Ekkor létezik G -nek $\{S, T\}$ partíciója úgy, hogy

$G(S)$ és $G(T)$ s , illetve t -szeresen összefüggő gráf legyen ($s, t \geq 3$).

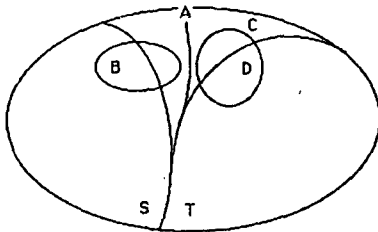
BIZONYÍTÁS. Válasszuk ki a következő $S_0 \subseteq V(G)$ ponthalmazt, amelyre $e(S_0) \geq (1 + \frac{\sqrt{6}}{4})s |S_0|$ és $S_0 \neq \emptyset$ és S_0 minimális, ha pedig több ilyen részhalmoz van, akkor $e(S_0)$ maximális. Belátjuk, hogy $d(S_0) < (2 + \frac{\sqrt{6}}{2})s + 1$, hiszen más esetben tetszőleges $x \in S_0$ -re $S_0 \setminus \{x\}$ -ben minden pont fokja legalább $(2 + \frac{\sqrt{6}}{2})s$, azaz $e(S_0 \setminus \{x\}) \geq (1 + \frac{\sqrt{6}}{4})s |S_0 \setminus \{x\}|$, ami ellentmond S_0 minimalitásának.

Ekkor $T_0 = V(G) \setminus S_0$ egy nem üres halmaz, és hogy az eddigi szokásos csere ne legyen lehetséges minden T_0 -beli pont fokának legalább $(2 + \frac{\sqrt{6}}{2})t$ -nek kell lenni. Így $e(T_0) \geq (1 + \frac{\sqrt{6}}{4})t |T_0|$.

Alkalmazva S_0 és T_0 -ra a 3.1.5. következményt kapjuk, hogy létezik $T \subseteq T_0$ és $S \subseteq S_0$ halmazok, hogy $G(S)$ és $G(T)$ s , illetve t -szeresen összefüggők legyenek.

Ezek után már Thomassen bizonyítását követhetjük. Legyenek S, T nem üres halmazok, melyre $S \cap T = \emptyset$ és S , illetve T által feszített részgráf s , illetve t -szeresen összefüggő legyen (az előzőekből következik, hogy ilyen létezik) és $|S \cup T|$ maximális.

Belátjuk, hogy $S \cup T = V(G)$. Tegyük fel, hogy $A = V(G) \setminus (S \cup T)$ nem üres halmaz. Ekkor, mivel $\{S \cup A, T\}$ a fentieknek nem megfelelő partíció ($|S \cup T|$ maximális volt), ezért az $S \cup A$ által feszített gráf nem s -szeresen összefüggő, azaz tartalmaz $s-1$ elemű elvágó halmazt: B -t. $(S \cup A) \setminus B$ -nek lesz A -ban komponense, ezt jelöljük C -vel (5. ábra).



5. ábra

Ekkor $\{S, T \cup C\}$ nem jó partíció, így $T \cup C$ -ben létezik olyan D el-

vágó halmaz, amelyre $|D| \leq t-1$.

BUD elvágó halmaz a G gráfban és $|BUD| \leq s+t-2$. Mivel G $(s+t-1)$ -szeresen összefüggő gráf, ez ellentmondás. Ez az állítást és így a tételt bizonyítja.

MEGJEGYZÉSEK.

1. Ha $G \left[\left(2 + \frac{\sqrt{6}}{2} \right) (s+t) \right] + 2$ -szeresen összefüggő, akkor a 3.2.1. Tétel mindkét feltétele teljesül. Tehát ha $s, t \geq 3$, akkor

$$f(s, t) \leq \left[\left(2 + \frac{\sqrt{6}}{2} \right) (s+t) \right] + 2.$$

2. A K_{s+t+1} példa mutatja, hogy

$$f(s, t) \geq s+t+1.$$

TOVÁBBI PROBLÉMÁK

A dolgozatban vizsgált problémák azonos típusúak voltak: egy gráfra jellemző számszerű értéket néztünk és azt vizsgáltuk, hogy mikor lehet a gráf pontjait szétvágni úgy, hogy a két rész által feszített gráfok ezen számszerű adata s ($\geq s$), illetve t ($\geq t$) legyen. Nézzük meg a felmerült problémákat a különböző feladatoknál.

Minimális foksám

a) Nem tisztázott a $g(s, t)$ függvény pontos értéke. Thomassen cikkében a $g(s, t) = s+t+1$ sejtést mondja ki.

b) A kérdés felvethető irányított gráfok esetére is: létezik-e olyan $\vec{g}(s, t)$ szám, hogy minden olyan irányított G gráf pontjainak, amelynek minimális ki- és befoka is legalább $\vec{g}(s, t)$, létezzen olyan $\{S, T\}$ partíciója, hogy $G(S)$ és $G(T)$ gráf minden ki- és befoka legalább s , illetve legalább t legyen. Én nem ismerem a probléma megoldását.

Összefüggés.

Nem ismert az $f(s, t)$ függvény pontos értéke. Thomassen és Györi Ervin is kimondta a sejtést, hogy $f(s, t) = s+t+1$.

Maximális foksám.

A megfelelő problémát Lovász László [5] teljesen megoldotta. A cikkben bebizonyítja a következő tételt:

Legyen G gráf, amelynek maximális foka legfeljebb k . Legye-

nek továbbá s_1, \dots, s_α nem negatív egész számok, amelyekre $s_1 + s_2 + \dots + s_\alpha = k - \alpha + 1$. Ekkor létezik a G gráf $\{S_1, \dots, S_\alpha\}$ olyan partíciója, hogy a $G(S_i)$ gráf maximális foka legfeljebb s_i legyen (minden $i=1, \dots, \alpha$ -ra).

Maximális út:

a) Poyan és Xuong vetette fel a következő problémát: legyen G egy gráf, amelyben a maximális út pontszáma: $s+t$. Igaz-e, hogy ekkor létezik $\{S, T\}$ partíció, hogy $G(S)$ és $G(T)$ gráfban a maximális út pontszáma s , illetve t legyen.

b) Felvethető a kérdés irányított gráfokra, irányított utakkal.

Kromatikus szám

Nagyon egyszerű belátni, hogy egy G gráfra, amely kromatikus száma $s+t$, létezik olyan $\{S, T\}$ partíció, hogy $\chi(G(S))=s$ és $\chi(G(T))=t$. Lovász László [6] vetette fel a következő kérdést: $s+t-1$ kromatikus gráfra, amely nem tartalmaz K_{s+t-1} részgráfot, létezik-e olyan $\{S, T\}$ partíció, hogy $G(S)=s$ és $G(T)=t$. A kérdés a legegyszerűbb $s=2$ esetben sincs tisztázva.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] C. Thomassen, Graph decomposition with constrains on the connectivity and minimum degree, *J. Graph Theory*, 7, 1983.
- [2] Szegedy Mária, publikálatlan.
- [3] W. Mader, Existenz n -fach Zusammenhängender Teilgraphen in Graphen genügend grossen Kantendichte, *Abh. Math. Sem. Hamburg Univ.*, 37, 1972.
- [4] W. Mader, Extremal connectivity problems, in: *Infinite and Finite Sets* (ed. A. Hajnal, R. Rado and V. T. Sós), North Holland, 1975.
- [5] L. Lovász, On decomposition of graphs, *Studia Sci. Math. Hung.*, 1, 1966.
- [6] *Theory of graphs*, Proc. Coll. Tihany, Hungary, Ed. P. Erdős, G. Katona, Problem 2.

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS DE ATTILA JÓZSEF NOMINATAE
ACTA IUVENUM
SECTIO SCIENTIAE NATURALIS, SERIES NOVA, TOMUS I.
SZEGED, HUNGARIA, 1987

A LEGENDRE-SZIMBÓLUM EGY MEGKÖZELÍTÉSE CAYLEY REPREZENTÁCIÓS
TÉTELÉNEK SEGÍTSÉGÉVEL. KVADRATIKUS RECIPROCITÁSI TÉTEL
ZÁDORI LÁSZLÓ

Általában a modulo p négyzetes maradékok kvadratikus reciprocitási tételének levezetéséhez nélkülözhetetlen eszköznek bizonyul az ún. Gauss-lemma, melynek segítségével explicit kifejezést lehet nyerni a Legendre-szimbólumra. A jelen cikk, felhasználva a csoportok Cayley-féle reprezentációját, egy, a négyzetes maradékok vizsgálatára különféle csoportok esetén is alkalmazható eljárással állítja elő ezt a formulát.

1. TÉTEL (CAYLEY). *Bármely G csoport esetén az a ϕ leképezés, amely minden $g \in G$ elemhez a G alaphalmaznak azon ϕg permutációját rendeli, melyre $\phi g(x) = xg$, bármely $x \in G$ -re, a G csoportnak egy, a G alaphalmazán ható permutációcsoportra való izomorfizmusa. A továbbiak során p mindig páratlan prímszámot jelöl.*

2. TÉTEL. *Tekintsük a modulo p redukált maradékok multiplikatív csoportjának a Cayley-tételben szereplő ϕ reprezentációját. A ϕ leképezésnél a négyzetes maradékok páros, a négyzetes nemmaradékok pedig páratlan permutációba mennek.*

BIZONYÍTÁS. Legyen $P = \{1, 2, \dots, p-1\}$. A bizonyításban felhasználjuk, hogy $(p-1)/2$ darab négyzetes maradék van modulo p , és pontosan ezek a gyökei az $x^{(p-1)/2} \equiv 1 \pmod{p}$ kongruenciának. Tetszőleges $a \in P$ elem képe a Cayley-leképezésnél:

$$\phi(a) = \begin{pmatrix} 1 \dots i \dots p-1 \\ a \dots ia \dots (p-1)a \end{pmatrix},$$

ahol az ia ($i \in P$) szorzatok modulo p értendők.

DEFINÍCIÓ. Azt mondjuk, hogy a az α kitevőhöz tartozik modulo p , ha $a^\alpha \equiv 1$, de α -nál kisebb pozitív egész kitevőre nem áll fenn a kongruencia mod p .

Tartozzon a az α kitevőhöz. Ha $i \in P$, akkor i a $\phi(a)$ permutáció páronként idegen ciklusokra bontásában egy α hosszúságú ciklusban szerepel, ugyanis ez a permutáció i -t elviszi ia -ba, ia -t ia^2 -be és így tovább; mivel a α -hoz tartozik, $ia^\alpha \equiv i \pmod{p}$ és $0 < \beta < \alpha$ esetén $ia^\beta \not\equiv i \pmod{p}$. Ezért $\phi(a)$ $(p-1)/\alpha$ darab α hosszú ciklusra bomlik.

a) Tegyük fel, hogy $a \in P$ négyzetes maradék. Ekkor $a^{(p-1)/2} \equiv 1 \pmod{p}$. Ebből következik, hogy α osztja $(p-1)/2$ -t, és így $(p-1)/\alpha$ páros. Tehát $\phi(a)$ páros sok α hosszúságú ciklus szorzatára bomlik, s ezért páros permutáció.

Ahhoz, hogy a nemmaradékok páratlan permutációkra képződnek, elegendő volna megmutatni, hogy létezik $a \in P$, amelyre $\phi(a)$ páratlan permutáció. Ennek megmutatása azonban ugyanannyi energiát igényel, mint egy tetszőleges nemmaradékról megmutatni, hogy páratlan permutációra képződik le.

b) Tegyük fel, hogy $a \in P$ négyzetes nemmaradék. Ha $p-1=2^m(2k-1)$, akkor 2^m osztja α -t; ellenkező esetben $(p-1)/2\alpha$ egész lenne, és az $a^\alpha \equiv 1 \pmod{p}$ kongruencia mindkét oldalát $(p-1)/2\alpha$ -adik hatványra emelve $a^{(p-1)/2} \equiv 1 \pmod{p}$ adódna, amiből a négyzetes maradék volta következne. Tehát $(p-1)/\alpha$ páratlan. Ekkor $\phi(a)$ páratlan sok páros ciklusból áll, s ezért páratlan permutáció.

Most definiáljuk az $\left(\frac{a}{p}\right)$ Legendre-szimbólumot, ahol $(a, p) = 1$.

DEFINÍCIÓ.

$$\left(\frac{a}{p}\right) = \begin{cases} 1, & \text{ha } \phi(a) \text{ páros} \\ -1, & \text{ha } \phi(a) \text{ páratlan.} \end{cases}$$

A 2. tétel közvetlen következménye: $\left(\frac{a}{p}\right) = 1$, ha a négyzetes maradék, $\left(\frac{a}{p}\right) = -1$, ha a négyzetes nemmaradék. A 2. tétel segítségével a Legendre-szimbólum alapvető tulajdonságai is könnyen igazolhatók. Ehhez felhasználjuk, hogy a permutáció paritása megegyezik az inverziói számának paritásával. (Azt mondjuk, hogy az

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & p-1 \\ i_1 & i_2 & \dots & i_p & -1 \end{pmatrix}$$

permutációban i_k és i_l inverziót alkot, ha $k < l$ és $i_k > i_l$.)

Ha $a \equiv b \pmod{p}$, akkor $\left(\frac{a}{p}\right) = \left(\frac{b}{p}\right)$ a definíció miatt teljesül.

$\left(\frac{1}{p}\right) = 1$, mert $\phi(1)$ -ben az inverziók száma 0.

$\left(\frac{-1}{p}\right) = (-1)^{(p-1)/2}$, ugyanis

$$\phi(-1) = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & p-1 \\ p-1 & p-2 & \dots & 1 \end{pmatrix},$$

s itt az inverziók száma $p-2+p-3+\dots+1 = (p-1)(p-2)/2$. Mivel $p-2$ páratlan, $(p-1)/2 \equiv (p-1)(p-2)/2 \pmod{2}$.

Multiplikativitás: $\left(\frac{a}{p}\right) \cdot \left(\frac{b}{p}\right) = \left(\frac{ab}{p}\right)$. Ez abból következik, hogy ha $\phi(a)$, $\phi(b)$ ellenkező paritásúak, akkor $\phi(a)\phi(b) = \phi(ab)$ páratlan, ha pedig $\phi(a)$, $\phi(b)$ azonos paritásúak, akkor $\phi(a)\phi(b) = \phi(ab)$ páros. Itt felhasználtuk, hogy ϕ művelettartó, és azt, hogy $a \equiv d \pmod{p}$ esetén $\left(\frac{a}{p}\right) = \left(\frac{d}{p}\right)$, ugyanis ab -t itt modulo p értjük.

$$\left(\frac{2}{p}\right) = (-1)^{\frac{p^2-1}{8}}, \text{ mert}$$

$$\phi(2) = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & (p-1)/2 & (p-1)/2+1 & \dots & p-1 \\ 2 & 4 & \dots & p-1 & 1 & \dots & p-2 \end{pmatrix},$$

s itt az inverziók száma

$$(p-1)/2 + (p-1)/2 - 1 + (p-1)/2 - 2 + \dots + 1 = \frac{((p-1)/2+1)((p-1)/2) - p^2 - 1}{8}.$$

A következő tételben olyan formulát vezetünk le az $\left(\frac{a}{p}\right)$ szimbólumra, amely lehetővé teszi a kvadratikus reciprocitási tétel egyszerű bizonyítását.

3. TÉTEL

$$\left(\frac{a}{p}\right) = (-1)^{\sum_{x=1}^{(p-1)/2} [2xa/p]}$$

BIZONYÍTÁS. Mint korábban láttuk, bármely $a \in P$ elemre

$$\phi(a) = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & p-1 \\ a & 2a & 3a & \dots & (p-1)a \end{pmatrix},$$

ahol a képek modulo p értendők. Tehát $i \in P$ képe megegyezik $\{ia/p\}_p$ -vel, azaz ia p -vel való pozitív osztási maradékával. Ha $i < j$, akkor az $\{ia/p\}_p$, $\{ja/p\}_p$ elemek pontosan akkor vannak inverzióban, ha $\{ja/p\}_p < \{ia/p\}_p$, azaz ha $\{ja/p\} < \{ia/p\}$. Ez ekvivalens azzal, hogy $(j-i)a/p < \{ja/p\} - \{ia/p\}$, vagyis $\{(j-i)a/p\} < \{ja/p\} - \{ia/p\}$. Mivel tetszőleges α, β való számokra $[\alpha + \beta] - [\alpha] - [\beta] = 0$ vagy 1 , azt kapjuk, hogy abban az esetben, ha $\phi(i)$, $\phi(j)$ inverzióban vannak, akkor

$$\{ja/p\} - \{ia/p\} - \{(j-i)a/p\} = 1,$$

ha pedig $\phi(i)$, $\phi(j)$ nincsenek inverzióban, akkor

$$\{ja/p\} - \{ia/p\} - \{(j-i)a/p\} = 0.$$

Ezek szerint az inverziók száma

$$\lambda = \sum_{1 \leq i < j \leq p-1} [\{ja/p\} - \{ia/p\} - \{(j-i)a/p\}].$$

λ -t három részletösszegre bontjuk. Az $S_1 = \sum_{1 \leq i < j \leq p-1} \{ja/p\}$ összegben, rögzített j -re $j-1$ darab j -nél kisebb i jön számításba, valamint $2 \leq j \leq p-1$. Ezért $S_1 = \sum_{j=1}^{p-1} (j-1) \{ja/p\}$ (a $j=1$ esetben ugyanis 0 -val szorzunk). A páratlan j -khez tartozó tagokat kihagyhatjuk az összegből, hisz az csak modulo 2 érdekel bennünket. Így

$$S_1 \equiv \sum_{x=1}^{(p-1)/2} (2x-1) [2xa/p] \equiv \sum_{x=1}^{(p-1)/2} [2xa/p] \pmod{2}.$$

Tehát, ha a λ -t előállító többi tag összege kongruens 0 -val modulo 2 , akkor igaz a 3. tétel. A második részletösszeg $S_2 = \sum_{1 \leq i < j \leq p-1} \{ia/p\}$, ahol rögzített i -hez $p-1-i$ darab j tartozik,

és $1 \leq i \leq p-2$. Ezért $S_2 = \sum_{i=1}^{p-2} (p-1-i) \{ia/p\}$. A harmadik összeg $S_3 = \sum_{1 \leq i < j \leq p-1} \{(j-i)a/p\}$, ahol rögzített d -hez $p-1-d$ darab olyan

j, i pár tartozik, melyre $j-i=d$, és $1 \leq d \leq p-2$. Ezért $S_3 = \sum_{d=1}^{p-2} (p-1-d) \times$

$\times [da/p]$. Az S_2 és S_3 összegek megegyeznek, ezért összegük (-1) -szerese, amely a λ -ban szerepel, osztható 2-vel. így a harmadik tételt bebizonyítottuk.

A kvadratikus reciprocitási tételt most már a harmadik tételben bizonyított formula alapján, a (qx, py) $(1 \leq x \leq (p-1)/2$, $1 \leq y \leq (q-1)/2)$ pontok számát kétféleképpen megszámlálva, a jól ismert módon kaphatjuk.

4. TÉTEL. *Tetszőleges p, q páratlan prímekre*

$$\left(\frac{p}{q}\right) \left(\frac{q}{p}\right) = (-1)^{((p-1)/2)((q-1)/2)}.$$

Zádori László
tudományos segédmunkatárs
MTA, Szeged, Somogyi u. 20. 6720.

FIZIKA

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS DE ATTILA JÓZSEF NOMINATAE
ACTA IUVENUM
SECTIO SCIENTIAE NATURALIS, SERIES NOVA, TOMUS I.
SZEGED, HUNGARIA, 1987

TERJEDŐ PERTURBÁCIÓK VIZSGÁLATA A PAKSI ATOMREAKTOROKON VÉGZETT
MÉRÉSEK ALAPJÁN

GINGL ZOLTÁN

BEVEZETÉS

A világ megnövekedett energiaigényét a hagyományos energiaforrások egyre kevésbé képesek kielégíteni, így növekszik a jelentősége az újabb energiatermelési módoknak, köztük az atomenergia felhasználásának is. Az atomerőművek biztonságos üzemeltetése rendkívül fontos, ezért pontosan ismernünk kell a reaktorban zajló folyamatokat, szabályozásukat tökéletesítenünk kell.

A reaktorokban lejátszódó folyamatokat zajdiagnosztikai módszerekkel vizsgálhatjuk [1-3], így a működés zavarása nélkül, épp a működésből természetesen származó zajokból nyerhetünk információt a rendszerről. A módszer alkalmazhatóságát nagymértékben segíti a gyors számítógépes kiértékelés lehetősége is.

A dolgozatban egy, a gyakorlatban már használt zajdiagnosztikai modellt [4] fejlesztünk tovább, és a paksi reaktorokon végzett mérések segítségével indokoljuk a pontosítás szükségességét.

A ZAJDIAGNOSZTIKAI MENNYISÉGEK DEFINÍCIÓJA

A következőkben definiáljuk a számunkra fontos zajdiagnosztikai mennyiségeket.

Legyenek $x(t)$ és $y(t)$ zajokat időben leíró függvények, például egy detektor áramerősség vagy feszültség amplitúdói. Az $x(t)$ jelre vonatkozó autokorreláció-függvényt a következőképp definiáljuk [1,2]:

$$(1) \quad R_{xx}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t)x(t+\tau) dt.$$

A függvény a jel időbeli belső összefüggéseit jellemzi. Két zaj esetén értelmezhetjük a két folyamat kapcsolatát jellemző keresztkorrelációt [1,2]:

$$(2) \quad R_{xx}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t)x(t+\tau) dt.$$

Sztochasztikusan független zajok esetén a keresztkorreláció azonosan zérus.

Sok esetben célszerűbb a folyamatokat frekvenciatérben vizsgálni, az áttérést Fourier-transzformációval hajthatjuk végre. A korrelációfüggvények Fourier-transzformáltjait teljesítménysűrűség-spektrumoknak nevezzük.

Igy az autospektrum definíciója [1,2]:

$$(3) \quad \text{APSD}_{xx}(i\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} R_{xx}(t) \exp(-i\omega t) dt,$$

a kereszt Spektrumé:

$$(4) \quad \text{CPSD}_{xy}(i\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} R_{xy}(t) \exp(-i\omega t) dt.$$

A teljesítménysűrűség-spektrumokat a korrelációfüggvények nélkül is előállíthatjuk. Definiáljuk egy jel amplitúdóspektrumát a következőképp:

$$(5) \quad X(i\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t) \exp(-i\omega t) dt.$$

A Wiener-Hincsin tétel alapján:

$$(6) \quad \text{APSD}_{xx}(i\omega) = X(i\omega)X^*(i\omega),$$

$$(7) \quad \text{CPSD}_{xy}(i\omega) = X(i\omega)Y^*(i\omega),$$

ahol a * a komplex konjugáltat jelöli. Látszik, hogy az autospektrum valós mennyiség, a kereszt Spektrum pedig általában komplex, fázisinformációt is hordoz.

Az (1-7) definíciókból látható, hogy a mennyiségek pontos megadásához a jeleket a $(-\infty, \infty)$ időintervallumban kellene ismer-nünk, ezért az amplitúdóspektrum egy becslését adjuk meg, ezáltal definiálva a többi mennyiséget is [3]:

$$(8) \quad X(i\omega) = \frac{\sum_{j=1}^N \int_{-T}^T x_j(t) \exp(-i\omega t) dt}{\sum_{j=1}^N \int_{-T}^T dt}$$

ahol N jelenti azt a számot, hogy hányszor mértük meg a jelet $2T$ hosszú időintervallumban. Itt kihasználtuk azt a feltevést, hogy a folyamat stacionárius és ergodikus.

MODELL A MÉRÉSEK ÉRTELMEZÉSÉHEZ

Kiinduló pontként tekintsünk egy reaktort, amelyben a hasadási folyamatok zajlanak. A moderátor szerepét az áramló hűtőközeg tölti be. A gyorsan áramló hűtőközegben keletkezett perturbációkat az általuk kiváltott neutronfluxus-változások útján figyelhetjük meg. A vizsgálatból hasznos információk nyerhetők a rendszer állapotára vonatkozóan, a hűtőközeg sebességét is megbecsülhetjük a mérési eredményekből. A továbbiakban egy modellt ismertetünk, amelynek segítségével kiszámítjuk a zajdiagnosztikai mennyiségeket.

Tegyük fel, hogy a neutronfluxust két, axiálisan egymás fölé helyezett detektorral mérjük a hengerszimmetrikus aktív zónában. A z irányt a detektorok tengelye mentén vesszük fel. Az F neutronfluxus a valóságban a hely és idő függvénye, a számítások elvégzése során azonban eltekintünk a zóna tényleges geometriájától, a hőmérséklet-inhomogenitásból és egyéb külső zavarokból származó változásoktól. A fluxust csak a z magasság és az idő függvényének tekintjük:

$$(9) \quad F = F(z, t),$$

a fluxust a zónán kívül zérusnak feltételezzük.

Tegyük fel, hogy a reaktorban a $k(z, t)$ függvénnyel jellemezhető buborékkoncentráció alakul ki. A buborékok elképzelésünk szerint egyenletes v sebességgel haladnak z irányban felfelé, így fennáll a következő összefüggés:

$$(10) \quad k(z, t) = k_0(t - z/v),$$

ahol $k_0(t)$ a zóna alján belépő buborékkoncentrációt írja le. A

buborékok jelenléte megváltoztatja a moderátor sűrűségét, ami a neutronfluxus megváltozását eredményezi.

A fluxusváltozásokat (dF) két tagra bonthatjuk [4], egy globális és egy lokális összetevőre. A globális fluxusváltozás csak az idő függvénye. Ilyen típusú például a buborékok jelenléte miatti egész zónán belüli fluxusváltozás, de az abszorbensrudak mozgása is ilyen változást okoz.

Vizsgáljuk meg, milyen globális változásokat okoznak a zónába jutott gázbuborékok! A moderátor koncentrációváltozása az $r(t)$ reaktivitás megváltozásához vezet. Lineáris rendszernek tekintve a reaktort, a fluxus megváltozása és a reaktivitás megváltozása között a következő kapcsolat áll fenn [3]:

$$(11) \quad dF_{gl}(t) = g(t) * dr(t),$$

ahol $g(t)$ a rendszer átviteli függvénye, a $*$ pedig konvolúciót jelöl.

Számítsuk ki a zónán áthaladó buborékok által kiváltott globális fluxusváltozás-összetevőt! Ezt az elemi változások zónára vett összegzésével tehetjük meg:

$$(12) \quad dF_{gl}^0(t) = \int_0^H S \cdot k_0(t - z/v) dz,$$

ahol H a zóna magassága, S pedig arányossági tényező.

A detektorok segítségével észlelhetjük a lokális típusú fluxusváltozás összetevőt. Ha a detektortól nagy távolságra buborék halad el, akkor a detektorunk az egész zónában jelentkező globális fluxusváltozást jelzi, de a buborék helyi hatását nem észleljük, mivel a keltett zavarok a neutronok és többi részecskék kölcsönhatásai folytán a távolság függvényében kiátlagolódnak. Más a helyzet, ha a buborék közvetlenül a detektor mellett halad el; ilyenkor a detektor érzékeli a jelenlevő buborék közvetlen hatását. Az ilyen típusú fluxusváltozásokat nevezzük lokális változásoknak.

Lineáris közelítésben a lokális változás arányosnak tekinthető a jelenlevő buborékkoncentrációval [4]:

$$(13) \quad dF_{lok}(z, t) = c \cdot k(z, t),$$

azaz

$$(14) \quad dF_{Lok}^0(t-z/v) = c \cdot k_0(t-z/v).$$

Jelöljük $dF_{gl}(t)$ -vel a zónában levő globális fluxusváltozások eredőjét! Az eddigiek szerint $dF_{gl}(t)$ két komponensből áll: a buborékok által kiváltott $dF_{gl}^0(t)$ -vel jellemzett tagból és a buborékoktól független zajforrások okozta $dF(t)$ -vel leírható megváltozásokból, azaz:

$$(15) \quad dF_{gl}(t) = dF_{gl}^0(t) + dF(t).$$

A detektorok zajának vizsgálatára a korrelációfüggvényeket illetve a teljesítménysűrűség-spektrumokat használjuk. A számítások elvégzése során figyelembe vesszük, hogy a detektorok véges hosszúságúak (kb. 0,2 m), de átmérőjükkel nem számolunk, mivel ez nem befolyásolja a végeredményt, ugyanis feltevésünk szerint a neutronfluxus csak a z irány függvénye.

Feltételezve, hogy a detektor jele arányos a detektor helyén, illetve közvetlen környezetében kialakult neutronfluxussal, a d hosszúságú detektor jelét a detektor hosszára vett összegzéssel kaphatjuk meg:

$$(16) \quad x(t) = \int_{z_x-d/2}^{z_x+d/2} [dF_{gl}(t) + dF_{Lok}(z,t)] dz,$$

ahol z_x a detektor középmagassága a zóna aljához viszonyítva.

A továbbiakban kiszámítjuk a jelek amplitúdóspektrumát; erre az argumentumban szereplő $i\omega$ -val utalunk. Az $x(t)$ jel amplitúdóspektruma tehát így írható:

$$(17) \quad X(i\omega) = \int_{z_x-d/2}^{z_x+d/2} [dF_{gl}(i\omega) + dF_{Lok}(z,i\omega)] dz.$$

Felhasználva a (13) és (15) összefüggéseket $X(i\omega)$ -ra kapjuk:

$$(18) \quad X(i\omega) = \int_{z_x-d/2}^{z_x+d/2} [dF_{gl}(i\omega) + G \int_0^H dF_{Lok}^0(i\omega) \exp(-i\omega z/v) dz + dF_{Lok}^0(i\omega) \exp(-i\omega z/v)] dz,$$

azaz

$$(19) \quad H(i\omega) = d \cdot dF(i\omega) + d \cdot dF_{lok}^0(i\omega) \cdot G \cdot H \cdot \exp(-ib) \frac{\sin(b)}{b} + \\ + d \cdot dF_{lok}^0(i\omega) \exp(-i\omega Z_x / v) \frac{\sin(a)}{a},$$

ahol $G = S/c$, $a = \pi d / 2v$ és $b = \pi H / 2v$.

Használjuk fel most az előzőekben definiált keresztsspektrumot két detektor zajának vizsgálatához. $X(i\omega)$ -val, illetve $Y(i\omega)$ -val jelöljük a két, axiálisan egymás fölé helyezett detektor amplitúdó-spektrumait. A detektorok középmagassága a zóna aljához viszonyítva Z_x illetve Z_y , hosszúságuk d . A keresztsspektrum felírásánál a $dF^*(i\omega)dF_{lok}^0(i\omega)$ alakú szorzatokat elhagyjuk, mivel feltételezzük, hogy a globális fluxusváltozás nem buborékoktól származó része sztochasztikusan független a lokális megváltozásoktól, így keresztkorreláció-függvényük azonosan zérus. A keresztsspektrum ezért így írható az eddig használt jelölésekkel:

$$(20) \quad CPSD(i\omega) = d^2 \cdot dF(i\omega) \cdot dF^*(i\omega) + \\ + d^2 \cdot dF_{lok}^0(i\omega) dF_{lok}^0(i\omega) \cdot G^2 \cdot H^2 \cdot \frac{\sin^2(b)}{b^2} + \\ + d^2 \cdot dF_{lok}^0(i\omega) dF_{lok}^0(i\omega) \cdot \exp(i\omega(Z_y - Z_x) / v) \cdot \frac{\sin^2(a)}{a^2} + \\ + d^2 \cdot dF_{lok}^0(i\omega) dF_{lok}^0(i\omega) \cdot G \cdot H \exp(i\omega Z_y / v - ib) \times \\ \times \frac{\sin(a) \cdot \sin(b)}{a \cdot b} + d^2 \cdot dF_{lok}^0(i\omega) dF_{lok}^0(i\omega) \cdot G \cdot H \times \\ \times \exp(ib - i\omega Z_x / v) \cdot \frac{\sin(a) \cdot \sin(b)}{a \cdot b}.$$

A továbbiakban ennek a komplex mennyiségnek a fázisát vizsgáljuk a frekvencia függvényében - tehát az korfrekvenciáról az $f = \omega / 2\pi$ frekvenciára térünk át. A fázis a frekvencia függvényében így adható meg:

$$(21) \quad p(f) = \arctg \frac{IM(CPSD)}{RE(CPSD)},$$

ahol $IM(CPSD)$ a keresztsspektrum képzetes része, $RE(CPSD)$ pedig a valós részt jelöli. A számítások elvégzése után:

$$(22) \quad p(f) = \arctg \frac{\sin(Qf) \cdot SD^2(f) + G \cdot H \cdot S(f) \cdot SD(f) \cdot SH(f)}{\cos(Qf) SD^2(f) + G \cdot H \cdot C(f) \cdot SD(f) \cdot SH(f) + G^2 \cdot H^2 \cdot SH^2(f) + K(f)}$$

Itt bevezettük az alábbi jelöléseket:

$$Q = 2\pi(Z_y - Z_x) / v;$$

$$S(f) = \sin(f \cdot \pi \cdot (2Z_y - H) / v) + \sin(f \cdot \pi \cdot (H - 2Z_x) / v);$$

$$C(f) = \cos(f \cdot \pi \cdot (2Z_y - H) / v) + \cos(f \cdot \pi \cdot (H - 2Z_x) / v);$$

$$SD(f) = \frac{\sin(\pi \cdot d \cdot f / v)}{\pi \cdot d \cdot f / v}; \quad SH(f) = \frac{\sin(\pi \cdot H \cdot f / v)}{\pi \cdot H \cdot f / v};$$

$$K(f) = \frac{dF_0(if) dF_0^*(if)}{dF_{Lok}(if) dF_{Lok}^*(if)}.$$

Látható, hogy ez utóbbi $K(f)$ függvény a buborékoktól független zajforrásoktól származó globális fluxusváltozások autospektrumának és a lokális fluxusváltozások autospektrumának a hányadosa. A függvény alakját mérésekből lehet közelítőleg megadni, mi azonban konstansnak választjuk; ez nem módosítja lényegesen az eredményt. Így elkerüljük a túl sok határozatlan paraméter illesztését, ami könnyen vezetne hibás eredményre.

A PAKSI MÉRÉSEK ÉRTELMEZÉSE

A (22) formula lényegében két ismeretlen paramétert tartalmaz. A G paraméter fizikai jelentése: a buborékoktól származó globális fluxusváltozások relatív erőssége; a K paraméteré pedig: a buborékoktól független zajforrások zajának erőssége a buborékok zajához viszonyítva. Feladatunk az, hogy meghatározzuk ezen paraméterek értékeit a mérésből kapott görbére való illesztéssel.

A mühlebergi forralóvízes atomerőműben zónán belüli detektorok között lineáris fázist mértek 0-13 Hz tartományban (Behringer, 1972). A fenomenologikus magyarázatot a globális-lokális fluxusváltozások feltételezésével adták meg [4-6], és az eredményeket a közvetlenül nehezen mérhető hűtőközegsebesség meghatározására használják.

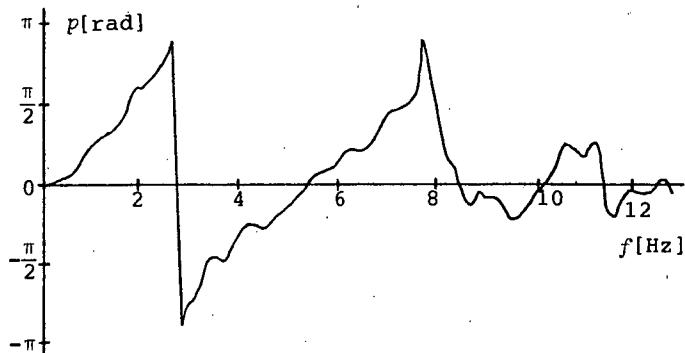
Há modellünkben speciálisan $d=0$, $G=0$, $K=0$ -t választunk, akkor ez azt jelenti, hogy pontszerűnek tekintjük a detektorokat, és nem vesszük figyelembe a globális fluxusváltozásokat. Ekkor lineáris fázist kapunk.

Az 1. a. ábrán láthatunk egy, a Paksi Atomerőműben végzett

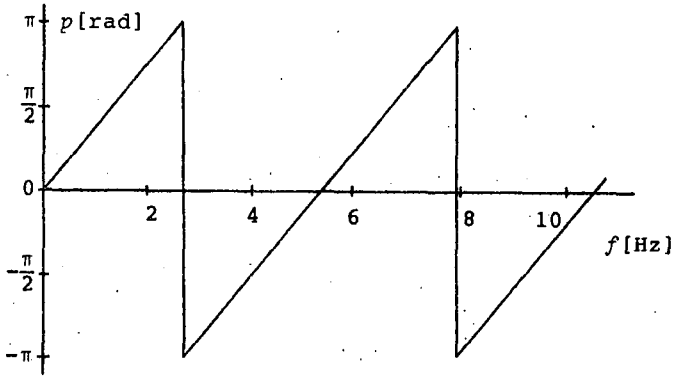
mérésből kapott fázisgörbét, az 1. b. ábrán pedig az említett paraméterértékekkel számított görbét. A méréseket a Központi Fizikai Kutatóintézet munkatársai végezték; ezekből a mérésekből ismertek az egyéb adatok is (detektorok helyzete, zónamagasság: $H=2,5$ m, stb.), amelyeket a számításoknál figyelembe vettünk. Megjegyezzük, hogy az illesztést csak viszonylag alacsony frekvenciákon (kb. 0-10 Hz) érdemes elvégezni, ugyanis magasabb frekvenciákon az átviteli függvény tulajdonságai miatt az egyéb zavaró zajok dominálnak. Fontos tudnunk azt is, hogy a fázis szórása igen nagy lehet olyan frekvenciákon, ahol a kereszt-spektrum abszolút értéke kicsiny az autospektrumhoz képest.

Sokszor már kis frekvenciákon is jelentős az eltérés a fázismenettől. Ennek az az oka, hogy a detektorokat eddig pontszerűnek tekintettük ($d=0$), és nem vettük figyelembe a buborékoktól független globális fluxusváltozásokat sem ($K=0$). Ha formulánkba a valóságnak megfelelő $d=0,2$ m értéket helyettesítjük, lényegesen jobb egyezést kapunk, ami jól látható a 2. a.-b. ábrán

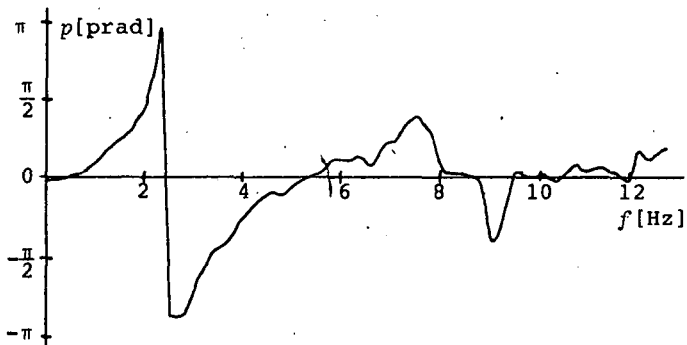
A mért adatoknak még egy sajátossága van, ami a fázisgörbe finomabb szerkezetében látható (3. a. ábra). Ezt is reprodukálhatjuk a (22) formulával, ha G -t zérustól különbözőnek választjuk, tehát ezt a jellegzetességet a modellünk szerint a buborékoktól származó globális fluxusváltozások okozzák (3. b. ábra).



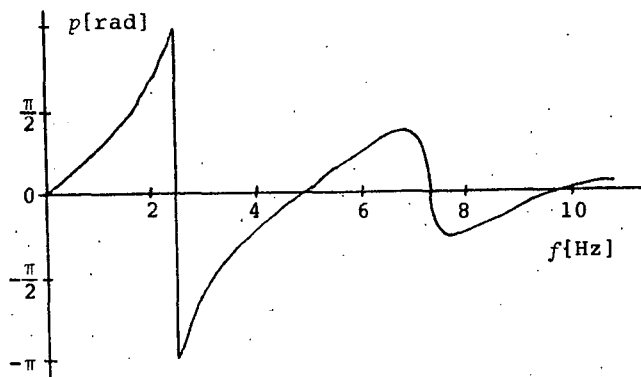
1. a. ábra. Reaktor aktív zónájában két detektor között mért fázis. A detektorok helyzete: $Z_x=0,611$ m; $Z_y=1,222$ m. A jeleket mágnesszalagra rögzítik, majd a zajdiagnosztikai mennyiségeket számítógéppel kiszámítják.



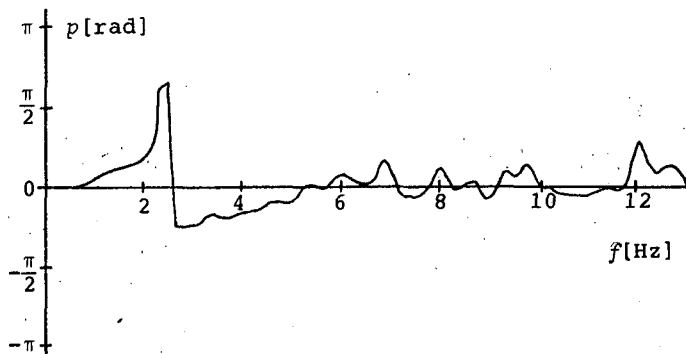
1. b. ábra. A (22) formula alapján számított fázis grafikonja ($d=0, K=0, G=0$). A meredekségből meghatározható a hűtőközeg terjedési sebessége: $v=3,21$ m/s.



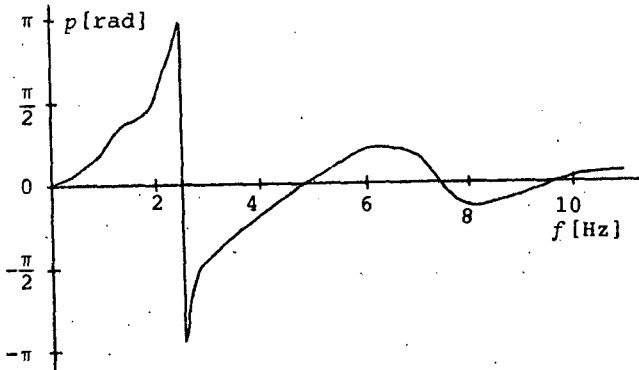
2. a. ábra. Mérésből kapott fázisgörbe. A detektorok helyzete: $Z_x=0,608$ m; $Z_y=1,220$ m. Már alacsony frekvenciákon is jelentős az eltérés a lineáristól.



2. b. *ábra.* $d=0,2$ m, $K=0,5$, $G=0$, $v=3,00$ m/s paraméterértékekkel számított fázis. A frekvencia növekedésével a fázis nullához közelít, ami annak a következménye, hogy a detektorok nem pontszerűek. Figyelembe vettük a buborékoktól független globális fluxusváltozásokat is ($K \neq 0$).



3. a. *ábra.* Mérésből kapott fázisgörbe. A detektorok helyzete: $Z_x=1,220$ m; $Z_y=1,830$ m. Jól látható a 0-2 Hz tartományban a görbe jellegzetes alakja.



3. b. ábra. $d=0,2$ m, $K=0,7$, $G=0,9$, $v=3,00$ m/s paraméterértékekkel számított fázis. Figyelembe vettük a buborékoktól származó globális fluxusváltozásokat is: $G \neq 0$. Megjegyezzük, hogy mivel a G paraméter hatása a görbe finomabb struktúrájában jelentkezik, ezért az illesztéséhez pontosabb méréseket célszerű végezni.

ÖSSZEFOGLALÁS

A dolgozatban egy modellt adtunk meg, amely képes kvalitatíve leírni a mért fázisgörbék finomabb struktúráját is, pontosabbá téve ezáltal az atomreaktorok hűtőközege terjedési sebességének meghatározását is.

A korábbi modellek továbbfejlesztéseként figyelembe vettük, hogy a neutrondetektorok nem pontszerűek, nem hanyagoltuk el a perturbációk okozta globális fluxusváltozásokat sem. Ezzel lehetővé vált, hogy becslést adjunk a terjedő perturbációktól független zajforrások zajának relatív erősségére és a perturbációk okozta globális fluxusváltozások relatív erősségére, amely információt adhat a rendszer működéséről, visszacsatoltsági állapotáról.

Bár modellünk egyszerűsítéseket is tartalmaz, azonban a jelenlegi mérések vizsgálatánál nem lett volna célszerű újabb határozatlan paramétereket elemezni, mert a paraméterek számának növelése kedvezőtlenül befolyásolhatná a modell megbízhatóságát. A modell előnye éppen az, hogy viszonylag egyszerű, mégis több hasznos információt szerezhetünk segítségével a rendszer működé-

séről.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani nélkülözhetetlen útmutatásaikért Dr. Pór Gábornak, a Központi Fizikai Kutatóintézet tudományos főmunkatársának, és Dr. Kiss László Bélának, a József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Intézete tanársegédjének.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] N. Hesselmann, *Digitális jelfeldolgozás*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1985.
- [2] W. Wehrmann, *Korrelációs technika*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1983.
- [3] G. Pór, *Atomerőművi reaktorok sajtmérésen alapuló diagnosztikája*, Kandidátusi értekezés, Budapest, 1985.
- [4] Gy. Kosály, Neutronic response to two-phase flow in a nuclear reactor, *Progress in Nuclear Energy*, 9, 1982.
- [5] D. Wach, The analysis of at-power neutron flux noise in the frequency range of vibrating reactor structures, *Annals of Nuclear Energy*, 2, 1975.
- [6] D. Wach, Gy. Kosály, Investigation of the joint effect of local and global driving sources in incore-neutron noise measurements, *Atomkernenergie*, 23, 1974.

Gingl Zoltán

V. évf. fizikus hallgató
3022 Lőrinci, Bercsényi u. 4.

ÚJ IDŐMÉRÉSI ELV, A ZAJÓRA
TREFÁN GYÖRGY

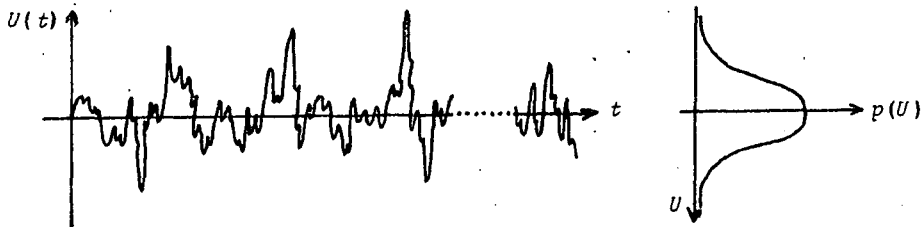
BEVEZETÉS

Az alábbiakban egy új időmérési elvről, a zajjal történő időmérés lehetőségéről lesz szó. Javaslatot teszünk egy lehetséges megvalósításra is és megvizsgáljuk a zajóra pontosságát befolyásoló tényezőket valamint azok hatását az időmérés pontosságára.

A ZAJOK MATEMATIKAI LEÍRÁSA

Egy időben folytonos, folytonos spektrumú jelet, mely értékeit véletlenszerűen veszi fel, zajnak nevezünk. Mivel a zaj véletlen folyamat, így leírására a valószínűségszámítás formalizmusát használhatjuk: a zaj rendelkezik várható értékkel, különböző rendű valószínűség-sűrűségfüggvényekkel stb.

A következőkben kifejtett megfontolások csak nulla várható értékű, Gauss-féle valószínűségi sűrűségfüggvénnyel rendelkező $U(t)$ zajokra vonatkoznak ($p(U) = (2\pi)^{-1/2} \sigma^{-1} \exp(-U^2/2\sigma^2)$, ahol σ a szórás) (1. ábra).



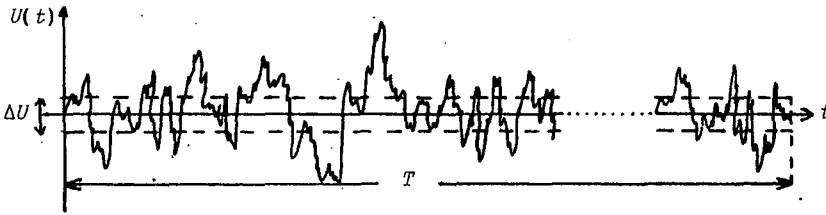
1. ábra. Nulla várható értékű, Gauss-féle valószínűségi sűrűségfüggvénnyel rendelkező zaj

Rice szerint [1] egy ilyen zaj nullátmenetei frekvenciájának a várható értékét, ν -t a

$$(1) \quad \nu = 2 \frac{\int_0^{\infty} f^2 S(f) df}{\int_0^{\infty} S(f) df}$$

formulával adhatjuk meg, ahol f a frekvencia, $S(f)$ pedig a zaj teljesítménysűrűség-spektruma. Az (1) formulához a Rice által használt bonyolult formalizmus nélkül is eljuthatunk a következő módon.

Tekintsünk a nulla várható értékű, Gauss-féle sűrűségfüggvénnyel rendelkező zajból - egy elegendően hosszú - T ideig tartó mintát! Vegyünk fel az $U=0$ szint körül egy elegendően kicsiny, ΔU szélességű sávot (2. ábra)!



2. ábra . T ideig tartó, zéró-centrált, Gauss-féle sűrűségfüggvénnyel rendelkező zaj

Ha az $U(t)$ jel a ΔU szélességű sávot várhatóan Δt idő alatt futja be, és T idő alatt ez n_0 alkalommal következik be, akkor az $U=0$ körüli, ΔU szélességű sávban való tartózkodás valószínűsége:

$$(2) \quad P(0, \Delta U) = n_0 \Delta t / T$$

A $\nu = n_0 / T$ mennyiség így a nullátmenetek átlagos frekvenciája lesz, azaz

$$(3) \quad P(0, \Delta U) = \nu \cdot \Delta t$$

A $P(0, \Delta U)$ valószínűséget más szempontból tekintve is meghatározhatjuk. Ha a jel a ΔU szélességű sávot Δt idő alatt át-

lagosan v sebességgel futja be, akkor:

$$(4) \quad U = v \cdot \Delta t$$

Ugyanakkor az $U=0$ körüli, kicsiny, ΔU szélességű sávban való tartózkodás valószínűsége arányos a ΔU sáv szélességével:

$$(5) \quad P(0, \Delta U) = p(0) \cdot \Delta U,$$

ahol a $p(0)$ arányossági tényező a $p(U)$ valószínűségi sűrűségfüggvény $U=0$ helyen felvett értéke:

$$(6) \quad p(0) = (2\pi)^{-1/2} \sigma^{-1}$$

a σ szórásról tudjuk [2], hogy $\sigma = \int_0^{\infty} S(f) df$.

Ismert tény az is [2], hogy a Gauss sűrűségfüggvényű zajra a nullátmenetek v várható sebessége arányos a $v_{\text{eff}} = (\langle v^2 \rangle)^{1/2}$ ún. effektív sebességgel,

$$(7) \quad v = k \cdot v_{\text{eff}}$$

ahol az arányossági tényezőt k -nak választottuk. A (3), (4), (5) és (7) egyenletekből a nullátmenetek várható frekvenciájára a

$$(8) \quad v = k \cdot v_{\text{eff}} p(0)$$

kifejezés adódik. A $p(0)$ (6) kifejezésből és abból, hogy az effektív sebesség $v_{\text{eff}} = \left(\int_0^{\infty} f^2 S(f) df \right)^{1/2}$ a (8) egyenletet a

$$(9) \quad v = k(2\pi)^{1/2} \frac{\int_0^{\infty} f^2 S(f) df}{\int_0^{\infty} S(f) df}$$

alakban kapjuk.

Ezek után határozzuk meg (9)-ből egy f_0 körüli, Δf szélességű sávra korlátozott fehér zaj nullátmeneteinek a várható frekvenciáját! Mivel a zaj fehér, így $S(f) = \text{const.}$, az integrálási határok pedig 0, illetve ∞ helyett rendre $f_0 - \Delta f/2$, illetve $f_0 + \Delta f/2$. Az adódik, hogy:

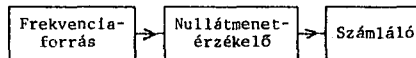
$$(10) \quad v = k(2\pi)^{1/2} \sqrt{3f_0^2 + (\Delta f/2)^2}$$

A $\Delta f \rightarrow 0$ esetben v egyrészeről egy f_0 frekvenciájú szinuszzel nullátmeneteinek a $v=2f_0$ frekvenciája, másrészeről a (10)-ből $v = k(2\pi)^{1/2} f_0$. Mivel v ugyanaz, így $k \cdot (2\pi)^{1/2} f_0 = 2f_0$, amiből k -ra $k = 2/(2\pi)^{1/2}$ adódik, amit (9)-be helyettesítve (1)-hez jutunk.

Hangsúlyozzuk, hogy az (1) formula jelentősége az, hogy - elegendően hosszú ideig várva - v stabil értékű frekvencia lesz.

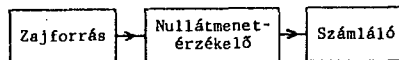
A ZAJÓRA ELVE

Amennyiben egy stabil frekvenciájú frekvenciaforrás jeleit egy nullátmenet-érzékelőbe vezetjük, amelynek jeleit megszámláljuk, akkor egy időmérő szerkezetet, órát nyerünk (3. ábra).



3. ábra. Az órák blokksémája

Az előbb láttuk, hogy a nullátmenetek várható frekvenciája hosszú időre nézve stabil, ezért ha a nullátmenet-számlálót Gauss-zajjal tápláljuk, akkor egy zajjal vezérelt időmérő eszközt, zajórát kapunk (4. ábra).



1. ábra. A zajóra blokksémája

A ZAJÓRA PARAMÉTEREI

A zajóra legfontosabb paraméterei a frekvenciája (v) és a pontossága. Erre vonatkozóan teszünk néhány megfontolást a továbbiakban.

A zajóra frekvenciája a nullátmenetek frekvenciájának a várható értéke, így meghatározása az (1) formula alapján tör-

ténik oly módon, hogy az $S(f)$ teljesítménysűrűség-spektrum konkrét alakját beírjuk, pl. ha a zaj fehér: $S(f)=\text{const.}$; ha a zaj $1/f$: $S(f)=1/f$; ha $1/f^2$: $S(f)=1/f^2$; ha f : $S(f)=f$; ha Lorentz-spektrumú: $S(f)=1/(1+(f/f_0)^2)$; stb., integrálni pedig a 0 és ∞ határok helyett az f_a alsó levágási, illetve f_f felső levágási frekvenciák között kell. Megjegyezzük, hogy a fehér, f illetve Lorentz-spektrumú zajokra az f_a alsó levágási frekvenciát nullának választottuk. A nyert eredményeket az 1. táblázatban foglaljuk össze:

1. táblázat. A zajóra frekvenciája különféle zajokra

A zaj típusa	fehér	f	$1/f$	$1/f^2$	Lorentz
A zajóra frekvenciája	$2/\sqrt{3} \cdot f_f$	$\sqrt{2} f_f$	$\sqrt{2 f_f (f_f + f_a)}$	$2\sqrt{f_f f_a}$	$2f_0 \sqrt{\frac{f_f/f_0}{\arctg f_f/f_0} - 1}$

A pontosságot - a gyakorlati-műszaki élettel összhangban - $\Delta v/v$ -ként definiáljuk, ahol v a zajóra frekvenciája, Δv pedig ezen v frekvencia - valamilyen okból bekövetkező - szórása.

Az egyik ok, ami miatt az óravezérlő v frekvencia csúszkálhat, az, hogy az f_f felső ill. az f_a alsó levágási frekvencia egy Δf_f ill. Δf_a szélességű sávban fluktuálhat. Ennek a hatását úgy becsüljük meg - az egyszerűség kedvéért egyelőre csak az f_f felső levágási frekvencia fluktuációját tekintjük -, hogy az (1) formula alapján kiszámítjuk a zajóra v' frekvenciáját, mikor a felső levágási frekvencia $f_f + 1/2 \Delta f_f$; aztán ugyanígy ha a felső levágási frekvencia $f_f - 1/2 \Delta f_f$, ebből egy v'' frekvencia adódik. Akkor - ez ugyan a "legrosszabb esetre" adott becslés - $\Delta v = |v' - v''|$. Ezek után a $\Delta v/v$ definícióból adódik a pontosság. Mivel $\Delta v/v \ll 1$, ezért sorfejtethetünk a konkrét számolás során, így egyszerűbb eredmény adódik. A 2. táblázatban összefoglaltuk azokat az eredményeket, amelyeket az f_f felső levágási frekvencia Δf_f szélességű sávban való fluktuációjának feltételezésével kaptunk a pontosságra.

Az 1. és 2. táblázatból levonjuk azt a következtetést, hogy mind a zajóra pontossága, mind a frekvenciája függ az óra-vezérlő zaj sáv szélességétől, ui. függ az f_a ill. f_f levágási

2. táblázat. A zajóra pontossága, ha az f_f felső levágási frekvencia Δf_f szélességű sávban fluktuál. f_0^* a fluktuáló felső levágási frekvencia.

A zaj típusa	fehér	f	$1/f$	$1/f^2$	Lorentz
A zajóra pontossága	$\Delta f/f_0^*$	$\Delta f/f_0^*$	$\Delta f/(2f_0^* + f_\alpha)$	$\Delta f/4f_0^*$	$\Delta f/2f_0^*$

frekvenciáktól.

A zajóra pontosságát befolyásoló másik tényező lehet az, hogy a nullátmenet-érzékelő a nullszintet dU bizonytalansággal érzékeli. Ekkor a zajóra v^* frekvenciája - teljesen hasonlóan ahhoz a megfontoláshoz, amit a Rice-formula levezetésére mutattunk - könnyen meghatározható, csak az (5) kifejezésben az arányossági tényező nem a Gauss-függvény 0, hanem a dU helyen felvett értéke. Eredményként

$$(11) \quad v^* \sim \exp(-dU^2/2\sigma^2)$$

adódik. Így a frekvencia szórása a "legrosszabb esetben" $\Delta v = |v^* - v|$, így a pontosságra a

$$(12) \quad \Delta v/v = |v^*/v - 1|$$

kifejezést kapjuk. Beírva v^* (11)-beli alakját (12)-be:

$$(13) \quad \Delta v/v = |\exp(-dU^2/2\sigma^2) - 1|.$$

Kihhasználjuk azt a gyakorlatban jól megvalósítható feltevést, hogy $dU^2 \ll \sigma^2$, így az exponenciális kifejezést sorbafejtve:

$$(14) \quad \exp(-dU^2/2\sigma^2) = 1 - dU^2/2\sigma^2 + (1/2)dU^4/4\sigma^4 - \dots,$$

a második tagnál megállva, visszahelyettesítve (13)-ba a pontosságra az adódik, hogy:

$$(15) \quad \Delta v/v \sim (dU)^2,$$

azaz a nullérzékelési bizonytalanság másodrendűen kicsiny hibát okoz.

A zajóra elvéből látszik, hogy többletpontatlanságot okoz

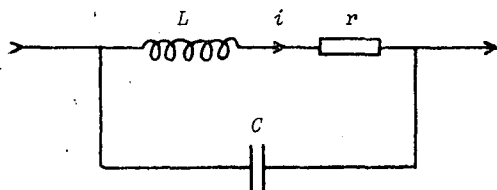
az, ha az óravezérlő f_0 középponti frekvencia ingadozik. Ha ez az ingadozás Δf effektív sávszélességgel bír, akkor az általa T idő alatt okozott $\Delta T/T$ relatív pontatlanságra egy felső becslést adhatunk [3]:

$$(16) \quad \Delta T/T = (T \cdot f \cdot Q)^{-1/2},$$

ahol Q a jósági tényező: $Q = f/\Delta f$.

A rezonátoros zajórak esetét - meglepő tulajdonsági miatt - külön tárgyaljuk egy illusztratív példán.

Ha egy oszcillátorba épített párhuzamos rezgőkör (5. ábra) tekercsén átfolyó áram nullátmeneteit tekintjük,



5. ábra. Párhuzamos rezgőkör

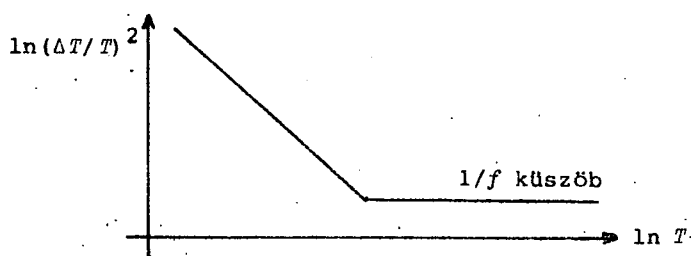
akkor ennek frekvenciája:

$$(17) \quad \nu = 2f_0 (1 - 1/Q)^{1/2},$$

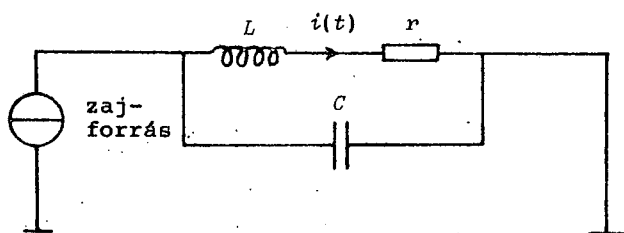
ahol a Q a rezgőkör jósági tényezője, azaz $Q = rL/C$ és f_0 a Thompson-formulából adódó frekvencia: $f_0 = 1/(2\pi\sqrt{LC})$. Így, ha az r ellenállásnak $1/f$ zaja van, akkor az oszcillátor - és a vele épített óra - frekvenciája is fluktuál oly módon, hogy - elég hosszú idő után a mérési idő növekedésével nem nő a pontosság, azaz az órának pontossági küszöbe van. Ezt a küszöböt nevezzük $1/f$ küszöbnek (6. ábra). Az $1/f$ küszöb létét az oszcillátorokban Gagnepain mutatta ki 1983-ban [4].

Ha azonban ugyanezt a rezgőkört fehér zajjal tápláljuk (7. ábra), a tekercsén átfolyó áram nullátmenetei várható frekvenciáját igen egyszerű módon adhatjuk meg: $\nu = 2 \cdot f_0$, ahol f_0 a fent említett Thompson-frekvencia [3].



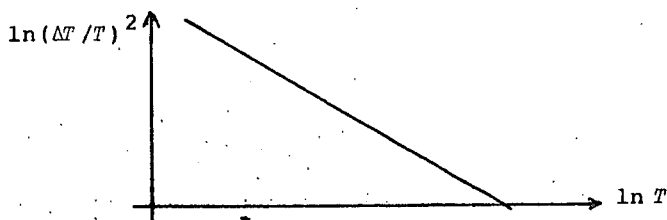


6. ábra. Az 1/f küszöb az oszcillátorokban



7. ábra. Fehér zajjal táplált rezgőkör

Látszik, hogy ez a frekvencia nem függ az ellenállástól, következésképpen annak fluktuációjától sem. Így egy rezonátoros zajóra pontosságát nem határoolja az 1/f küszöb (8. ábra), tehát

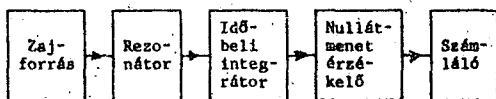


8. ábra. A rezonátoros zajórának nincs 1/f küszöbe

a zajóra pontosabb lehet elegendően nagy jósági tényezőjű rezonátor esetén, mint a klasszikus órák.

A rezonátoros zajóra fentebb említett előnyös tulajdonsága alapján a zajóra megvalósítására adott javaslatunk a következő:

egy fehér zajjal táplált rezonátor jeleit egy időintegrátorba vezetjük, mely által adott jelek nullátmeneteit érzékeljük, ill. számláljuk (9. ábra).



9. ábra. A zajóra javasolt megvalósítása

E helyen szeretném megköszönni témavezetőimnek, Kiss László Bélának, JATE Kísérleti Fizikai Intézet tanársegédjének és Ambrózy Andrásnak BME Elektronikai Technológia Tanszék tanszékvezető egyetemi tanárának a munkámhoz nyújtott nélkülözhetetlen segítségüket.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] S. O. Rice, Mathematical analysis of random noise, *Bell System Tech. J.*, 23, 1944.
- [2] A. Ambrózy, *Electronic Noise*, Mc Graw Hill, New York, 1981.
- [3] L. B. Kiss, A. Ambrózy, Time measurement by noise; reduction of flicker-floor, *Noise in Physical Systems - 1985.*, Ed. A. D'Amico, North-Holland, Amsterdam, 1986.
- [4] J. J. Ganepain, Phase and frequency noises in oscillators, invited paper, *Noise in Physical Systems and 1/f Noise*, Eds. M. Savelli, G. Lecoy, J. - P. Nougler, North-Holland, Amsterdam, 1983.

Trefán György

V. évf. fizikus hallgató
Nyíradony, Ady E. u. 32., 4254

ΚΕΜΙΑ

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS DE ATTILA JÓZSEF NOMINATAE
ACTA IUVENUM
SECTIO SCIENTIAE NATURALIS, SERIES NOVA, TOMUS I.
SZEGED, HUNGARIA, 1987

GAMMA ÉS RÖNTGEN SPEKTRUMOK SZÁMÍTÓGÉPES ELEMZÉSE
HUSZKA JENŐ

BEVEZETÉS

A JATE Radiokémiai Tanszékén elkészült egy berendezés, mely gamma és röntgen spektrumok felvételére alkalmas. A spektrumok értékelése szükségessé tette egy olyan programcsalád kidolgozását, mely lehetővé teszi a spektrumok feldolgozását, ugyanis ezt a feladatot számítógép nélkül elvégezni kilátástalan lenne. A röntgen spektrumok elsősorban elemanalitikai célokat szolgálnak, a gamma spektrumokat pedig különböző nyomjelzési eljárásoknál lehet hasznosítani (pl. radiometrikus titrálások, elválasztások ellenőrzése, különböző izotóphigítási analízisek stb.; mindezeket esetleg 15-20 komponensre egyidejűleg). A spektrumértékelés során tehát pontos mennyiségi adatokat kell kapnunk. A mérendő minták tartalmazhatnak ismert és ismeretlen komponenseket is. Mindezeket figyelembe kellett venni a programcsalád elkészítéskor.

A RÖNTGEN- ÉS GAMMASUGÁRZÁS MÉRÉSE

A radioaktív bomlást gyakran kíséri gamma sugárzás, melynek energiája jellemző a kibocsájtó magra. Az energiatartomány 0,1-0,2 MeV-től 4-6 MeV-ig terjed. A röntgen spektrumok létrehozásához izotópos gerjesztést alkalmaznak. Maga a mérőrendszer a következő: a mintából a foton a detektorba jut, ahol elektromos jelet vált ki. Pillanatnyilag legkorszerűbbek a félvezető detektorok. Gamma sugárzás mérésére germánium, röntgenre szilícium félvezetőt alkalmaznak. Hatékony térfogatukat és ezzel érzékenységüket lítium szennyezéssel növelik meg, ezt driftelésnek

hívják. A detektálás azon alapul, hogy a becsapódó foton a szilárd félvezetőben ionpárt (elektront és töltéshiányt) hoz létre, az energiájának megfelelő mértékben, s ez a töltés eljutva a detektorra kapcsolt elektródokra, elektromos jelet vált ki. A jel az előerősítőn és az erősítőn áthaladva az analóg-digitális konverterbe jut. Itt a jel a nagyságával arányos csatornacímmé lesz, s a sokcsatornás analizátor ezen csatornájának tartalma eggyel megnő. Az analizátor 4096 csatornás, így egy adott energiatarományt ennyi részre tud bontani. Azaz minden csatornának megfelel egy kis energia-intervallum. Nagyobb analizátor finomabb felbontásra képes. Az analizátor csatornatartalmait kirajzolva rendre az egyes csatornaindexek függvényében kapjuk a spektrumot. (Azt, hogy az egyes csatornák illetve a 4096 csatorna mekkora energiaintervallumot fog át, az erősítéssel lehet változtatni.) A spektrum ún. fotocsúcsokat tartalmaz, melyek GAUSS-görbék. A sokcsatornás analizátorból az adatokat a mérés végeztével kismámítógép segítségével mágnesszalagos kazettára lehet átíratni. Erről a kazettáról a spektrum az R-55-ös számítógépre továbbítható, ahol az elemző programokkal feldolgoztatható. Egy tipikus gamma spektrum látható az 1. ábrán.

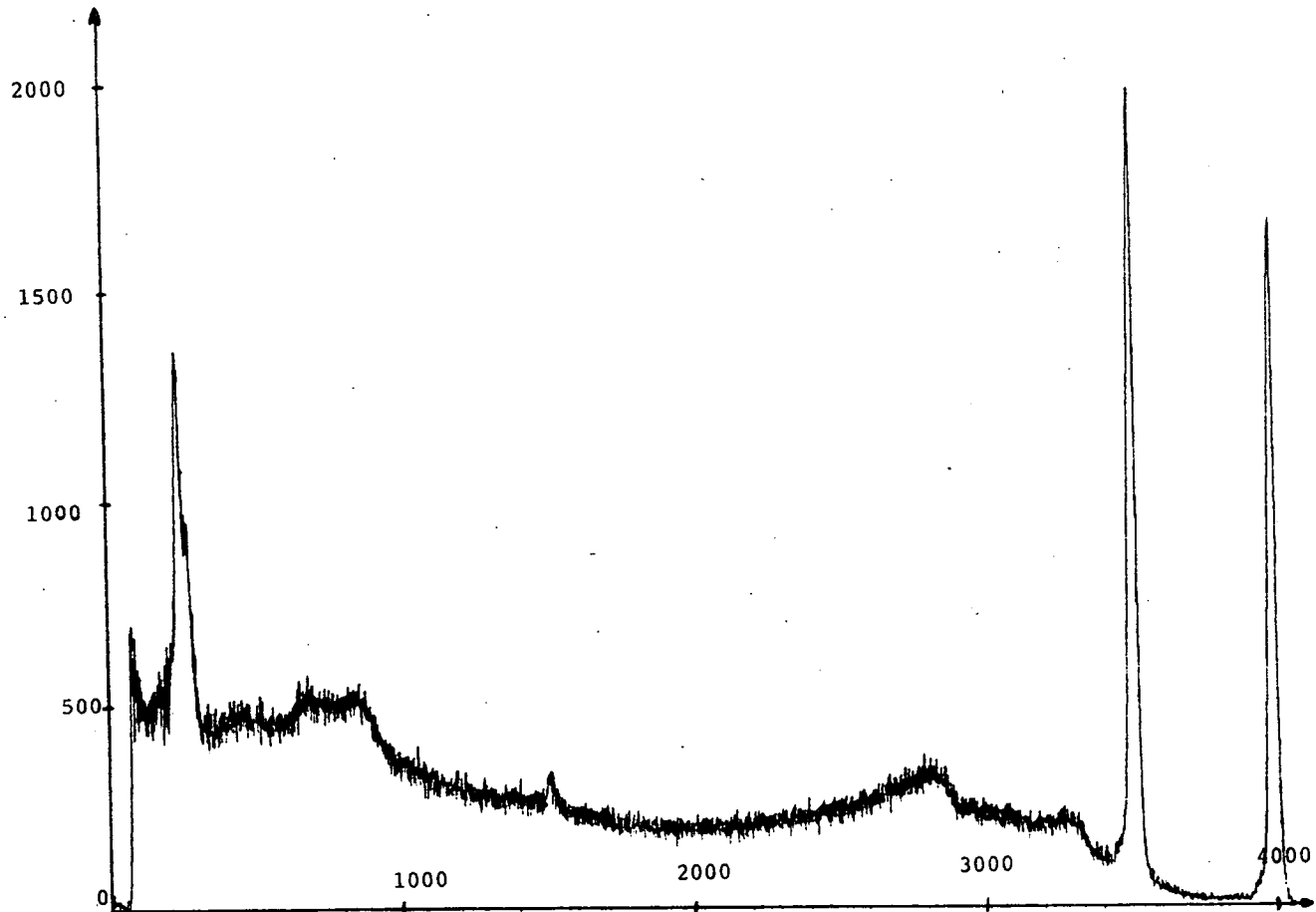
A SPEKTRUMOK LEÍRÁSÁRA ALKALMAS MATEMATIKAI APPARÁTUS

Az önálló kiértékelő számítógépi programok általában komoly matematikai apparátust használnak. A következőkben leírjuk, hogy milyen eljárásokat szokás alkalmazni.

A simítás

A mért spektrumok a fotocsúcsok mellett több-kevesebb statisztikai ingadozást tartalmaznak. Létezik olyan eljárás, amely elég nagy biztonsággal ki tudja szűrni ezeket az ingadozásokat. Ez a simítás, amely különböző, súlyozott átlagokkal dolgozik. A csatornatartalmakat a környezetükből vett átlagokkal helyettesítjük. Az általános képlet:

$$y_i^* = \frac{\sum_{j=i-k}^{i+k} C_j y_j}{n}$$



1. *abra*

ahol y_j = simítatlan csatornatartalom
 C_j = súlyfaktor
 y_i^* = simított érték az i -edik csatornában
 n = normalizáló faktor, a C_j értékek algebrai összege
 i = csatornaszám
 k = a simításban résztvevő csatornák száma.

Egy, a gyakorlatban jól bevált formula:

$$y_i^* = \frac{1}{35} (-3(y_{i-1} + y_{i+2}) + 12(y_{i-1} + y_{i+1}) + 17(y_i))$$

A simítóformulák elemzése [1]-ben és [2]-ben található. A simított értéket kiszámítva az összes csatornára, megkapjuk a simított spektrumot. Az eljárás többször ismételhető.

Csúcskeresés, intervallum kijelölés

Egy teljesen ismeretlen spektrum elemzéséhez szükség van egy olyan eljárásra, amely lehetőleg minél kevesebb előzetes információ alapján el tudja dönteni egy jelről, hogy az szignifikáns, avagy sem. Azaz megadja, legalábbis hozzávetőlegesen, a spektrumban található csúcsok helyét. Egy ilyen módszer, az általánosított második deriváltak módszer [3], [4]. Mivel a sokcsatornás analizátor működésének velejárója, hogy a spektrumok diszkrét adatokként állnak rendelkezésre, a deriváltak előállítása csatornatartalom különbségekkel elvégezhető. A második derivált ilymódon:

$$dd_i = -n_{i-1} + 2n_i - n_{i+1} = \sum_{j=-1}^1 C_j^0 n_{i+j}$$

ahol n_i = az i -edik csatorna tartalma

C_j^0 = értékei rendre -1; 2; -1

A helyi fluktuációk miatt a derivált számítására általánosabb képletet alkalmazunk:

$$dd_i = \sum_{j=-k}^k C_j^n n_{i+j}$$

Ezt hívják általánosított második deriváltak. Ennek standard deviációja:

$$sd_i = \left(\sum_{j=-k}^k C_j^2 n_i^{+j} \right)^{1/2}$$

A C_j értékek a következő módon számíthatók:

$$C_j = [(p^2 - j^2) / p^4] \exp(-\frac{1}{2} j^2 / p^2)$$

ahol $j=0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm k$

p =félértékszélesség/2,355

k értékét úgy kapjuk meg, hogy meghatározzuk $C_{j=0}$ értékét, majd kiszámítjuk a C_j értékeket; ezt addig ismételjük, amíg $C_{k+1} < 0,01 C_0$ be nem következik. Láthatjuk, hogy mindeddig csak a félérték szélességet (fwhm) használtuk fel, mint külső paramétert. A csúskeresés algoritmusá ezek után a következő: minden csatornára kiszámítjuk dd_i és sd_i értékét, majd képezzük ezek hányadosát:

$$\frac{dd_i}{sd_i} = ss_i$$

Ahol az ss_i meghalad egy előre megadott küszöbértéket, csúcsot tételezünk fel, ss_i értéke zérustól elvileg csak szignifikáns jel esetén tér el (2. ábra). A csúcsokat ílymódon megtalálva, intervallumot kell kijelölnünk köréjük az illesztéshez. Ugyanis a csúcshelyet pontosítani, illetve a többi csúcsparamétert meghatározni az illesztés fogja. Ennek az intervallumnak lehetőség szerint minél nagyobbak kell lennie, mert annál több pontot tartalmaz, s annál pontosabb eredményt várhatunk. Viszont csak a csúcspontjait szabad tartalmaznia. Az eljárás a következő: kijelölünk a csúcs környezetében a szélessége háromszorosának megfelelő intervallumot, majd ezt bővítjük tovább. Ha a szórás a többi csatornában (a képelt háttérhez képest, melyet az eddigi intervallum talppontjai képviselnek) kisebb, mint a csúcs pontjai szórásának 3-szorosa, az intervallumot kiterjesztjük ezekre a pontokra is. így még max. $2 \times$ fwhm-et nyújthatunk az intervallumon [4].

Az illesztés

A spektrumértékelés leglényegesebb része az illesztés. En-

nek során kerül sor a csúcsok pontos helyének megállapítására, a többszörösen összetett csúcsok szétválasztására, a csúcsparaméterek: amplitúdó, csúcshélesség, csúcsterület számítására, s mindezen paraméterek hibájának megállapítására.

A háttér exponenciális függvénnyel írjuk le:

$$f(k, k_0, p) = \exp(p_1 + p_2(k - k_0) + p_3(k - k_0)^2 + p_4(k - k_0)^3)$$

ahol p = paramétervektor

k_0 = az intervallum kezdő csatornája

k = futó csatornaszám, a tulajdonképpeni független változó

f = a k -edik csatornatartalom háttér része

Routti és Prussin [4] méréseik során szignifikáns eltérést találtak a GAUSS függvényről. Ez az ún. fark (tail), mely a csúcsok bal oldalán, azaz a kisebb energia felől található első sorban (3. ábra). Oka a detektorban keresendő. Általában szennyződés, nem kompenzált töltéskészlet okozza. Csak nagy pontosságú méréseknél okoz zavart, de az illető függvényt érdemes kiegészíteni egy további paraméterrel, mely ezt az eltérést figyelembe veszi. A függvény, melyet a spektrum előző módon kijelölt tartományaira illesztünk, a következő:

$$F(k, k_0, p_a, p_1, p_s, p_t, p_b) = \exp(p_{b1} + p_{b2}(k - k_0) + p_{b3}(k - k_0)^2 + p_{b4}(k - k_0)^3) +$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^m p_{a_i} \cdot \exp(-0,5((k - p_{b_i}) / p_{s_i})^2) \text{ ha } \frac{k - p_{1_i}}{p_{s_i}} \geq p_t \\ + \sum_{i=1}^m p_{a_i} \cdot \exp(p_t (p_t / 2 + (k - p_{1_i}) / p_{s_i})) \text{ ha } \frac{k - p_{1_i}}{p_{s_i}} < p_t \end{array} \right.$$

ahol p_{a_i} = az i -edik csúcs amplitúdója

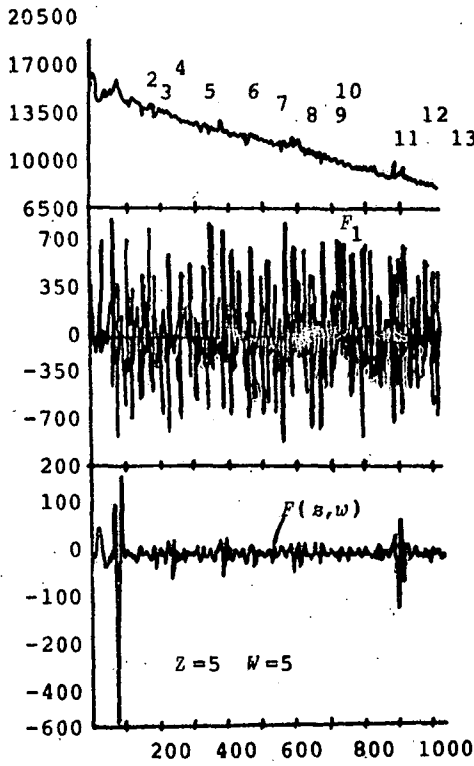
p_{1_i} = az i -edik csúcs helye

p_{s_i} = az i -edik csúcs szórása

p_{t_i} = fark paraméter

p_b = háttér paraméter vektor

m = az illesztési tartományban lévő csúcsok száma

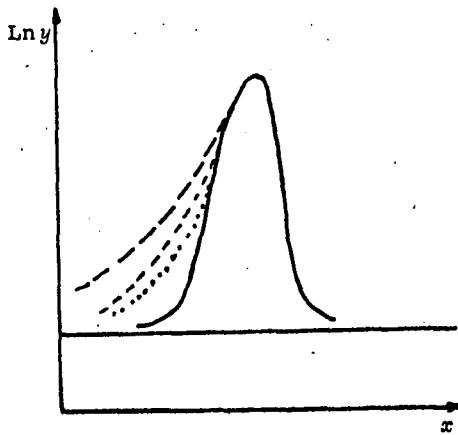


eredeti spektrum

második derivált és
standard deviációja

általánosított
második derivált és
standard deviációja

2. ábra



3. ábra

k_0 = az illesztési tartományt kezdő csatorna
 k = futó csatorna szám

A függvény első rész a háttérrel, a további tagok az egyes csúcsokat írják le.

A kétféle tag a farok figyelembevételével tér el egymástól. Az adatelőkészítés során kezdőértékeket kell generálni az illesztéshez. Ugyanis az illesztendő függvény szemmel láthatóan nem lineáris a paraméterekben, így az illesztés csak iterációs úton lehetséges. A kezdőértékeket különböző lineáris közelítések alapján képezzük. A konkrét illesztési eljárás a LEVENBERG-MARQUARD által módosított GAUSS-NEWTON módszer. Az illesztett paraméterek hibáját az utolsó iterációban kapott inverz HESS-mátrix diagonális elemeinek négyzetgyökei adják.

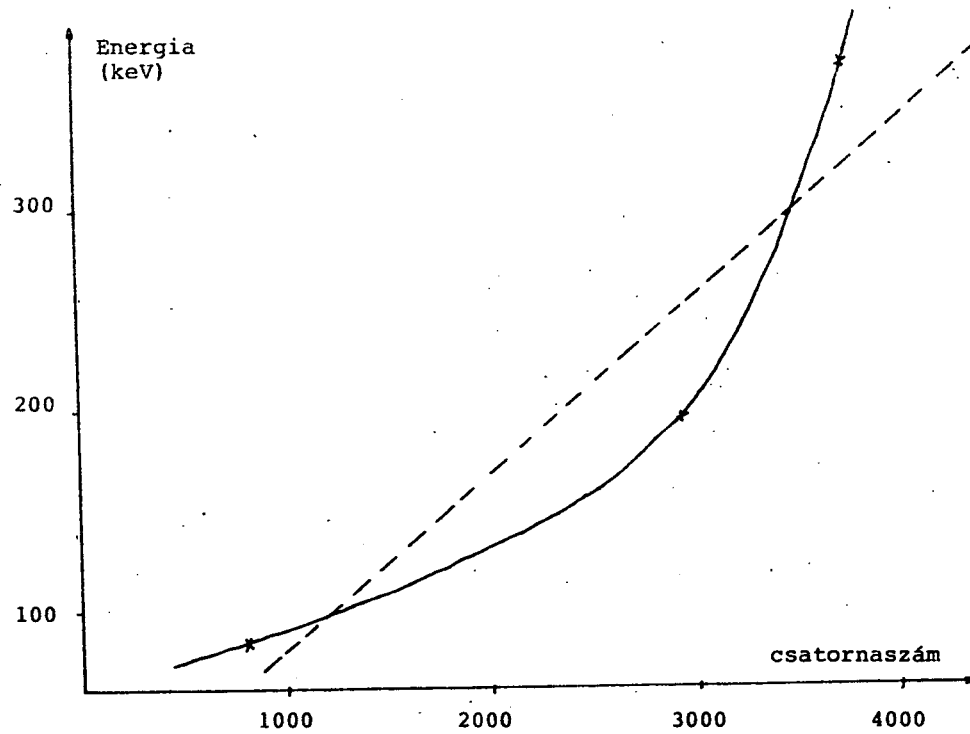
A MÉRT SPEKTRUMOK SPECIÁLIS TULAJDONSÁGAI

Az energia hitelesítés

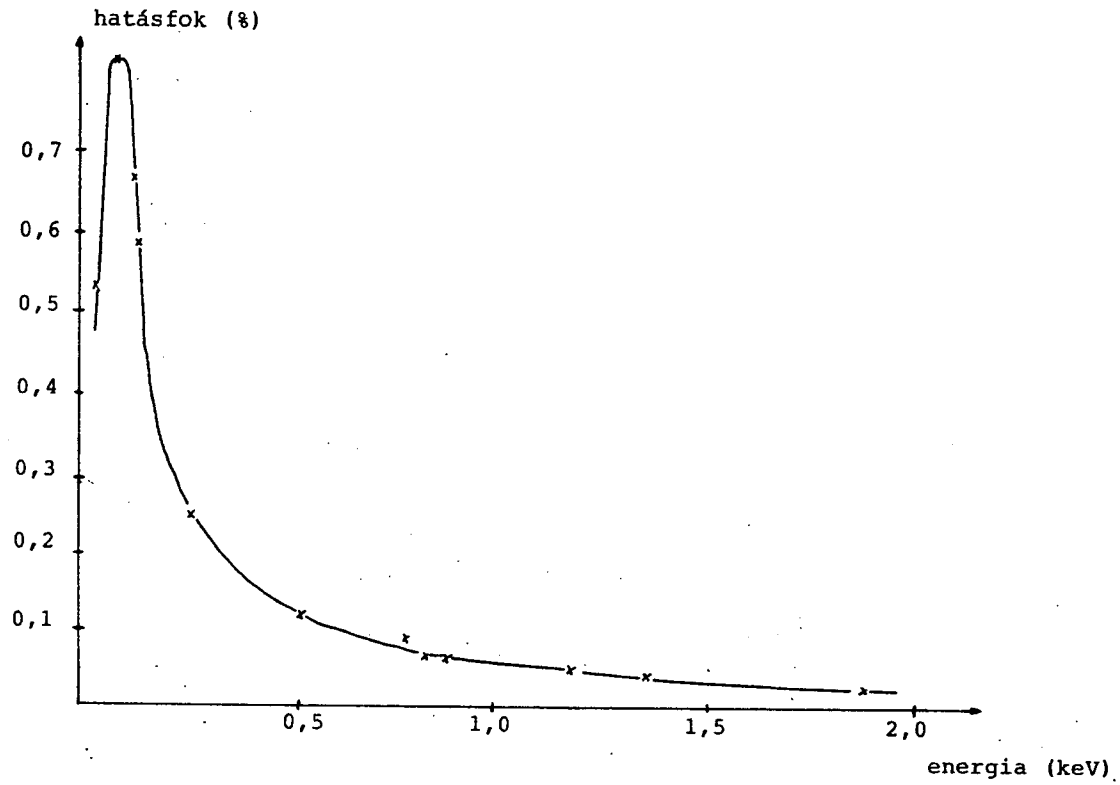
A Ge(Li)-detektorok energia-csatornaszám összefüggése nem lineáris. Ehhez járul még az elektromos rendszer okozta eltérés is (4. ábra). Így ha az egész spektrumra egzakt energiaértékekre van szükségünk, energiahitelesítést kell végeznünk. Mivel az eltérés nem nagy, polinomokkal való közelítés megfelelő. Ismert energiájú csúcsok segítségével energia-csatornaszám értékpárokat állapítunk meg, ezekre polinomot illesztünk. Erre alkalmas a DEMING [5] által leírt optimális fokszámú polinom módszer melynek lényege a következő: speciálisan súlyozott pontokkal végzi az illesztést, a fokszámot 2-től 4-ig változtatja, közben megőrzi azt a fokszámot, amelyre az $S^{*2} = S / (m-n)$ empirikus szórásnégyzet érték az eddig optimálisnak elfogadott fokszámhoz tartozó S^{*2} érték 95 %-ánál kisebb. A tényleges hitelesítést ezzel a fokszámmal végezzük.

Hatásfok korrekció

A Ge(Li)-detektorok hatásfoka sajátosan függ a foton energiájától (5. ábra). A számba jöhető mérési tartományban az összefüggés leírható a következő formulával [6]:



4. ábra



5. ábra. Energia-hatásfok diagram Ge-Li detektorra

$$E = \exp(a_0 + a_1 \ln x + a_2 \ln^2 x) \text{ ha } x \leq E_B$$

és

$$E = \exp(b_0 + b_1 \ln x + b_2 \ln^2 x) \text{ ha } x \geq E_B$$

ahol E =hatásfok

a, b =paramétervektor

x =energia

E_B =energiahatár

Amennyiben a spektrumanalízis során abszolút aktivitást akarunk mérni, előbb meg kell állapítani a hatásfok függvény paramétereit. Ismert energiájú és abszolút aktivitású izotópok birtokában ez viszonylag egyszerű, mert az egyenletet logaritmizálva az a paraméterekben lineárisává válik, s így az illesztés a lineáris legkisebb négyzetek módszerével elvégezhető. Az ílymódon megkapott függvénnnyel az adott energiájú csúcsokra hatásfok számítható.

A spektrumfelépítő eljárás

Amennyiben tudjuk, hogy milyen komponensekből áll a spektrum, s csak a mennyiségi viszonyokra vagyunk kíváncsiak, akkor az eljárás leegyszerűsödik a következőképpen: a számba jöhető komponensek spektrumait felvesszük, elhelyezzük egy spektrumkönyvtárban, s a mért spektrumot megkíséreljük azokból felépíteni. A megadott tiszta komponensek energiáiból és a mért spektrum energiahitelesítésére szolgáló pontjaiból az eltolódást, a csatornatartalmakból pedig - a LLNM-nek felhasználásával a mennyiségi viszonyokat állapíthatjuk meg.

SZÁMÍTÓGÉPI PROGRAMOK

A feladatok megoldására készült egy elemző, s ennek kiszolgálásához több kisebb program. A nagy program lényegében az előbb leírt matematikai eljárásokat valósítja meg. Négyféle futásmódja létezik: ismert-ismeretlen, gamma-röntgen. Külön program számítja a hatásfok függvény paramétereit. Létezik még két rajzoló program, melyek sornymotatón illetve számítógépi plotteren rajzolják ki a spektrumokat, megkönnyítve a feldolgozást.

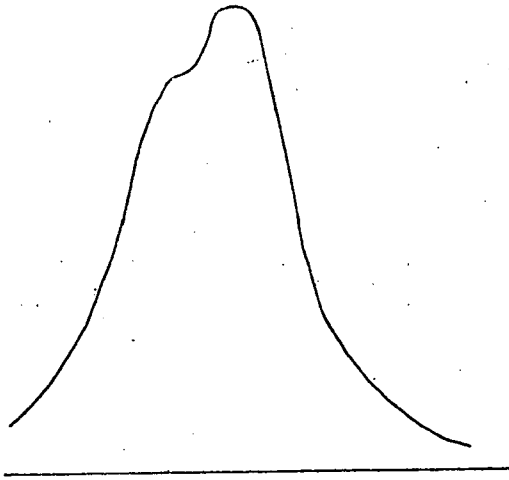
A programok tartalmaznak saját fejlesztésű és könyvtári részeket is. Tesztelésüket a Radiokémiai Tanszéken rendelkezésre álló spektrumokkal végeztem. Az elemzések során a következő tapasztalatok gyűltek össze.

Tapasztalatok a futtatással kapcsolatban

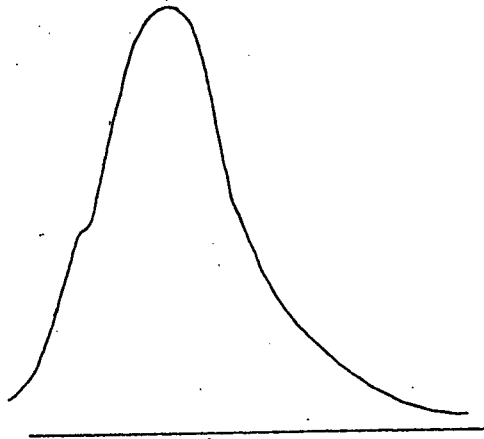
Egyszeri simítás általában javít a spektrumon. Eltűnteti az egyenetlenségeket. Többször alkalmazva a nagyon egyenetlen spektrumokat is kisimítja. De tíz fölötti simításnál szemmel látható torzulások lépnek fel. A csúcskeresés szignifikancia szintje az az érték, amely tulajdonképpen meghatározza, hogy mit talál csúcsnak a program, s mit nem. Fizikai értelme zérustól legfeljebb 60-70-ig van. Érdekes módon a lényeges csúcsok megtalálása alig függ ettől az értéktől. Tehát ezeket megtalálja az eljárás már 3-5-nél, de még 9-10-nél is. Az 5-ös érték az esetek 90 %-ában megfelelő, s viszonylag objektív értékelést tesz lehetővé. Szintén a csúcskeresés eljárásához szükséges a priori paraméter a várható félérték szélesség. Azonban ez is hordozhat 20-30 %-os hibát anélkül, hogy a csúcskeresés ennek kárát látná. Az eljárás csak az egészen nyilvánvaló esetekben állapítja meg azt, hogy a csúcs összetett. Ezt sokszor a felhasználónak kell előre valószínűsítienie. Az eljárás a 6. ábrán lévő csúcs kettősségét felfedezte, a 7. ábra csúcsát a csúcskeresés nem tudta szétbontani.

Az illesztő eljárás csak a jellegzetesen GAUSS típusú függvényekre konvergál. Például az erősítőtől származó, nem GAUSS típusú, de az összes csúcsnál nagyobb (8. ábrán n -al megkülönböztetett) jelet a kereső csúcsnak nézi ugyan, de az illesztő eljárás a 20. sikertelen iteráció után törli a csúcsok sorából.

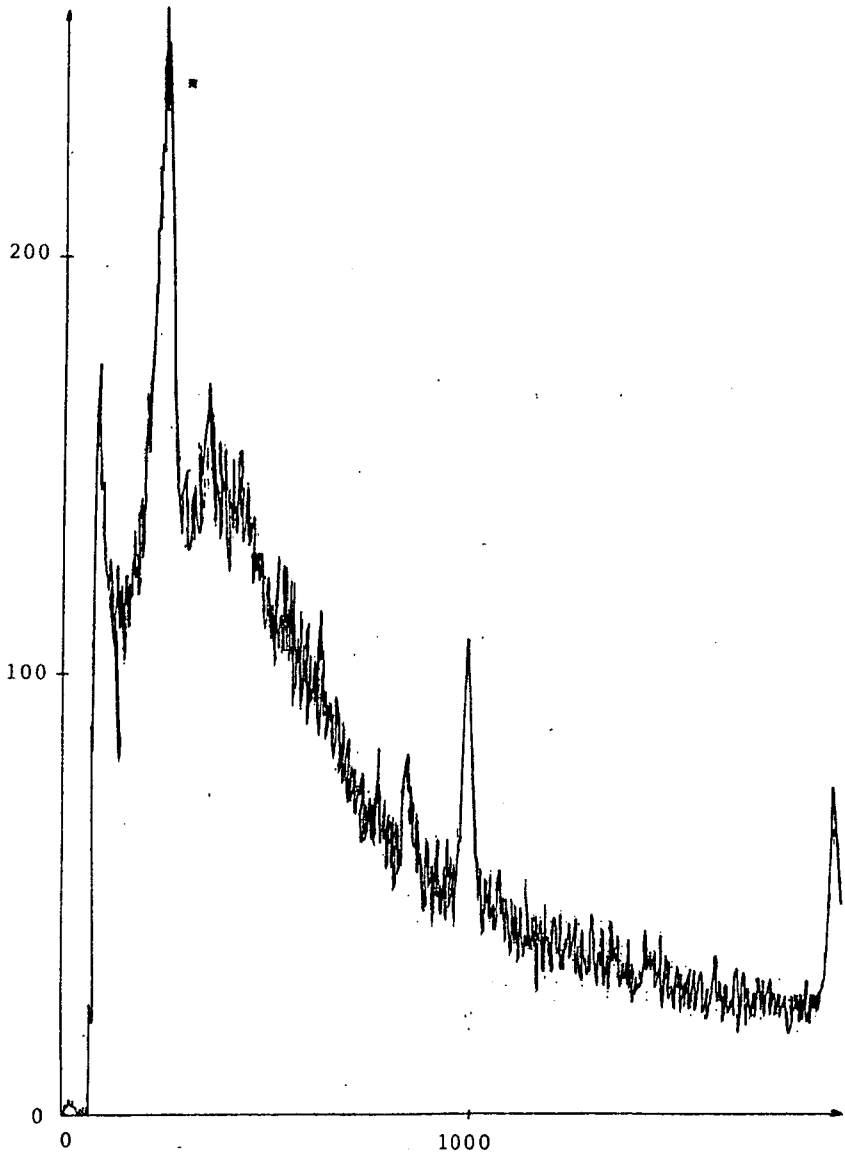
Ezek a programok bár sok specifikumot tartalmaznak, egyes részei mégis jól felhasználhatók lehetnek más, nagyműszeres mérési eredmények értékelésében.



6. ábra



7. ábra



8. ábra

IRODALOM

- [1] E. Whittaker, G. Robinson, *The Calculus of Observations*, Blackie, London, 1949.
- [2] F. Nagy, *Mérési eredmények kiértékelése*, ELTE TTK Kém. Kim. Lab., Budapest, 1982.
- [3] M. A. Mariscotti, *Nucl. Instr.*, 50, 1967.
- [4] J. T. Routti, S. B. Prussin, Photopeak Method for the Computer Analysis of Gamma-ray Spectra from Semiconductor Detectors, *Nucl. Instr.*, 72, 1969.
- [5] W. E. Deming, *Statistical Adjustment of Data*. Wiley, New York, 1943.
- [6] W. R. Kane, M. A. Mariscotti, *Nucl. Instr.*, 56, 1967.

Huszka Jenő
tudományos munkatárs
Szeged, Budapesti út 4., 6728
TAURUSZ Gumigyár

VÍZPOZÍCIÓK MEGHATÁROZÁSA NaY TÍPUSÚ ZEOLITBAN

KOVÁCS IMRE

BEVEZETÉS

A JATE Alkalmazott Kémiai Tanszékének egyik kutatási területe a zeolitok szintézisével, szerkezetük módosításával és katalitikus tulajdonságaik vizsgálatával kapcsolatos.

A zeolitok katalitikus centrumainak (és egyéb tulajdonságaiknak) értelmezésében fontos szerepet játszik az egyes fémionok ill. savas centrumok elhelyezkedésének minél pontosabb meghatározása.

A különféle zeolittípusok szilikát vázának szerkezetét röntgendiffrakciós módszerrel már meghatározták. A váz üregrendszerében sikerült meghatározni a fémionok lehetséges tartózkodási helyeit az ún. centrumokat is. Nagyon sok közlemény foglalkozik azzal, hogy a zeolitok kationjai hogyan töltik be ezeket a helyeket. Ma már elmondhatjuk, hogy ebben a témában összefoglaló mű is készült [1]. Az ionpozíciók meghatározásáról azonban tudnunk kell, hogy az a viszonylag sok kristályvizet tartalmazó zeolit-egy kristályokról készült röntgenreflexiók számítógépes kiértékelésén alapul. Az egyes diffrakciós csúcsok intenzitásához a szilikát váz atomjai, a kationok és az őket szolvatáló vízmolekulák is hozzájárulnak. A szerkezet modellezésekor az előző sorrend szerint szokás figyelembe venni a járulékokat, így gyakran a vízmolekulák elhelyezkedésével már nem szoktak törődni.

Munkánk indításakor a következő kérdések merültek fel:

1. Miként változik egy adott alapösszetételű NaY típusú zeolitminta röntgendiffraktogramja a víztartalommal?
2. A zeolitmodell különböző pozícióiban elhelyezett H_2O

molekulák miként befolyásolják a struktúrfaktoranalízissel szimulált diffraktogrammot?

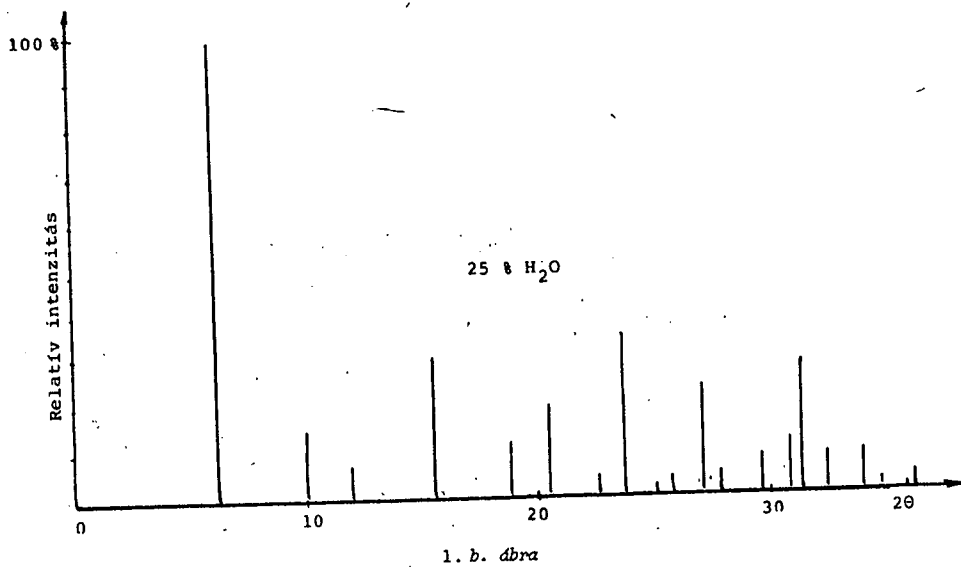
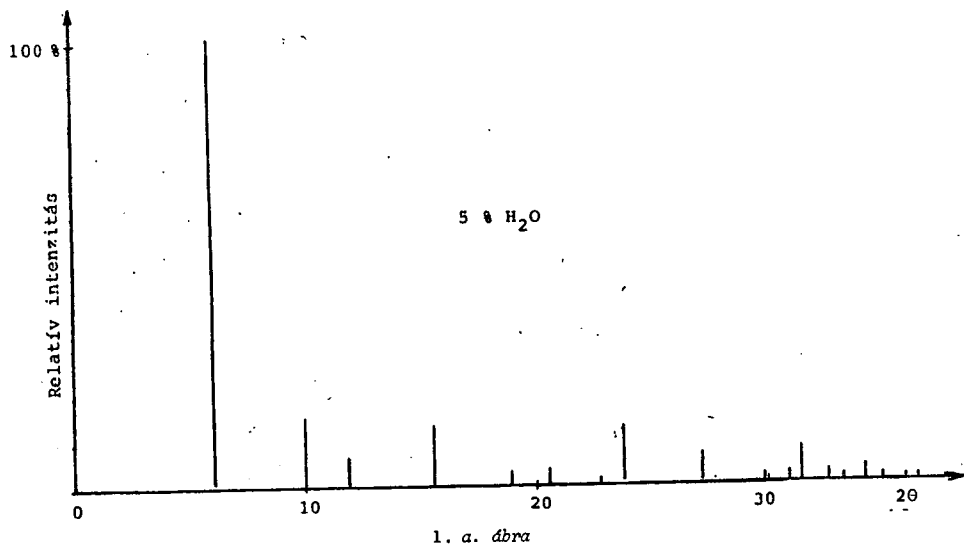
3. Végül a szimulált adatok finomítása valószínűsíti-e a vízmolekulák valamely elrendezését?

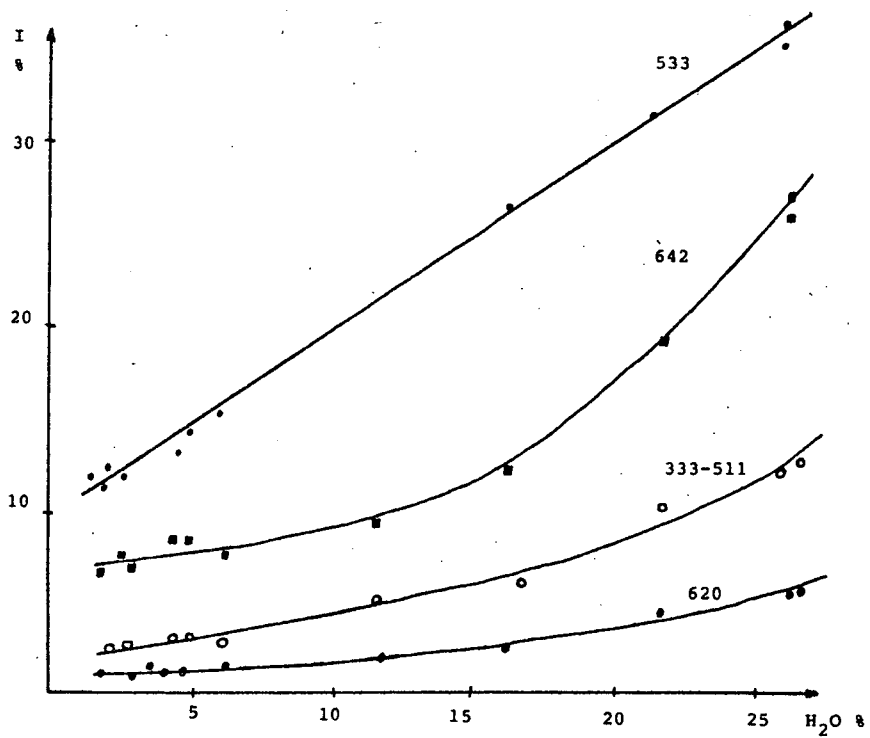
KÍSÉRLETI MUNKA, PORDIFFRAKTOGRAMMOK FELVÉTELE

Az Alkalmazott Kémiai Tanszék DRON-3 típusú, szovjet gyártmányú röntgendiffraktométerével végeztük a méréseket. A nagyfeszültségű tápegység 39 kV feszültséggel és 18-20 mA nagyságú árammal hűtötte a röntgensó katódját, az antikatód rézből készült. A keletkező röntgenfényből Ni szűrővel (vagy LiF monokromátorral a CuK_α $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) sugárzást állítottunk elő. Debey-Scherrer-féle goniométer elrendezést használtunk. A felvételi sebesség 1/perc volt. Az alkalmazott erősítések 1:10/2.5-4:10/2.5 között változtak. A felvételeket a 3° - 50° szögtartományban készítettük el.

A használt zeolit Linde NaY, típusú, $\text{Na}_{55} \text{Al}_{55} \text{Si}_{137} \text{O}_{384}$ elemicella-összetétellel rendelkező száraz anyagra vonatkoztatva. A nedvességtartalmat tömegméréssel ill. derivatográfiásan határoztuk meg. A "nedves" mintát NH_4Cl oldat felett, a "száraz" mintát tömény kénsavval töltött exikkátorban tartottuk, miután 60°C - 700°C között 30 perctől 3 óráig hőkezeltünk, majd a mintákat szárított N_2 atmoszférán töltöttük kvarc mintatartóba és polietilén fóliával letakartuk. A polietilén fólia alkalmazásakor a fólia abszorpciójával nem kellett számolni. A pontos csúcshelyeket fólia nélkül állapítottuk meg.

A különböző nedvességtartalmú mintákról 34 csúcs intenzitását mértük meg. Az intenzitásokat minden diffraktogrammban a legnagyobb intenzitású (111 indexű) csúcs intenzitására normalizáltuk. Az intenzitást a csúcs alatti terület grafikus integrálásával határoztuk meg. Így az azonos indexű csúcsok relatív intenzitásának nedvességtartalom függését kaptuk meg. A csúcsok többségében a H_2O mennyiségével az intenzitás nőtt, egy esetben lineárisan változott. Sok csúcs nem változott számottevően. Akadtak eltűnő ill. megjelenő csúcsok is. Az 1. ábrán 5 % H_2O mellett a NaY zeolit röntgendiffraktogramma látható. A 2. ábrán látszik néhány intenzitás változása a víztartalommal.





2. *dbra*

A ZEOLITSZERKEZET MODELLEZÉSE

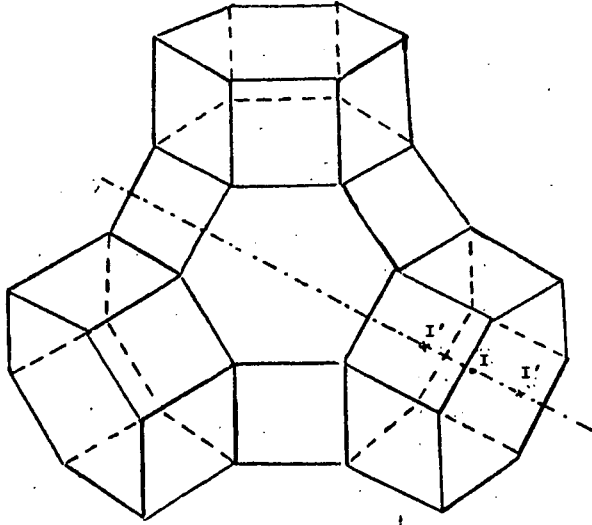
A természetes faujazit és mesterséges analógjai, az X és az Y zeolitok, az Fd3m tércsoport szerint kristályosodnak. Ez a tércsoportja a gyémántnak is. A faujazit szerkezete - a gyémánt szerkezetének ismeretében - úgy képzelhető el, mintha a gyémánt C atomjai helyébe olyan kúbooktaédereket helyeztünk volna, amelynek csúcsait Si (ill. Al) atomok képezik, éleit pedig O-"hidak". A teljes faujazit váz $T(O_4)_{1/2}^{2-}$ tetraéderekből épül fel úgy, hogy a kúbooktaéder egységek maguk is tetraéderesen helyezkednek el. A $T(O_4)_{1/2}^{2-}$ tetraéderek középpontjában helyezkednek el a "T" atomok: Si vagy Al. Az oxigének két "T" atom között helyezkednek el. A T-O-T szög a gyakorlatban nem 180° , hanem kb. 140° . A T atomok krisztallográfiailag egyenértékűek (192/cella). Az O^{2-} "ionokból" 4 típus különböztethető meg, cellánként 96. A T pozíciókban lévő Al atomok 4-es koordináltságúak, környezetükben tehát egy negatív töltéstöbblet keletkezik. Ezt kompenzálják a vázhoz koordinatív kapcsolódó kationok. Ha a rendszerben egyéb koordinációra képes szpécieszek vannak, pl. víz, akkor a kationok lokalizálása már nem egyértelmű. Ennek ellenére a zeolitváz üregrendszerében több nevezetes pozíciót szokás megkülönböztetni. Számos szerző mérései alátámasztják, hogy a kationok (és egyéb molekulák) általában ezeken a jól koordinált helyeken találhatók, pl. [2]. A pozíciók a 3. ábrán láthatóak.

A faujazit-modell adatai

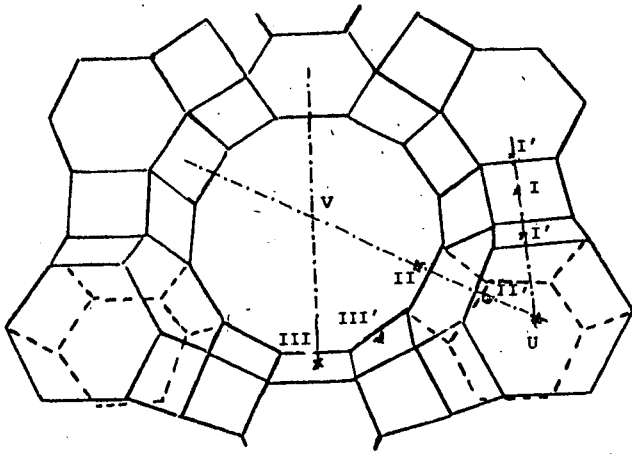
A zeolit struktúrában elhelyezkedő atomok koordinátáit irodalmi adatokból vettük át [1], [2], [4-7]. A hőmozgástényező-értékeket mi választottuk, mivel ezek optimalizálódására nincs mód, és az irodalomban is elég eltérőek az ilyen adatok. Az irodalomban tapasztalható tendenciák szerint, a vázhoz merevebben kötődő atomokra kisebb hőmozgástényező értékeket választottunk.

A T-atomokra $x=0,125$ $y=0,945$ $z=0,0365$ koordinátákat, $B=3,5$ hőmozgástényezőt vettünk fel. A betöltést a Si és az Al atomok aránya határozta meg.

A váz oxigénjeinek koordinátái:



3. a. abra



3. b. abra

O_1	$x = -y = 0,1065$	$z = 0,0$
O_2	$x = y = 0,2525$	$z = 0,141$
O_3	$x = y = 0,175$	$z = 0,9655$
O_4	$x = y = 0,1785$	$z = 0,320$

Mivel ezen pozíciók multiplicitása csak 96, a betöltés itt is 1. Hőmozgástényezőnek $B=4$ -et fogadtunk el.

A kationok pozícióinak értékeire és azok betöltésére vonatkozó irodalom nem teljesen egységes. Többet között [2]-ből is látszik (l.a. ábra) némi pozícióváltozási tendencia. Például, a nedvességtartalom csökkenésével azok a kationok, amelyekhez a nedves zeolitban víz (is) koordinálódott, ennek eltávoztása után a jobb koordináció érdekében, más pozíciókba vándorolnak.

A röntgendiffraktogramm csúcsainak megfeleltethető struktúrafaktor-járulékok közül a T-atomok és a vázoxigének pozíciója jó közelítéssel konstansnak tekinthető. Az előbb említett probléma miatt azonban nem tekinthetjük a kationok pozícióit rögzítettnek (még az esetünkben vizsgált, elvileg "jól definiált" zeolitminta esetében sem), mert a kísérleteink során, mesterségesen változtatott víztartalommal egyszerre változhat (sőt, igen valószínűleg változik is!) a kationok pozíciója. Mivel a kationok és a vízmolekulák pozíciójának szimultán meghatározásához olyan nagy számú reflexiós adatot (szöveget és intenzitást) kellene mérni, amely porteknikával nem érhető el, csak olyan számítási stratégiától várhatunk eredményt, amely viszonylag kevés meghatározandó pozícióval (tehát helykoordinátával, illetve betöltési hányaddal, mint ismeretlen paraméterrel) operál. Ennek a megközelítési módnak az alapadatok összeállítása során az a konzekvenciája, hogy nem csak a vízmolekulák, hanem a kationok (Na^+ -k) pozíciójára ill. betöltöttségére is kell (az irodalmi adatok alapján) változó, de egy adott programfuttatás (modell-kísérlet) esetén rögzített, értékeket választanunk.

A modellezés (és a betöltöttségi hányadok finomítása), ha azt a kísérleti eredményekben ismerttetett összes mérési pontra (víztartalomra) ki akarjuk terjeszteni, igen nagy számítógépidőt igénylő feladat. Első közelítésben, hogy a várható, vízpozíciókban mutatkozó eltérés szembetűnő legyen, célszerű két, igen eltérő víztartalmú zeolitminta röntgendiffraktogrammjának a modellezését elvégezni. Legyen ez a két eset az 5 % vizet (tehát elemi celláp-

ként 37,1 H₂O molekulát), valamint a 25 % vizet (tehát elemi cellánként 235 H₂O molekulát) tartalmazó zeolitminta modellezése.

Az 5 %-os víztartalmú minta modellezéséhez a következő pozíciókat vettünk figyelembe:

	Pozíció	Hőmozgás- tényező	Multipli- citás
1	I (x=y=z=0,0)	4,5	16
2	I' (x=y=z=0,06)	4,5	32
3	II (x=y=z=0,24)	4,5	32
4	II' (x=y=z=0,155)	4,5	32

Itt feltételeztük, hogy a Na⁺ ionok lokalizációja majdnem teljes, az egyes pozíciók betöltését I: 0,5, I': 0,41, II: 0,875, II': 0,0675 értéknek fogadtuk el.

A cellánkénti 37,1 db vízmolekulát kiindulásul az alábbi 8 pozícióban helyeztük el. (A pozíciók a 3. ábrán láthatóak - a multiplicitást az elemicella szimmetriája határozza meg.)

	Pozíció	Koordináták	Hőmozgás- tényező	Multipli- citás
1	I'	x=y=z= 0,06	5	32
2	II	x=y=z= 0,24	5	32
3	II'	x=y=z= 0,155	5	32
4	U	x=y=z= 0,125	5	8
5	III	x=y=z= 0,165	5	32
6	III'	x=y= -0,184 z= 0,212	5,5	96
7	V	x=y=z= 0,5	5,5	16
8	IV	x=y=z= 0,264	5,5	32

A 25 % víztartalmú minta modellezése esetén szintén ezeket a lehetséges vízpozíciókat vettük figyelembe.

A kationok gyengébb lokalizáltságát feltételezve, ezen esetben több pozíción helyeztük el a Na⁺ ionokat. Így az előbb említett I, III és III' pozícióban is feltételeztük Na⁺ ionokat. Az utóbbi kettő hőmozgástényezőjét 5-nek vettük. A betöltési hánya-

dok értéke: I: 0,25, I': 0,32, II: 0,32, II': 0,19, U: 0,0, III: 0,0625, III': 0,25 volt.

Az összetételnek megfelelő, elemi cellánkénti 235 db vízmolekula elhelyezésénél tekintettel kell arra lenni, hogy ilyen sok vízmolekula közt olyanok is vannak, amelyek pozíciója nem lokalizálható. Ezért próbálkoztunk kevesebb (pl. 200 H₂O) vízmolekulának az adott 8 pozícióba való elhelyezésével is a modellezés során.

Az egyes atomi szórástényezőket, mint S függvényeit [8] alapján, táblázatosan adjuk meg a programban. Amint az 1. táblázatból látszik, a vázatomokat semlegesen Si, Al ill. O atomonként, a Na⁺ ionokat "1+" ionként, a vízmolekulákban szereplő O-eket pedig "1-" ionként vettük fel.

A MODELL SZÁMÍTÓGÉPI PROGRAM

Több krisztalográfiai kézikönyv segítségével készítettük a programot, amely az első részében, a mért intenzitásadatokból meghatározza az $F_{\text{mért}}$ szerkezeti tényezők abszolút értékeit. A következő összefüggés alapján:

$$I_{\text{mért}} = M \cdot A \cdot F^2 \cdot G \cdot L$$

ahol M : a lapgyakoriságot veszi figyelembe (egykristály esetén=1)

A : abszorpciós tényező

F : szerkezeti tényező (strukturfaktor)

G : geometriai elrendezéstől függ, esetünkben

$$G = (2 \sin^2 \theta \cdot \cos \theta)^{-1}$$

L : Lorentz-féle polarizációs faktor

$$L = (1 + \cos^2 2\theta) / 2$$

Ezenkívül a program egy feltételezett szerkezethez számítja a $F_{\text{szám}}$ szerkezeti tényezőket:

$$F_{\text{szám}} = \sum_N f_i \cdot e \frac{b \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

Az elemi cellát a program az Fd3m tércsoport szimmetriaművele-

<u>S</u>	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4
Si	14,0	11,3	9,4	8,2	7,1	6,1	5,1	4,2	3,4	2,9	2,6	2,3	1,0	0,0
Al	13,0	11,0	8,9	7,7	6,6	5,5	4,5	3,7	3,1	2,6	2,3	2,0	1,0	0,0
O	8,0	7,1	5,3	3,9	2,9	2,2	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	1,3	1,0	0,0
Na ⁺	10,0	9,5	8,2	6,7	5,2	4,0	3,2	2,6	2,2	1,9	1,7	1,6	1,0	0,0
H ₂ O	9,0	7,5	5,4	3,8	2,8	2,1	1,8	1,5	1,5	1,4	1,3	1,3	1,0	0,0

1. táblázat. Atomi szórástényezők

teit az ún. aszimmetrikus egységre alkalmazva állítja elő. A tércsoport leírását [4] alapján adtuk meg. Az atomi szórástényezőket [1]-ből táblázatosan, az aktuális $S = \sin\theta/\lambda$ értékhez interpolálva használtuk.

A mért és számított szerkezeti tényezők alapján kaptuk R -t.

$$R = \frac{|F_{\text{mért}}| - |F_{\text{szám}}|}{|F_{\text{mért}}|}$$

Azon csúcsok esetén, amikor $h_1 h_1 \ell_1$ ill. $h_2 k_2 \ell_2$ ugyan eltér, de fennáll, hogy $h_1^2 + k_1^2 + \ell_1^2 = h_2^2 + k_2^2 + \ell_2^2$ a lapgyakoriságot külön-külön vettük figyelembe.

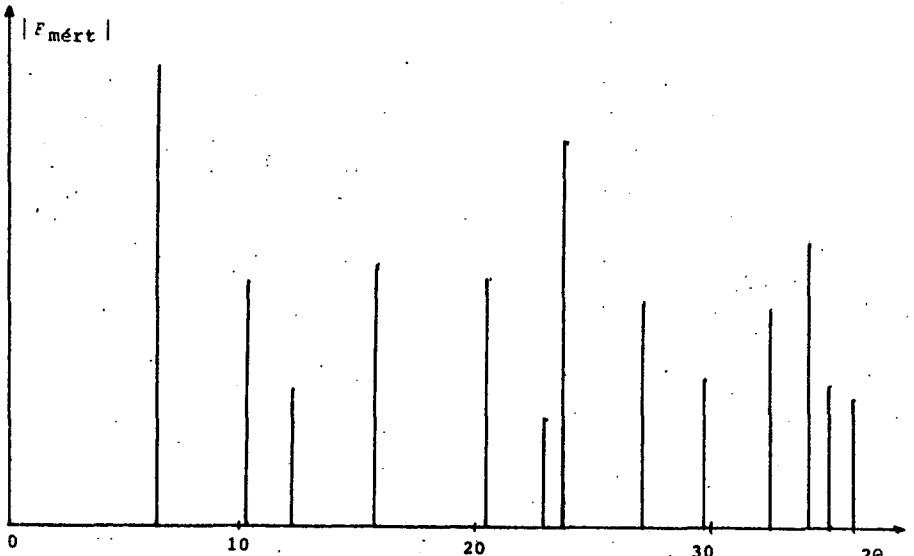
A szerkezet finomítása során, az egyes atomok helyének változtatása helyett, az aszimmetrikus egység egyes pozícióinak betöltési valószínűségét változtatta a program. Természetesen a zeolit alapvázat változatlanul hagytuk, csak a "mozgékony" komponensek: kationok ill. víz előfordulási valószínűségét módosítva kerestük az R függvény minimumát.

SZÁMÍTÁSI EREDMÉNYEK

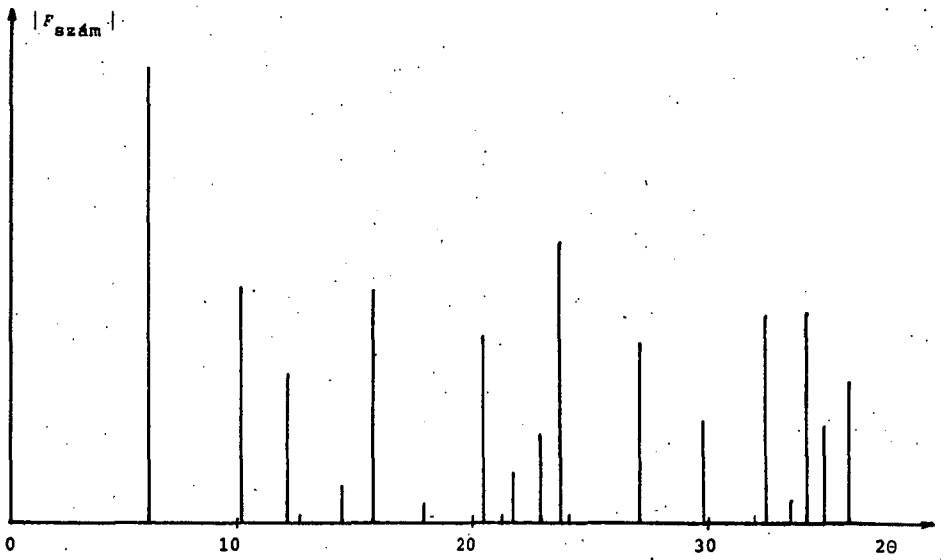
A MODELL nevű programmal végzett számítások eredményeit a 2-5. táblázaton mutatjuk be.

Az 5 % víztartalmú zeoliton kapott diffraktogramok kiértékelése (lásd 2. és 3. táblázat) azt mutatja, hogy a vízmolekulák a vizsgált NaY zeolitmintán esetében a III' és a V pozícióban helyezkednek el. Ez a megállapítás azért tűnik reálisnak, mert sem a Na^+ ionok (irodalmi adatok [2] alapján modellezett) két-fajta elosztása, sem a tekintetbe vett vízmolekulák számának változtatása nem befolyásolta a finomítás (paraméterbecslés) végeredményét. Ezt az eredményt alátámasztja az is, hogy [7] szerzői - hasonló zeolittípus esetén - szintén a III' pozícióban mutatták ki a vízmolekulákat. (Feltehető, hogy mérési eredményeik finomításakor [7] szerzői nem vettek figyelembe minden általunk vizsgált lehetséges pozíciót, tehát az V-t sem.) A 4. ábrán a mért és modellezett szerkezeti tényezők (struktur-faktorok) láthatóak.

A 25 % víztartalmú NaY mintára kapott számítási eredmények még nem tekinthetők véglegesnek. A sok vízmolekulát tartalmazó rendszer esetében a megoldandó modellezési, ill. paraméter-



4. a. ábra



4. b. ábra

Pozíció Na ⁺	37,1 H ₂ O			28 H ₂ O			22 H ₂ O		
I 0,5	0,0			0,0			0,0		
I' 0,41	0,25	0,0	0,0	0,12	0,0	0,0	0,1	0,003	0,0
II 0,875	0,15	0,001	0,0	0,14	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
II' 0,063	0,25	0,001	0,0	0,12	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
U 0,063	0,25	0,0	0,001	0,12	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
III'	0,04	0,235	0,235	0,04	0,132	0,133	0,1	0,102	0,104
IV	0,125	0,0	0,0	0,12	0,003	0,0004	0,1	0,0	0,0
V	0,25	1	1	0,22	1	0,999	0,1	0,773	0,764
iteráció	0	1500	1800	0	1500	1800	0	1500	1800
R	0,4132	0,3242	-	0,3977	0,3293	0,3288	0,3920	0,3338	0,3336
R'	0,5379	0,5823	-	0,5109	0,5823	-	0,4769	0,55	-

2. táblázat. A modellezés eredménye 51,1 Na⁺ lokalizálásával 5 % víztartalomnál

Pozíció Na ⁺	37 H ₂ O			28 H ₂ O			22,2 H ₂ O			
I	0,4	0,0		0,0			0,0			
I'	0,4	0,25	0,0	0,0	0,12	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
II	0,5	0,25	0,004	0,0	0,14	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
II'	0,1	0,25	0,001	0,0	0,12	0,001	0,0	0,1	0,0	0,0
U		0,25	0,0	0,0	0,2	0,001	0,0	0,1	0,001	0,0
III		0,125	0,0	0,0	0,12	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
III'		0,04	0,243	0,243	0,04	0,133	0,151	0,4	0,083	0,083
IV		0,125	0,0	0,0	0,12	0,0	0,001	0,1	0,002	0,0
V		0,25	0,949	0,956	0,22	1,0	0,889	0,1	0,889	0,892
iteráció	0	1500	1800	0	1500	1800	0	1500	1800	
R		0,3835	0,2768	0,2765	0,3628	0,2824	0,2821	0,3615	0,2886	0,2884
R'		0,6037	0,6317	-	0,5845	0,2821	-	0,5565	0,6263	-

3. táblázat. A modellezés eredménye 38,4 Na⁺ lokalizálásával, 5 % víztartalomnál

Pozíció Na ⁺	229,8 H ₂ O			188 H ₂ O			165 H ₂ O		
I 0,25	0,0			0,0			0,0		
I' 0,32	0,78	0,902	0,925	0,6	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0
II 0,32	0,78	1	0,907	0,6	0,989	0,968	0,5	0,605	0,596
II' 0,19	0,78	0,003	0,395	0,6	0,573	0,587	0,5	0,158	0,24
U 0,0	0,625	0,918	0	0,5	0,0	0,0	0,5	0,317	0,044
III 0,062	0,938	0,563	0,456	0,8	0,003	0,06	0,7	0,007	0,0
III' 0,25	0,833	1	1	0,7	1	1	0,7	0,947	0,943
IV	0,938	0,987	1	0,8	0,811	0,814	0,6	0,984	1
V	0,625	1	1	0,5	1	1	0,3	1	1
iteráció	0	900	1700	0	1500	1700	0	1500	1700
R	0,8267	0,7867	0,7837	0,7186	0,6514	-	0,7031	0,6354	-
R'	0,6642	0,6374	-	0,6444	0,6407	-	0,6218	0,6438	-

4. táblázat. A modellezés eredményei 55 Na⁺ lokalizálásával, 25 % víztartalomnál

Pozíció Na ⁺	229,8 H ₂ O			188 H ₂ O			165 H ₂ O		
I 0,2	0,0			0,0			0,0		
I' 0,3	0,78	0,941	0,94	0,6	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0
II 0,3	0,78	0,996	1	0,6	0,874	0,876	0,5	0,814	0,809
II' 0,12	0,78	0,3	0,296	0,6	0,381	0,384	0,5	0,252	0,255
U 0,05	0,625	0,0	0,004	0,5	0,004	0,0	0,5	0,0	0,0
III 0,05	0,938	0,449	0,446	0,8	0,155	0,13	0,7	0,065	0,063
III' 0,2	0,933	1,0	1	0,7	1	1	0,7	0,948	0,948
IV	0,938	0,998	1	0,8	0,967	0,965	0,6	0,699	1
V	0,625	1,0	1	0,5	1	1	0,3	1	0,704
iteráció	0	900	1500	0	1500	1700	0	1500	1700
R	0,8182	0,7721	0,772	0,7114	0,644	-	0,6954	0,6241	-
R'	0,6682	0,6152	-	0,6481	0,6417	-	0,6257	0,6233	-

5. táblázat. A modellezés eredményei 47 Na⁺ lokalizálásával, 25 % víztartalomnál

becslési feladat több, feltehetően közel egyenértékű megoldásra ad lehetőséget, tehát az iteráció hatékonysága kisebb, ezért lassabban közelíthető meg (a feltehetően létező) optimum. Így más alapmodellekkel, esetleg a Na^+ ionok elhelyezésének szimultán optimalizálásával is érdemes folytatni a számítógépes kiértékelést.

A fenti megállapításokat az is alátámasztja, hogy míg az 5 % víztartalmú mintánál a kb. 2500 szimplex lépés $R=0,3$ -es értékhez vezetett, a 25 % víztartalmú mintánál ugyanennyi iterációval nem sikerült 0,6-nél kisebb R -értéket elérni.

A modellek futtatásakor (R-55-ös számítógépen) 3000 iteráció CPU-ideje nem lépte túl a 4 percet.

A szerkezet pontosabb megismerését eredményezheti a változók számának további növelése (több figyelembe vett pozíció, hőmozgás tényezők illesztése), az induló feltételek, modellek variálása. Ily módon lehetőség nyílhat a nagyobb víztartalmú szerkezet meghatározására is. A módszer ezenkívül segítséget nyújthat ioncsere vizsgálatában vagy a víz helyett más, egyszerűbb molekulák megkötődési helyének meghatározásában is.

ÖSSZEFOGLALÁS

Egy adott alapösszetételű NaY zeolitból különböző víztartalmú mintákat készítettem. Az egyes minták víztartalmát tömegméréssel és dervatográfiásan meghatároztam. A víztartalom állandóságát a tárolás során exszikkátorral, a mérések során a mintatartó polietilén-fóliás lefedésével biztosítottam.

A zeolitminták diffraktogrammjaik felvétele alapján meghatároztam 34 jól mérhető reflexió relatív intenzitásának a változását a víztartalom függvényében.

Számítógépi programot készítettem a faujazit szerkezet röntgendiffrakciós képének modellezésére, és az egyes centrumok ionokkal ill. H_2O molekulákkal való betöltöttségének, mint ismeretlen paramétereknek a becslésére.

A mért diffraktogramokból, a számítógépi program segítségével megállapítottam, hogy az 5 % vizet tartalmazó NaY zeolitban a vízmolekulák a III' és az V pozícióban helyezkednek el.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton mondok köszönetet Dr. Fejes Pál tanszékvezető egyetemi tanárnak, mert lehetővé tette az Alkalmazott Kémiai Tanszéken dolgozatom elkészítését.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Varga Károly egyetemi docensnek, témavezetőmnek elméleti és gyakorlati tanácsaiért, melyek munkámhoz igen nagy segítséget nyújtottak, valamint Bana Ferencné vegyésztechnikusnak, aki a gyakorlati munkában volt segítségemre.

Végül köszönetemet fejezem ki az Alkalmazott Kémiai Tanszék minden dolgozójának.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves* (Structure, Chemistry, and Use), John Wiley et. Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1962.
- [2] W. J. Mortier, E. Van den Bossche, J. B. Uytterhoeven, Influence of the Temperature and Water Adsorption on the Cation Location in Na-Y Zeolites, *Zeolites*, 4, 1984.
- [3] W. J. Mortier, *Complication of Extra Framework Sites in Zeolites*, Butterworth et. Co., Guildford, 1982.
- [4] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 1962.
- [5] K. Varga, I. Kiricsi, Gy. Argay, Röntgendiffraktometrische Untersuchungen des Einbaus von Silberionen in Zeolite des Y-typs., *Acta Phys. et. Chim.*, Szeged, 25, 1979.
- [6] J. V. Smith, Origin and structure of Zeolites, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, 7, 1979.
- [7] J. Marti, J. Soria, F. H. Cano, Cation Location in Hydrated NaY Zeolites, *J. of Colloid and Interface*, 60, 1977.
- [8] H. Klug, E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley et. Sons, London, 1962.

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS DE ATILA JÓZSEF NOMINATAE

ACTA IUVENUM

SECTIO SCIENTIAE NATURALIS, SERIES NOVA, TOMUS I.

SZEGED, HUNGARIA, 1987.

1- ÉS 2-BUTÉN GÁZFÁZISÚ OXIDATÍV DEHIDROGÉNEZÉSE $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$
KEVERÉKOXID KATALIZÁTORON

ÜTVÖS FERENC

BEVEZETÉS

A petrokémiai iparban a különböző (termikus és katalikus) eljárásokat alkalmazó krakküzemek melléktermékeként, 4-10 %-os mennyiségben képződik a C_4 -frakció, melynek az egyedi komponensekre történő feldolgozása az elválasztás bonyolultsága miatt eléggé nehézkes és gazdaságtalan. A hazai olefinműben nyert C_4 -frakcióból jelenleg csak az izo-butént nyerik ki, a maradék elegyet exportálják vagy hőtermelésre hasznosítják.

A C_4 -frakció - mely főként normál és izo-buténeket, normál és izo-butánt, továbbá kisebb mennyiségben butadiént tartalmaz - gazdaságos hasznosításának egyik lehetősége a szelektív oxidáció, ugyanis ilyen reakciókkal az egyes komponensekből fontos ipari intermediereket és végtermékeket állítanak elő.

A C_4 -frakció legértékesebb komponense a butadién, aminek polimerizációjával és kopolimerizációjával (butadién-sztirol) különféle elasztomerek nyerhetők.

A butadién előállítására szolgáló modern eljárások a C_4 -szénhidrogének dehidrogénezésén alapulnak. A dehidrogénezés erősen endoterm folyamat, és csak magas hőmérsékleten játszódik le ($T=700\text{-}1000\text{ K}$). Ilyen körülmények között nagy az energiaigény és a bomlási melléktermékek mennyisége is igen jelentős.

A dehidrogénező eljárás nehézségei miatt újabban előtérbe kerültek azok az eljárások, amelyek a butadiént a krakk eljárásokban képződő C_4 -frakcióból nyerik ki, illetve ezt az alapanyagot dolgozzák fel oxidatív dehidrogénezéssel butadién-

né. Ebben az elegyben a jelenlévő komponensek közül az 1- és 2-butén már viszonylag alacsony hőmérsékleten, nagy szelektivitással alakítható át butadiénné.

Ezen dolgozat keretében - kapcsolódva a JATE Alkalmazott Kémiai Tanszékén folytatott szelektív oxidációs kutatásokhoz - a butének SnO_2 - Sb_2O_4 katalizátorokon lejátszódó oxidatív dehidrogénezésének vizsgálatával, ezen belül az optimális reakciókörülmények (katalizátorösszetétel, reakcióhőmérséklet, a reakciókomponensek aránya, stb.) meghatározásával kívánunk foglalkozni.

Munkánk célja továbbá a reakció kinetikai képének felderítése és a különböző lényeges kinetikai paraméterek meghatározása, valamint a katalizátorok tulajdonságainak értelmezése mellett képet próbálunk adni a butének oxidatív dehidrogénezésének mechanizmusáról is.

IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Ón-antimon keverékoksidok

Irodalmi adatok alapján ismeretes, hogy az SnO_2 - Sb_2O_4 keverékoksidok katalitikus hatást fejtenek ki a propén oxidációjában [1], [2] és ammoxidációjában [1], [2], [3]. A butének butadiénné végbemenő oxidatív dehidrogénezésében kifejtett hatását először szabadalmakban írták le [4], [5].

Az ón-antimon keverékoksidokat Lazukin ón(II)- és antimon(III)-hidroxidok 1323 K-en, levegőáramban történő hevítésével állították elő [6], Godin és munkatársai a tiszta oxidok mechanikai összekeverésével és együttes izzításával [7], míg az újabb munkák az együttes lecsapással történő előállítását tartják célszerűnek [9], [10]. Ez utóbbi eljárásról meg kell jegyezni, hogy bár észszerűnek látszik az a föltételezés, hogy az együttes lecsapással történő előállítás az ón és antimon bensőségeesebb keveredését idézheti elő, az elkészült katalizátoroknak a viselkedése oxidációs folyamatokban gyakorlatilag azonos.

Az ón-antimon keverékoksid rendszer szinte a teljes összetétel-tartományban tartalmaz aktív fázist. Az eddigi vizsgálatok szerint nem képződik biner kristályos fázis, csak az Sb_2O_4 szilárd oldata SnO_2 -ban [9], [11], bár Godin et al. [7] szerint még szilárd oldat sem, csupán SnO_2 , α - Sb_2O_4 és β - Sb_2O_4 .

inhomogén keveréke.

A keverénoxid rendszer szerkezeti tulajdonságait legrészletesebben Herniman et. al. [8] vizsgálták az előállítás, hőkezelés, a fázisok összetétele és a katalitikus tulajdonságok tekintetében. Megállapították, hogy a felületi összetétel magasabb hőmérsékleten ($T > 1000$ K) történő hőkezelés hatására a kiindulási összetételtől függetlenül azonos; a felületen antimon-dúsulás következik be, s az Sn(IV)-ionokkal oktaéderesen koordinált Sb(III)-ionok az aktív helyek.

Hasonló következtetésre jutott McAteer is [12], aki a felület sav-bázis tulajdonságait vizsgálta. Véleménye szerint a bázisos tulajdonságú Sb^{3+} -ionok felelősek a szelektív oxidációért, míg a savas centrumokon teljes oxidáció vagy kettős-kötés izomerizáció játszódik le.

Irwing és Taylor [13] viszont nem találtak kapcsolatot a sav-bázis tulajdonságok és a szelektív oxidációban mutatott katalitikus aktivitás között.

A butének ón-antimon keverénoxidokon butadiénné végbemenő oxidációjával kapcsolatban Sala és Trifiro [15] leírta, hogy az Sb_2O_4 -nek az SnO_2 -hoz történő adagolásának hatására a szelektivitás 40 %-ról 93 %-ra nőtt, és ez a maximum 5 % Sb jelenlétében tapasztalható. A szelektivitás növekedése mellett az izomerizáció sebességének növekedését is tapasztalták, amely egyébként a maximális savasságú katalizátorokon a legnagyobb.

A reakció kinetikája, több szerző adatai szerint, függ mind a butén, mind a dioxigén parciális nyomásától [15]-[17]. Brown és Patterson [18] véleménye szerint az Sn-Sb keverénoxidnál a rácsoxigén mozgékonyága kicsi, így a reakció nem jellemezhető a szelektív oxidációs folyamatokra általában alkalmazható redox mechanizmussal (Mars-van Krevelen [19]).

A reakció kinetikájának vizsgálata alapján a mechanizmus leírására felállított elméleti modellek [15], [20], [21] közül leginkább a Langmuir-Hinshelwood-mechanizmus alkalmazásával nyert egyenletek a legalkalmasabbak, ugyanis ezek a modellek írták le a legkisebb hibával a kísérleti adatokat. Trimm és Gabbay [14] ezen mechanizmusban sebességmeghatározó lépésként az adszorbeált butén és a disszociatíván adszorbeált oxigén közötti H-absztrakciós reakciót tételezik fel. Kísérleti eredményeik értékelése során megállapították, hogy a három butén

izomer hasonló terméket szolgáltat.

KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

A katalizátorok előállítás

A butének oxidatív dehidrogénezését különböző összetételű ón-antimon keverénoxid katalizátorokon vizsgáltuk.

Az ón-dioxidot fém ónból, cc. HCl-ban való oldással, ammónium-hidroxiddal való lecsapással, szűréssel és szárítással állítottuk elő. Ezt követően 673 K-en 6 órán át izzítottuk.

Az Sb_2O_4 -ot Sb_2O_3 -nak cc. HNO_3 -mal végbemenő oxidációjával nyertük. A HNO_3 hatására a kiindulási oxid kritályszerkezete megváltozik, ami jelzi az átalakulást. A szuszpenziót ezután szűrtük, mostuk, majd 473 K-en 4 órán át szárítottuk.

A katalizátorként használt biner keverénoxidokat úgy állítottuk elő, hogy a megfelelő atomarányú keverékeket homogenizálás (mechanikai keverés) után 1073 K-en 6 órán át izzítottuk.

A hőkezelés hőmérsékletével és időtartamával kapcsolatban meg kell jegyeznünk, hogy néhány szerző ezeket a paramétereket döntő jelentőségűnek tekinti a katalizátor tulajdonságainak szempontjából, mint ezt előzőleg bemutattuk. Saját előzetes termoeanalitikai és röntgendiffrakciós vizsgálataink során megállapítottuk, hogy 1073 K hőmérséklet fölött a katalizátor szerkezetében és összetételében nem történt változás, ezért választottuk hőkezelésre ezt a hőmérsékletet.

Összehasonlító vizsgálat céljára néhány Sn-Sb keverénoxidot együttes lecsapással is elkészítettünk, az $SnCl_4$ és $SbCl_5$ megfelelő arányú keverékeinek NH_4OH -oldatba történő csöpögtetésével, állandó keverés közben. A kivált csapadékot szűrtük, klorid- és NH_3 -mentesre mostuk és szárítottuk. Hőkezelésüket a fentiekben leírt módon végeztük.

Izzítás után a katalizátorokat kis nyomással tablettává préseltük, törtük és szitáltuk. A katalitikus vizsgálatokhoz a 0,1-0,3 mm-es szemcsefrakciót használtuk föl.

A vizsgálatokat az alábbi összetételű (atomarány) keverénoxidokon végeztük:

Sn:Sb=1:0, 5:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 0:1.

A katalizátorok fizikai-kémiai vizsgálata

A keverénoxid katalizátoroknál a hőkezelés hőmérsékletén szilárd fázisú reakciók játszódhatnak le, amelyek esetleg új, katalitikusan aktív fázisok kialakulását eredményezhetik. Ezért a katalizátorok fázisvizsgálatát röntgendiffraktometriás módszerrel követtük, amelyhez DRON-3 típusú, szovjet gyártmányú diffraktométert alkalmaztunk. Az alaposan elporított mintákról $2\theta = 3^{\circ} - 60^{\circ}$ szögterományban vettünk föl diffraktogramokat.

A keverénoxidok fajlagos felületét BET-módszerrel, cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén fölvelt nitrogén adszorpciós izotermákból határoztuk meg.

Kísérleti berendezések

A katalitikus tulajdonságok vizsgálatát mikrokatalitikus impulzusreaktorban végeztük. Ebben a reaktorban a keverénoxidok összetételének, a reakció hőmérsékletének és a kiindulási gázelegy összetételének hatását vizsgáltuk a katalizátor aktivitására és szelektivitására.

A részletes kinetikai vizsgálatokat az állandó anyagtartalmú sztatikus recirkulációs reaktorban végeztük.

A mikrokatalitikus impulzusreaktor

A készülék egy katalitikus reaktor és egy gázkromatográf sorbakapcsolásából állt. A gázelegy beadagolása mintabemérő csappal történt, a vivőgáz a mintát magával viszi a katalizátorra, ahol lejátszódik a reakció. A minta teljes mennyisége az elválasztó oszlopra kerül.

A kísérletekben alkalmazott impulzusreaktor egy nemesacél cső, amelynek belső átmérője 5 mm, hossza 40 mm. A reaktor hőmérsékletét $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ pontossággal lehetett beállítani.

A reaktorba minden kísérletnél 0,5 g katalizátort mérünk be. A kiindulási gázelegy összetételének beállítására vákuumberendezést használtunk. A mintabemérő csap térfogata 3 cm^3 , a beadott gázelegy nyomása 1,013 bar volt.

A sztatikus recirkulációs reaktor

A berendezés fő részei: a vákuumrendszer, a gázbemérő rendszer, maga a recirkulációs reaktor és az analízis céljaira szolgáló gázkromatográf.

A vákuumrendszerbe egy $2 \cdot 10^{-3}$ mbar végvákuumot tartó olajrotációs szivattyú tartozik.

A gázbemérő rendszerbe a kalibrált térfogatú bemérő gömbök és egyszáras higanymanométer tartozik.

A sztatikus reaktor fő részei a mágneses cirkulációs szivattyú (szállító teljesítménye $20 \text{ cm}^3/\text{s}$, légköri nyomáson) és a reaktor. A cirkulációs rendszer geometriai térfogata szobahőmérsékleten $259,8 \text{ cm}^3$, látszólagos térfogata 673 K hőmérsékleten pedig $220,2 \text{ cm}^3$ volt. A cirkuláló gázelegy egy spirális előmelegítő csövön át jut a katalizátorra, amelyet egy üvegszűrőn helyeztünk el. A katalizátor hőmérsékletét termoelemmel mértük, a hőmérsékletet $\pm 1 \text{ K}$ pontossággal tudtuk állandó értéken tartani. A reaktortér nyomását egyszáras higanymanométerrel mértük.

A gázelegy analízisét egy CHROMATRON GCHF 18.3 típusú gázkromatográfal végeztük. A gázmintavevő csap térfogata $0,5 \text{ cm}^3$ volt.

Analitikai módszerek

A kiindulási anyagok és a termékek analízisét gázkromatográfiás úton végeztük el.

A mikrokatalitikus impulzusreaktorban képződött termékek analízisét CHROM-4 (Laboratory Pirstroje, Praha) típusú gázkromatográfal végeztük. Az analízis körülményei a következők voltak:

- kolonna: $2,5 \text{ m}$ hosszú, $2,5 \text{ mm}$ belső átmérőjű üvegkolonna
- töltet: $15 \text{ g/g} \%$ Carbowax 20 M, 5% H_3PO_4 Chromosorb W hordozón
- vivőgáz: N_2 , áramlási sebessége $0,4 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
- detektor: lángionizációs cella.

Az analízist hőmérsékletprogramozással végeztük: 7 percig 333 K -en történt a szétválasztás, majd 20 K/perc sebességgel 423 K -re fűtöttük a kolonnát.

A sztatikus recirkulációs berendezéshez GCHF 18.3 (Chromatron, Berlin) típusú gázkromatográfot kapcsoltunk.

Az analízis körülményei:

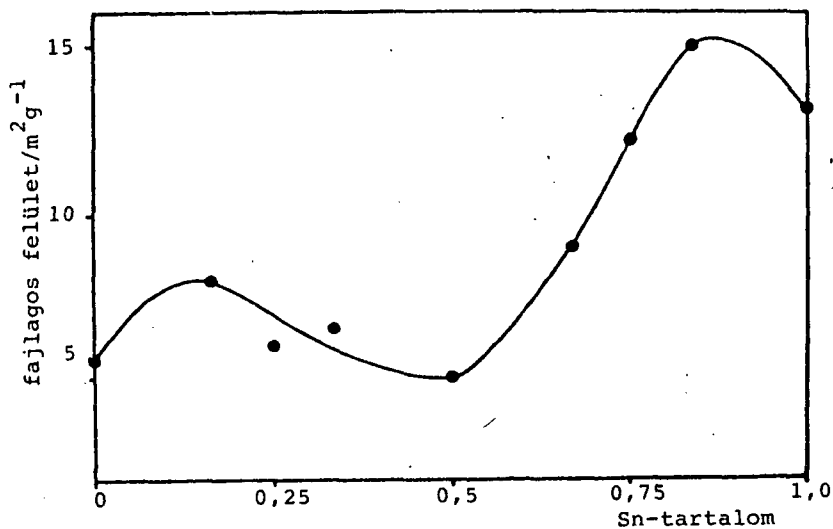
- kolonna: 5 m hosszú, 3 mm belső átmérőjű nemesacél oszlop
- töltet: 30 % dimetil-szulfolán, Chromosorb W hordozón
- vivőgáz: N_2 , áramlási sebessége $0,5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
- detektor: lángionizációs cella
- hőmérséklet: $40 \text{ }^\circ\text{C}$, izoterm

A koncentráció meghatározásához minden anyagra kalibrációs görbét vettünk föl úgy, hogy elektronikus integrátorral (DIGINT-34 μ , Chinoin) mértük a kromatográfiás csúcs alatti területet.

KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A katalizátorok fajlagos felülete

Az 1073 K hőmérsékleten hőkezelt keverékok oxidok fajlagos felületének az összetételtől való függését az 1. ábra mutatja be.



1. ábra: A katalizátor fajlagos felülete az összetétel függvényében

Az ábra azt mutatja, hogy kis óntartalmú minták fajlagos felülete gyakorlatilag állandó ($\sim 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), majd az ónkoncentráció növelésével $\sim 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ értékig növekszik. Ez a változás azonban nem olyan mértékű, hogy az egyes oxidok eltérő katalitikus viselkedésének forrása legyen.

Az $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$ keverékok oxidok fázisösszetételének vizsgálata

Az ón-antimon keverékok oxidok fázisösszetételét röntgendiffraktometriás módszerrel vizsgáltuk. A keverékok diffraktogramjain (2. ábra) nem találtunk olyan reflexiót, ami a tiszta komponensekétől különböző helyen jelent volna meg. Ez arra utal, hogy az ónoxid-antimonoxid rendszerben közös fázis vagy vegyület nem alakul ki. Ez természetesen nem zárja ki az irodalomban leírt szilárd oldatok [7], [11] vagy epitaxiás rétegek [22] képződésének lehetőségét.

Az oxidatív dehidrogénezés vizsgálata impulzusreaktorban

A mikrokatalitikus impulzusmódszerrel viszonylag egyszerű kísérleti körülmények között olyan információk nyerhetők, amelyek lehetővé teszik az adott folyamatban hatásos katalizátor kiválasztását, a reakcióhőmérséklet behatárolását, stb.

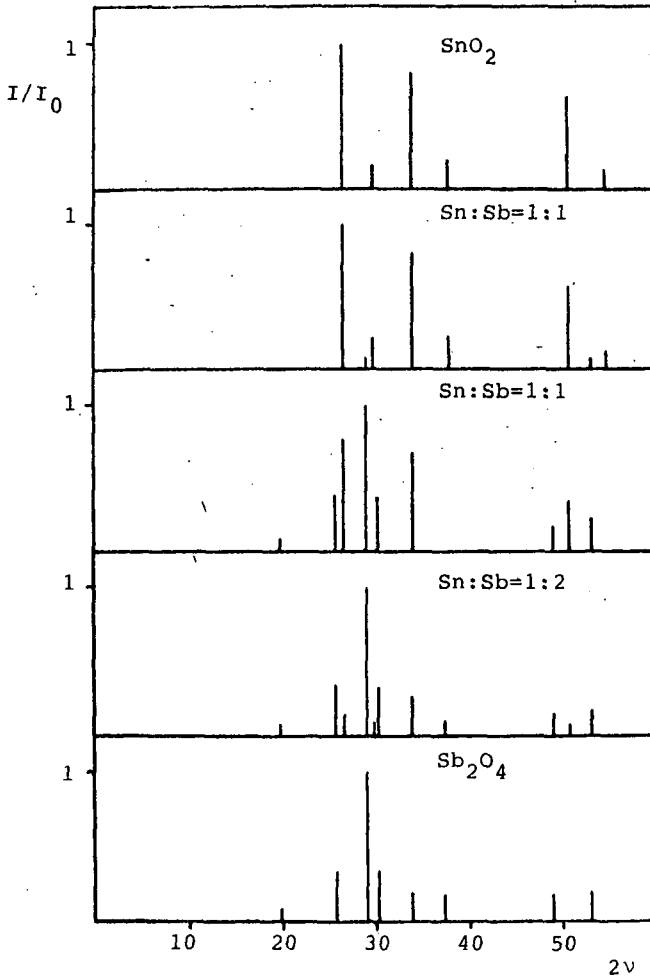
Az impulzusreaktornál alkalmazott kísérleti körülmények meghatározásakor tekintetbe kell venni a gázkromatográfiás analízis követelményeit is. A legjobb kromatográfiás elválasztást $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ vivőgáz sebesség mellett érték el, így a kontaktidő $1,25 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$ volt.

Az optimális reakcióhőmérséklet meghatározására a reaktor hőmérsékletét 523 és 673 K között változtattuk.

A katalitikus tulajdonságok értelmezésére a konverziót (x), ami a katalizátor aktivitását jellemzi, és az egyes termékekre vonatkozó szelektivitást használtuk fel (y).

$$x = \frac{\text{átalakult butén (mól)}}{\text{kiindulási butén (mól)}} \cdot 100$$

$$y = \frac{\text{képződött termék (mól)}}{\text{átalakult butén (mól)}} \cdot 100$$

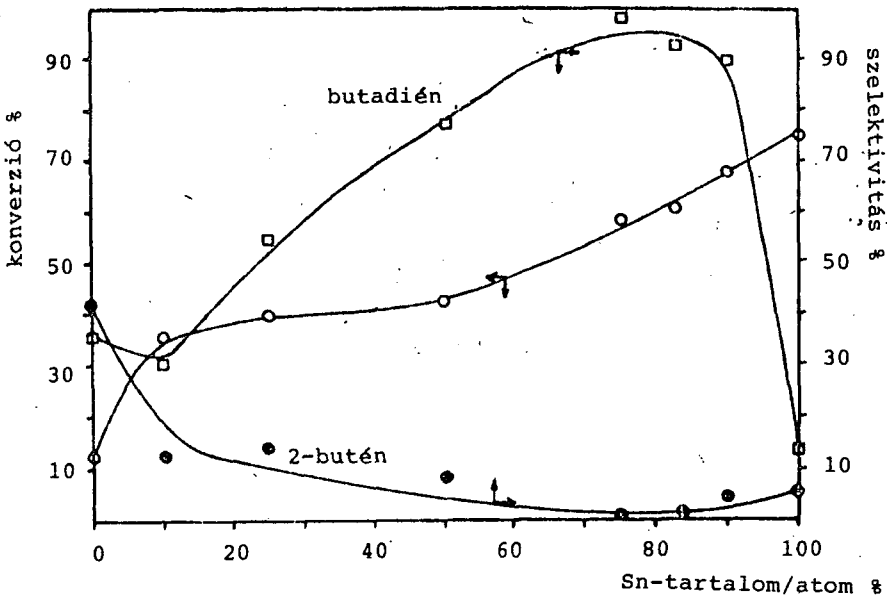


2. ábra. SnO_2 - Sb_2O_4 keverénoxidok röntgendiffraktometriás porfelvételei

A katalizátor tulajdonságainak függése az összetételtől

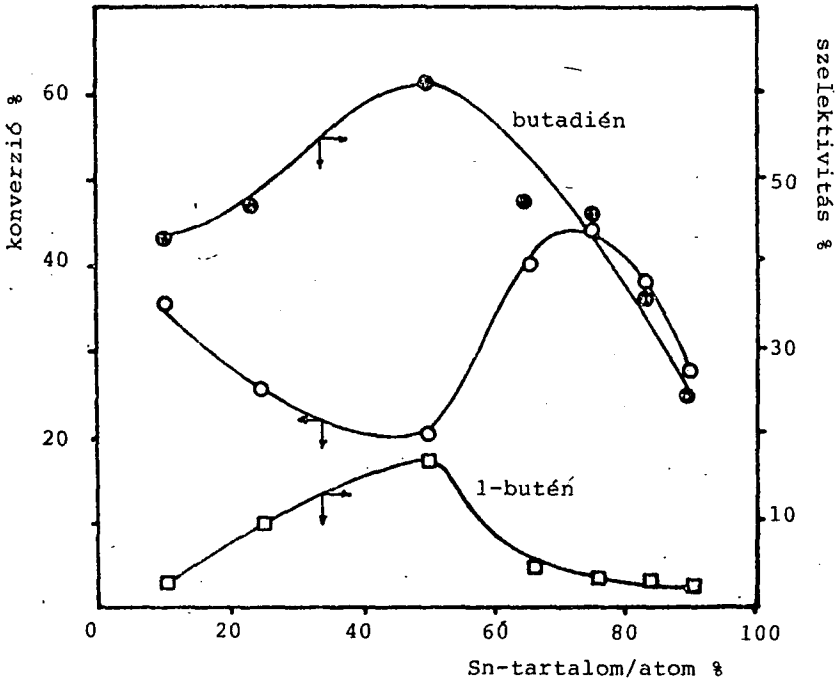
A katalizátor összetételének hatását 623 K hőmérsékleten, 1,013 bar nyomáson végzett mérések alapján mutatjuk be, ahol a kiindulási gázelegy összetétele a következő volt: 7,5 % C_4H_8 , 18,5 % O_2 és 74 % N_2 .

Az 1-butén oxidációjában (3. ábra) a tiszta Sb_2O_4 -től eltekintve a konverzió közel lineárisan nő az óntartalom növelésével, a butadiénre vonatkozó szelektivitás 75-90 % Sn jelenlétében maximális, közel 90 %. Legjelentősebb melléktermék a 2-butén (cisz + transz), valamint CO és CO_2 , amelyek a teljes oxidációban képződnek. Egyéb oxigéntartalmú termékek jelenlétét nem tapasztaltuk.



3. ábra. A konverzió és a szelektivitás függése a katalizátor összetételétől 1-butén oxidációjában

A 2-butén hasonló körülmények között végzett oxidációjában (4. ábra) a görbék jellege erősen eltér attól, amit az 1-butén-nél tapasztaltunk. A konverzió kb. 50 Sn-atomszázalékig csökken, és a butadién mellett 1-butén is képződik, közel egyensúlyi meny-



4. ábra. A konverzió és a szelektivitás függése a katalizátor összetételétől 2-butén oxidációjában

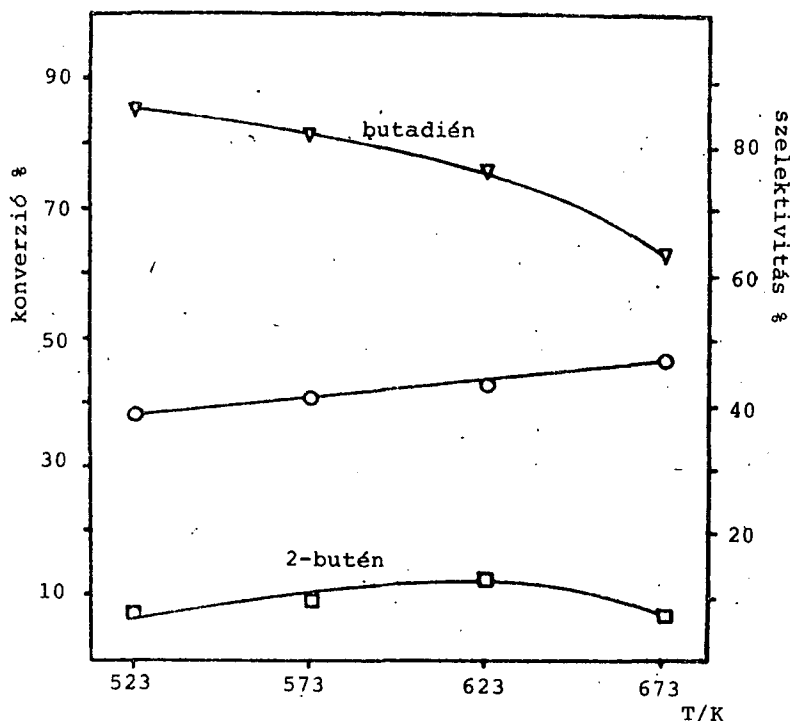
nyiségben. 50 %-nál több ón jelenlétében viszont a konverzió nő, a szelektivitás jelentős mértékben csökken, az izomerizációval együtt.

A hőmérséklet hatását az 1-butén oxidációjában Sn:Sb=3:1 összetételű katalizátoron végzett mérések alapján mutatjuk be (5. ábra).

A katalizátorok aktivitása, a várakozásnak megfelelően, növekszik a hőmérséklettel, míg a szelektivitás jelentős mértékben csökken. Ez arra utal, hogy magas hőmérsékleten ($T > 623$ K) a butadién is oxidálódik.

A 2-butén oxidációjában a kép hasonló, de a konverzió és a szelektivitás minden hőmérsékleten jelentős mértékben kisebb, mint az 1-butén esetében.

Jellemző, hogy 673 K-en már csak 40 % butadién képződik. Ez

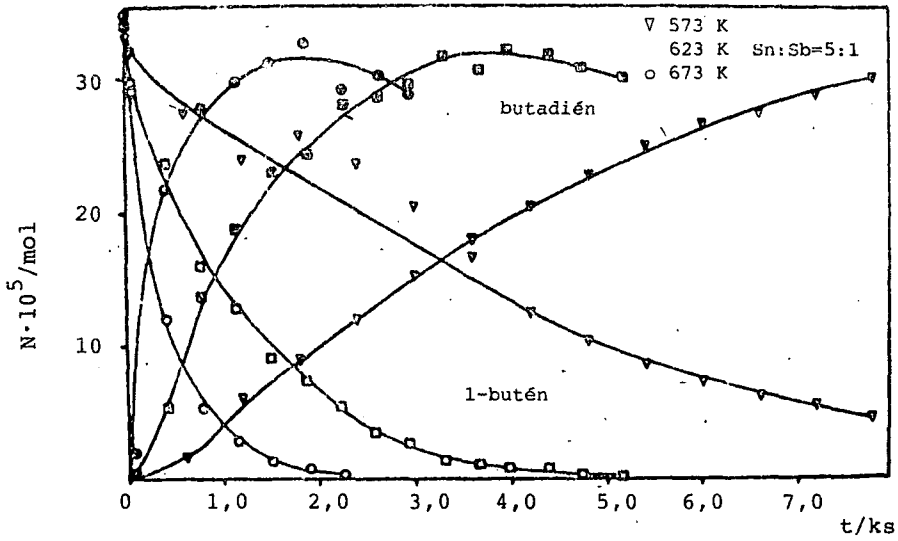


5. ábra. A hőmérséklet hatása az 1-butén oxidációjára Sn:Sb=3:1 összetételű katalizátoron

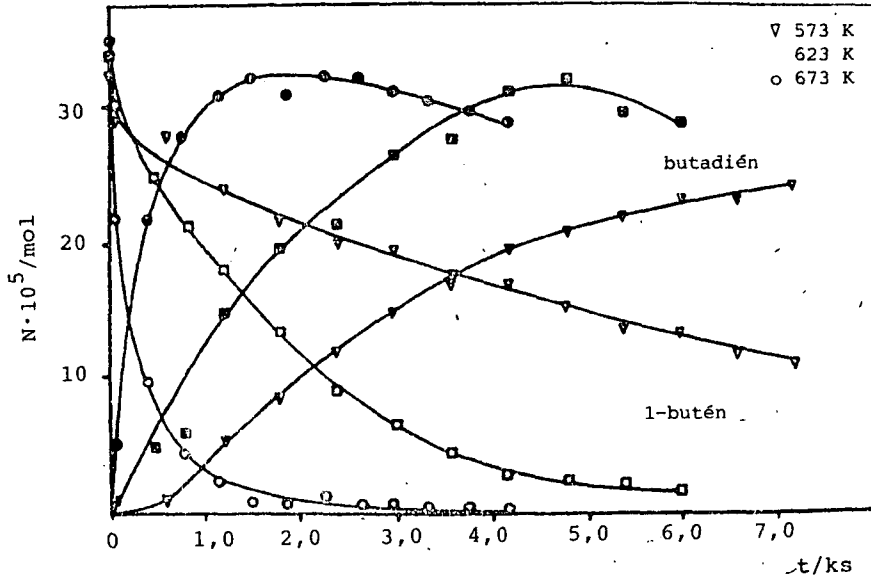
azzal magyarázható, hogy a butadién a kiindulási 2-buténnel összemérhető sebességgel lép reakcióba az oxigénnel, ami 1-butén esetén nem játszódik le, ugyanis a nagy reaktivitású 1-butén gyors reakcióban elfogyasztja az aktív oxigént, ami így nem tud a butadiénnel reagálni.

Kinetikai vizsgálatok sztatikus recirkulációs reaktorban

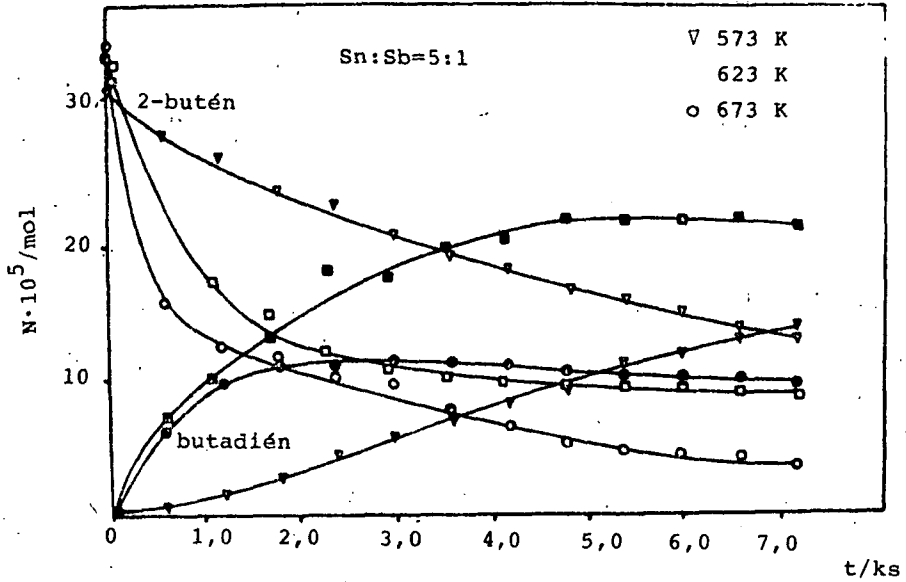
Az 1- és 2-butén oxidációjának kinetikáját sztatikus recirkulációs reaktorban, az előzőekben bemutatott vizsgálatok alapján optimálisnak talált Sn:Sb=3:1 és 5:1 összetételű keverékokon, 573-673 K hőmérséklettartományban tanulmányoztuk. A reakcióelegy összetétele $C_4H_8:O_2=1:1$ (mólarány) volt. Az 1-butén oxidációjában kapott eredményeket a 6. és 7. ábra, a 2-butén oxidációjában nyert adatokat a 8. és 9. ábra mutatja.



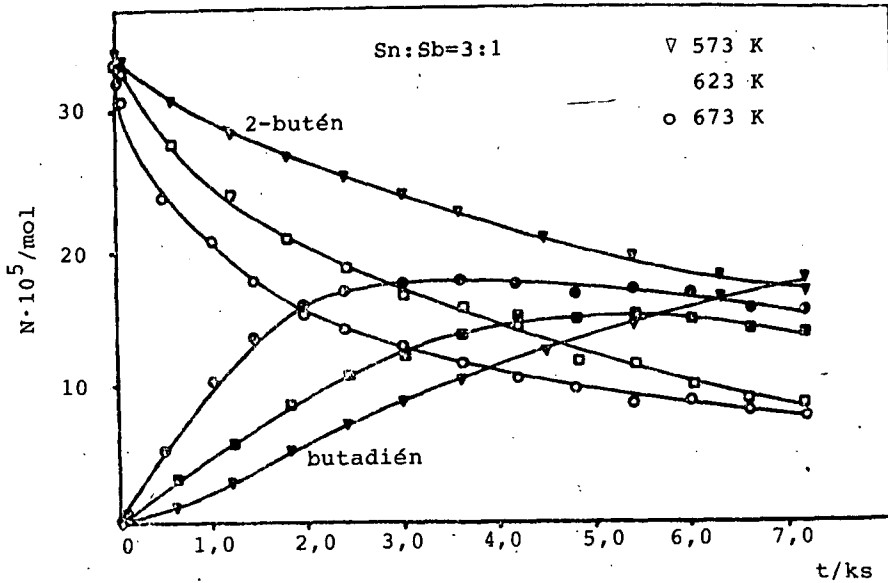
6. ábra. Az 1-butén oxidációjának kinetikai görbéi Sn:Sb=5:1 összetételű keverénoxidon



7. ábra. Az 1-butén oxidációjának kinetikai görbéi Sn:Sb=3:1 összetételű keverénoxidon



8. ábra. A 2-butén oxidációjának kinetikai görbéi Sn:Sb=5:1 összetételű keverékkoxidon



9. ábra. A 2-butén oxidációjának kinetikai görbéi Sn:Sb=3:1 összetételű keverékkoxidon

Az 1-butén oxidációja 673 K-en gyors reakció, felezési ideje mindkét katalizátoron 2 perc, s a 90 %-os konverzió eléréséig a képződő butadién nem lép további oxidációs reakcióba. 623 573 K reakcióhőmérsékleten az 1-butén felezési ideje 22 és 61 perc az Sn:Sb=3:1, illetve 15 és 52 perc az Sn:Sb=5:1 összetételű keverékkoxidon, tehát ez utóbbi katalizátoron a reakció nagyobb sebességgel játszódik le.

A szakirodalomban található egyéb, de hasonlóan ón-antimon keverékkoxid katalizátorokon végzett kinetikai mérésekről beszámoló közlemények [14], [17] adatai szerint a reakció sebessége (ami arányos a butadién parciális nyomásának idő szerinti deriváltjával) az alábbi összefüggéssel adható meg:

$$\frac{dp_{BD}}{dt} = k \cdot p_{\text{butén}}^n \cdot p_{O_2}^m$$

Irodalmi adatok szerint [16], [17] a részrend mindkét reaktánsra 0,5 körüli érték.

A kinetikai kép tisztázása érdekében az adott rendszerben meghatároztuk a részrendeket (10. és 11. ábra). A butén részrendjére az állandó dioxid nyomás mellett mért kinetikai görbék közül $\approx 0,92 \pm 0,1$ adódik. Föltétlenül meg kell azonban jegyeznünk, hogy $p_{\text{butén}}^0 : p_{O_2}^0 > 2$ esetben negatív részrend számítható.

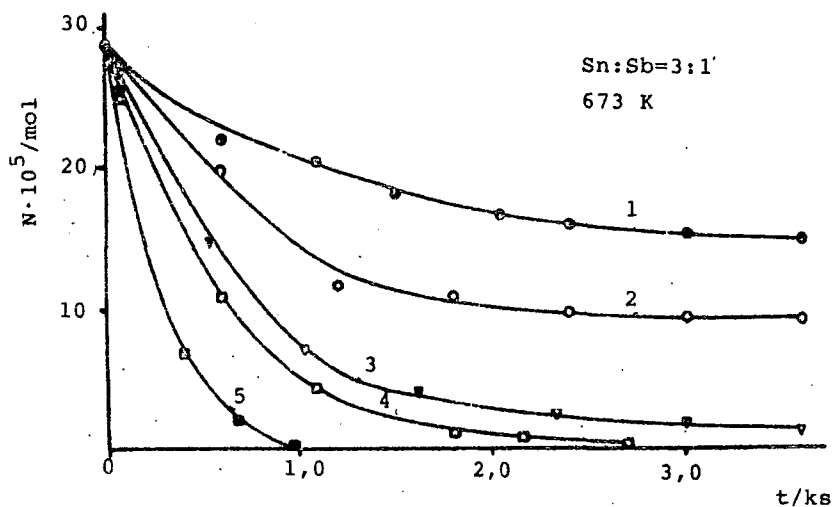
A dioxid részrendjének meghatározását állandó $p_{\text{butén}}^0$ mellett végeztük, s ez, az irodalmi adatokhoz hasonlóan [16], [17], $m = 0,55 \pm 0,05$ volt.

Az eddigiek figyelembe vételével a butének oxidatív dehidrogénezésének sebességi egyenlete a következő kifejezéssel írható le:

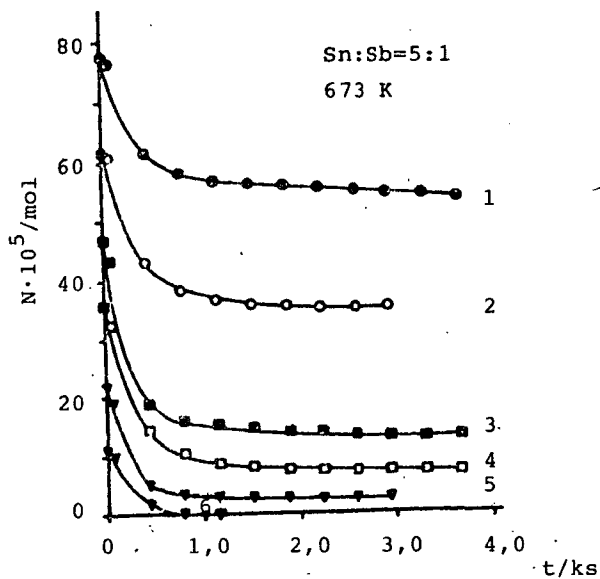
$$\frac{dp_{\text{butén}}}{dt} = -k \cdot p_{\text{butén}} \cdot p_{O_2}^{0,5}$$

Ebből az összefüggésből a felezési idők alapján a k látszólagos sebességi együtthatók a $p_{\text{butén}}^0 = p_{O_2}^0$ feltétel teljesülése esetén számíthatók.

Az ily módon meghatározott sebességi együtthatók, illetve ezek hőmérsékletfüggése alapján számított látszólagos aktiválási energiák és preexponenciális tényezők értékeit az I. táblázat tartalmazza.



10. ábra. A dioxidigén parciális nyomásának hatása az 1-butén oxidatív dehidrogénezésében; $p_{\text{butén}}^0 = 65,8$; $p_{\text{O}_2}^0 = 1:26,3$; 2:32,9; 3:65,8; 4:131,6; 5:263,2 mbar.



11. ábra. Az 1-butén parciális nyomásának hatása az oxidatív dehidrogénezésben; $p_{\text{O}_2}^0 = 65,8$; $p_{\text{butén}}^0 = 1:263,2$; 2:197,4; 3:131,6; 4:98,7; 5:65,8; 6:32,9 mbar

Az 1-butén oxidációjára meghatározott látszólagos aktiválási energiák és preexponenciális tényezők értékei megfelelnek a hasonló ón-antimon keverékkoxidok esetén közölt irodalmi adatoknak.

I. táblázat

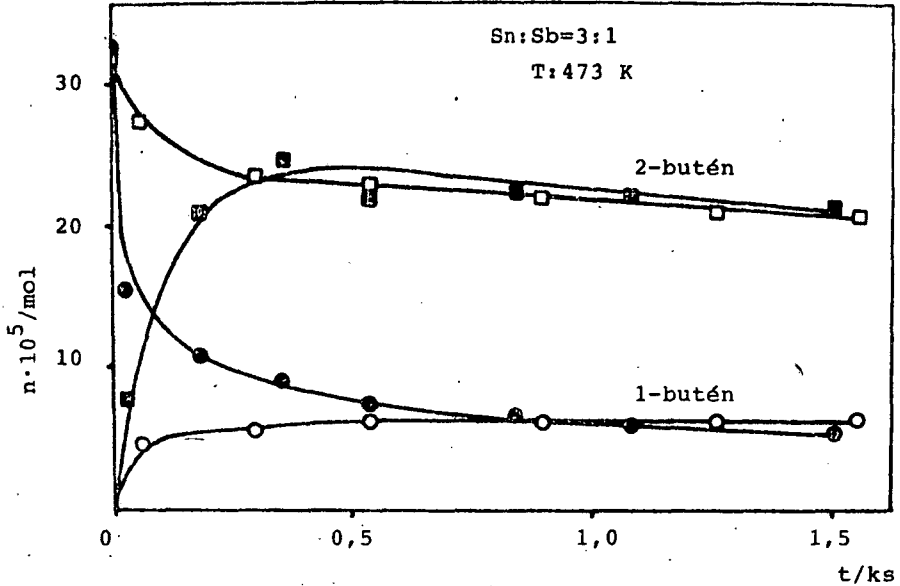
A butének oxidatív dehidrogénezésének kinetikai paraméterei

Kiindulási anyag	Katalizátor	T (K)	$t_{1/2}$ (s)	$k \cdot 10^3$ ($\text{mol}^{0,5} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)	E^\ddagger (kJ/mol)	A ($\text{mol}^{-0,5} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)
1-butén	Sn:Sb=3:1	573	4560	8,87	108,5	$5,7 \cdot 10^7$
		623	1320	30,64		
		673	150	269,7		
	Sn:Sb=5:1	573	3120	12,96	103,6	$3,1 \cdot 10^7$
		623	900	44,94		
		673	120	337,0		
2-butén	Sn:Sb=3:1	573	7200	5,61	64,1	$3,5 \cdot 10^3$
		623	3300	12,27		
		673	960	42,13		
	Sn:Sb=5:1	573	6000	6,74	67,4	$8,4 \cdot 10^3$
		623	2700	14,98		
		673	720	56,2		

Az 1-butén oxidatív dehidrogénezésében képződő butadién 623 K és 673 K hőmérsékleten kis mértékben tovább oxidálódik, de 573 K-en nem lép reakcióba.

A 2-butén oxidációja (8. és 9. ábra) lényegesen lassúbb folyamat, mint az 1-butén hasonló reakciója, a megfelelő sebességi állandók értékei kb. egy nagyságrenddel kisebbek. A 2-butén két izomerjének viszonylagos mennyisége a reakció folyamán változik, s a kezdeti cisz:transz=3:1 arány a felezési idő környékén 2:1-re, később 1:1-re csökken, ami azt mutatja, hogy a cisz-2-butén oxidálódik nagyobb sebességgel. A reakció látszólagos aktiválási energiája kb. 30 kJ/mol értékkel kisebb, mint azt az 1-butén esetében tapasztaltuk. A két butén eltérő viselkedésének okát vizsgálva, a kettőskötés-izomerizáció lejátszódását tanulmányoztuk, Sn:Sb=3:1 összetételű keverékkoxidon, 473 K hőmérsékleten, gázfázisú oxigén távollétében. A mérési eredmények

(12. ábra) alapján megállapítható, hogy mindkét kiindulási anyag esetén viszonylag rövid idő ($t > 15$ perc) alatt a reaktánsok koncentrációi eléri a termodinamikai egyensúlynak megfelelő értéket.



12. ábra. A butének kettőskötés-izomerizációja
Kiindulási anyag: 2-butén; o 1-butén

Az izomerizáció gázfázisú oxigén jelenlétében is lejátsszódik, de az 1-butén oxidációjában az oxigénnel végbemenő reakció gyorsabb, mint az izomerizáció. A 2-butén esetében viszont az izomerizáció gyorsabb, így az oxigén az egyensúlyi összetételű gázelegyenben jelenlévő 1-buténnel lép reakcióba.

Az oxidatív dehidrogénezés mechanizmusa

A két butén-izomer viselkedését összevetve megállapítható, hogy a 2-butén oxidációjában mind a konverzió, mind a selektivitás messze alatta marad az 1-butén oxidációjában tapasztalt értékeknek, és a két reakció kinetikai paraméterei is jelentősen különböznek.

Véleményünk szerint a 2-butén oxidációját megelőzi egy kettőskötés-izomerizációs reakció (1-butén keletkezik), amely a katalizátor Brønsted savcentrumain játszódik le. Az izomerizáció az általunk alkalmazott rendszerben a maximális felületi savassággal rendelkező keverénoxidon (50 % Sn-tartalom) játszódik le a legnagyobb sebességgel. Az izomerizációs lépésben a 2-butén karbónium-kation köztiterméken keresztül 1-buténné alakul, amely vagy deszorbeálódva és újból adszorbeálódva az oxidációs centrumon, vagy a felületen az oxidációs centrumhoz vándorolva képes π -allil köztiterméken keresztül butadiénné alakulni.

Az a tapasztalat, hogy 623 K hőmérséklet fölött a 2-buténből képződő butadién továbboxidálódik, az 1-buténből képződő viszont nem, csak úgy magyarázható, hogy az 1-butén a gyors oxidációs reakcióban elfogyasztja felületi aktív oxigént, ezzel szemben a 2-butén lassúbb reakciójában a főlegben maradó aktív oxigén reakcióba lép a butadiénnel is.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az 1- és 2-butének oxidatív dehidrogénezését különböző összetételű SnO_2 - Sb_2O_4 keverénoxidokon, 523-673 K között tanulmányoztuk mikrokatalitikus impulzusreaktorban és sztatikus recirkulációs reaktorban.

A keverénoxidok termikus és röntgendiffraktometriás vizsgálata új kristályos fázist vagy vegyületképződést nem mutatott ki; a fajlagos felület viszonylag kis mértékben függ az összetételtől.

Az 1-butén az 50 %-nál több ónt tartalmazó keverénoxidokon 573 és 623 K-en gyakorlatilag teljes mennyiségében butadiénné alakul, míg a 2-buténnél a konverzió nagy mértékben függ az összetételtől.

A továbbiakban meghatároztuk a látszólagos sebességi állandókat és a reakciók kinetikai paramétereit. Az 1-butén oxidációja 673 K-en gyors reakció. A 2-butén oxidációjában a megfelelő sebességi állandók kb. egy nagyságrenddel kisebbek, és a képződő butadién jóval nagyobb mértékben oxidálódik tovább, ami azzal magyarázható, hogy az el nem reagált oxigén a butadiénnel lép reakcióba.

Véleményünk szerint a két reakció sebességmeghatározó lé-

pése különböző. A 2-butén oxidációját megelőzi egy savas centrumokon lejátszódó izomerizációs lépés 1-buténné, amely azután oxidációs centrumokon π -allil felületi komplexen át butadiénné alakul.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton mondok köszönetet Dr. Fejes Pál tanszékvezető egyetemi tanárnak, mert lehetővé tette az Alkalmazott Kémiai Tanszéken dolgozatom elkészítését.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Halász János adjunktusnak és Dr. Varga Károly docensnek, témavezetőimnek, elméleti és gyakorlati tanácsaikért, melyek munkámhoz igen nagy segítséget nyújtottak, valamint Hernádi Klára tudományos segédmunkatársnak, aki sokat segített a gyakorlati munkák elvégzésében.

Végül külön köszönet illeti az Alkalmazott Kémiai Tanszék minden dolgozóját.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] D. J. Hucknall, *Selective Oxidation of Hydrocarbons*, Academic Press, London, 1974.
- [2] F. J. Berry, *Adv. Catal.*, 30, 1981.
- [3] J. Halász, M. Rávai, K. Varga, P. Fejes, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 15, 1980.
- [4] J. L. Barclay, D. J. Hadley, *British Pat.*, 902.952, 1961.
- [5] J. R. Bethell, D. J. Hadley, *U. S. Pat.*, 3.094.565, 1963.
- [6] V. I. Lazukin, M. J. Rubanik, S. V. Zsigajlo, A. A. Kurganov, *Katal. Katal.*, 3, 1967.
- [7] G. V. Godin, C. C. McCain, E. A. Porter, *Proc. Intern. Congr. Catal.* 4th, 1, 1971.
- [8] H. J. Herniman, D. R. Pyke, R. Reid, *J. Catal.*, 58, 1979.
- [9] K. Wakabayashi, Y. Kamiya, N. Ohta, *Bull. Chem. Soc.*, Japan, 40, 1967.
- [10] F. Sala, F. Trifiro, *J. Catal.*, 34, 1974.
- [11] J. E. Roginszkaja, D. A. Bublin, S. S. Sztoeva, N. V. Kulkova, A. I. Gelbstejn, *Kinet. Katal.*, 9, 1968.
- [12] J. C. McAteer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 75, 1979.
- [13] E. A. Irwing, D. Taylor, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 74, 1978.

- [14] D. L. Trimm, D. S. Gabbay, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 1971.
- [15] F. Sala, F. Trifio, *J. Phys. Chem.*, 95, 1975.
- [16] J. M. Baksi, N. K. Danyilova, R. N. Gurjanova, A. I. Gelbstein, *Nyeftekhim.*, 12, 1971.
- [17] N. N. Szazanova, S. A. Venyaminov, G. K. Boseszkov, *Kinet. Katal.*, 15, 1974.
- [18] I. Brown, W. R. Patterson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 79, 1983.
- [19] P. Mars, D. W. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Suppl.*, 3, 1954.
- [20] A. K. Avetiszov, J. M. Baksi, J. S. Sznagovszkij, A. I. Gelbstein, *Kinet. Katal.*, 15, 1974.
- [21] J. Cartlidge, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 52, 1974.
- [22] F. Sala, F. Trifiro, *J. Catal.*, 34, 1974.

Ötvös Ferenc

tudományos segédmunkatárs

Szeged, Pf. 105, 6701

MTA Reakciókinetikai Kutató Csoport



FÖLDRAJZ



ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS DE ATTILA JÓZSEF NOMINATAE

ACTA IUVENUM

SECTIO SCIENTIAE NATURALIS, SERIES NOVA, TOMUS I.

SZEGED, HUNGARIA, 1987

A TENGERSZINTI LÉGNYOMÁS HAVI KÖZEPES ANOMÁLIÁINAK URALKODÓ
SAJÁTÓSÁGAI A FÖLDÖN ÉS AZ ÉSZAKI-FÉLGÖMBÖN
SUSÁNYI TAMÁS

BEVEZETÉS

A korszerű meteorológiai előrejelzés ma már nagymértékben támaszkodik a korábbi mérési eredményekre. A pontos rövid- és hosszútávú időjárás előrejelzés céljából szinte minden időjárási jellemző feldolgozásával találkozhattunk már korábban is. Természetesen nagy eltérések figyelhetők meg nemcsak a felhasznált adatfajtákban, hanem a feldolgozott térségek nagyságában, sőt a feldolgozás módszerében is.

A hosszútávú időjárási előrejelzéshez elengedhetetlenül szükséges a cirkuláció térben és időben nagyskálájú változékonyságának leírása. Ennek megvalósítása - a rendelkezésre álló hihetetlen adattömeg miatt - technikai akadályokba ütközik. Nemcsak a feldolgozás jelent problémát, hanem a felhasznált jellemzők által leírt meteorológiai helyzetképek tárolása is.

A természetes ortogonális sorfejtés meteorológiai kutatásokban történő alkalmazásának célja a rendelkezésre álló adattömeg lényeges csökkentése úgy, hogy az így elvesztett információ a legcsekélyebb legyen.

Tudomásunk szerint meteorológiai kutatásokban Fukuoka (1951) alkalmazta először ezt a módszert. Azóta - a számítógépek elterjedésével - számos problémára alkalmazták már a meteorológiai változók kétdimenziós mezőinek empirikus ortogonális függvényekkel történő reprezentációját.

Ezeknek a függvényeknek - amelyekre itt mint sajátvektorokra utalnak - bizonyos előnyük van a szokásos ortogonális reprezentációkkal (Fourier-sorok, Csebisev-polinomok, stb.) szemben.

Pl. az, hogy a sajátvektor-reprezentáció optimális abban az értelemben, hogy a maximális variancia a megfelelő kovariancia-mátrix legnagyobb sajátértékeihez tartozó sajátvektorok kiválasztásával magyarázható. Ezenfelül lehetséges a sajátvektorok által leírt rendszerek alakjainak fizikai magyarázata is.

Lorenz (1956,1959), Gilman (1957) és White et al. (1958) fontos kutatásokat végeztek a természetes ortogonális függvények meteorológiai feladatok megoldásában történő alkalmazására. E kutatásokban a fő figyelmet a meteorológiai mezők (felszínhőmérséklet-, vagy tengerszinti légnyomás-mezők) lineáris statisztikai előrejelzése módszerének kidolgozására szentelték. A feladatokban az említett meteorológiai mezőkből szerkesztett sajátvektorokhoz kapcsolódó együttthatókat mint prediktorokat használták, s a természetes ortogonális függvényeket ezek számának csökkentése céljából alkalmazták. Bagrov (1959) a természetes ortogonális függvényeket a légköri geopotenciál mező leírására használta, valamint kísérletet tett e függvények fizikai értelmezésére és ennek alapján meteorológiai mezők tipizálása objektív módszerének kidolgozására. Obuhov (1960) javaslatot tett a természetes ortogonális függvények azon célú hasznosítására, hogy segítségükkel a meteorológiai elemek vertikális profiljait kevés számú paraméterrel írják le. Yudin (1965,1966,1967,1968) több tanulmányában vizsgálta meteorológiai mezők természetes ortogonális függvényeinek sajátosságait és e függvények alkalmazását meteorológiai feladatok megoldására. Ugyanő (1967,1968) statisztikai előrejelzési modellt dolgozott ki, melyben a természetes ortogonális függvények szerinti felbontások együttthatóit prediktorokként használja. Javasolta a természetes ortogonális függvények felhasználását kevés paraméterű előrejelzési modell kidolgozásában is.

Rukhovets (1964) munkáiban utalt a természetes ortogonális függvények statisztikai állandóságára.

A felsoroltakon kívül számos kutató használt még sajátvektor-reprezentációkat egyes mezők jellemzőinek, vagy egyes meteorológiai változók anomália mezői jellemzőinek objektív leírására, illetve a cirkuláció változékonyságának tanulmányozására.

Az északi félgömb kisebb térségeit vizsgálta ily módon Walsh (1978) - poláris régiók -, Davis (1976,1978) - az É-Csendes-óceán körzete -, Kutzbach (1967) - É-Amerika területe -, Koppány és Róth (1972) - Európa -. Északi félgömbi méretűnek tekinthetők Yakovleva

et al. (1968), Craddock és Flintoff (1970), Kutzbach (1970), Mesherskaya et al. (1970), Trenberth és Paolino (1980), Rogers (1981) vizsgálatai, melyek túlnyomórészt a 20°N - 90°N szélességek közötti területekre vonatkoznak. A déli félgömbi cirkuláció sajátosságainak elemzésében kiemelhetők Barnett (1983), Rogers (1979, 1982), valamint Rogers és Van Loon (1982) munkái. Kvázi-globális méretűnek számít Chang és Tetsuzo (1982) feldolgozása.

Kidson (1975 b.) vizsgálatait globálisnak mondhatjuk, bár ő külön-külön tanulmányozta a trópusi öv, továbbá 20°N - 90°N és a 20°S - 90°S szélességek közötti területek, vagyis nagyjából az északi és a déli félgömb sajátvektor-reprezentációit.

Mely éghajlati elemekre, milyen időtartamra és mekkora megfigyelési időegységre vonatkoznak e reprezentációk? Az említett tanulmányok általában a havi (január, április, július, október), vagy évszakos (tavasz, nyár, ősz, tél) közepes tengerszinti légnyomás, illetve közepes felszínhőmérsékleti értékek 20-100 év időtartamú mintáinak természetes ortogonális függvény-analízisét hajtják végre.

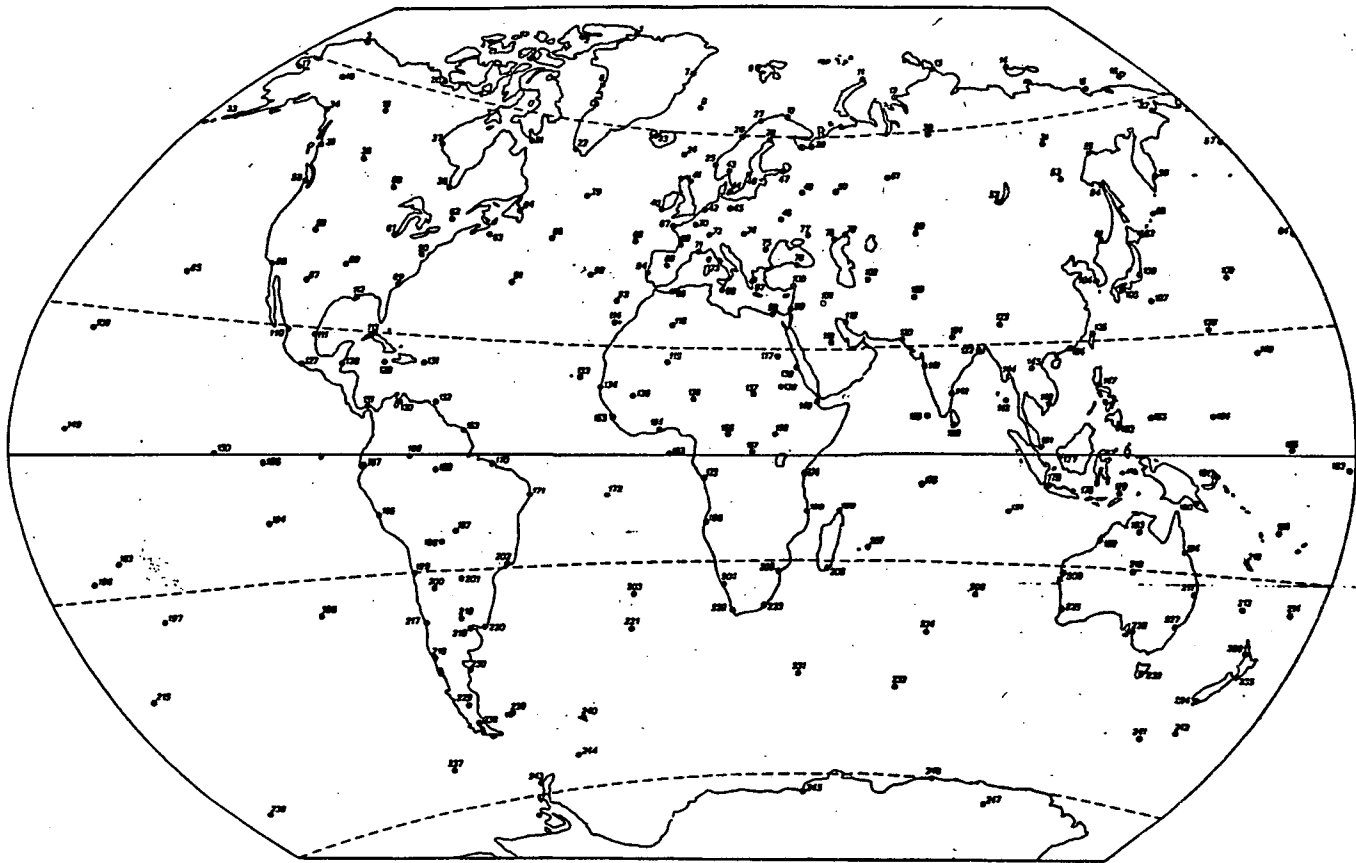
Kutzbach (1967) É-Amerika területére, Kidson (1975) pedig a trópusi övre a havi csapadékösszeg értékek sajátvektor-analízisét is bemutatja az említett paramétereké mellett.

ADATOK

A vizsgálat adatbázisát 247 állomás 1958-1980 közötti 23 év adataiból származó, tenger szintre korrigált havi közepes légnyomási értékek képezték (1. ábra).

A légnyomási adatsorokat a "World Weather Records" kötetek, valamint a "Monthly Climatic Data for the World" és a "Die Witterung in Uebersee" havi kiadványok adatai és közepes tengerszinti légnyomás térképei alapján állítottuk össze.

Az állomások viszonylag egyenletesen oszlanak el a Föld felszínén, de megjegyzendő, hogy pl. Kínából egyáltalán nincs adat, és csekély az állomássűrűség Szibériában, a Csendes-óceánon, valamint a D-i félteke mérsékelt-övi és poláris régióiban. A vizsgált állomások földrajzi szélességek szerinti eloszlását az 1. táblázat tartalmazza.



1. ábra. Állomáshálózatok

1. táblázat

A vizsgált állomások szélességenkénti eloszlása

90-80 N	2	0-10 S	17
80-70 N	14	10-20 S	13
70-60 N	17	20-30 S	19
60-50 N	24	30-40 S	14
50-40 N	27	40-50 S	7
40-30 N	24	50-60 S	7
30-20 N	18	60-70 S	5
20-10 N	22		
10- 0 N	17		

É-i félgömb: 165 D-i félgömb: 82

Föld: 247

MÓDSZER

A korszerű statisztikai előrejelzési módszerek nem csupán egyes állomások adataival, hanem a szinoptikus helyzetet nagy területen jellemző paraméterekkel dolgoznak. Mivel az ilyen módon meg-növekedett adattömeg nehezen kezelhető, szükségessé vált a predik-torokként alkalmazott paraméterek optimális számának meghatározá-sa. A célra alkalmas módszer - amely egyben gazdaságosabb adatke-zelést is lehetővé tesz - a meteorológiai mezők összetevőkre bon-tása (természetes ortogonális sörbe fejtése). A felbontási eljá-rás során olyan összetevőket keresünk, melyeknek egyúttal fizikai jelentést is tulajdoníthatunk, azaz amelyeket a meteorológiai me-zők egymásra következése definiál. Ezek az ún. természetes össze-tevők.

A módszer lényege a következő. Legyen adva valamely $F(t, x)$ skalármennyiség, amely a térnek és időnek függvénye. Válasszuk X_1, X_2, \dots, X_n diszkrét pontokat $F(t, x)$ térbeli eloszlásának jel-lemzésére, továbbá legyenek t_1, t_2, \dots, t_m diszkrét időpontok, ame-lyekre $F(t, x)$ értékei adottak. Ekkor $F(t, x)$ mátrix alakban így írható fel:

$$(1) \quad \begin{array}{cccc} F_{1,1} & F_{1,2} & \cdots & F_{1,n} \\ F_{2,1} & F_{1,2} & \cdots & F_{2,n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ F_{m,1} & F_{m,2} & & F_{m,n} \end{array}$$

Keressünk olyan $X_h(x)$ csak tértől, valamint $T_h(t)$ csak időtől függő mennyiségeket, amelyekre fennáll:

$$(2) \quad F(t,x) = \sum_h X_h(x) \cdot T_h(t)$$

Az $X_h(x)$ függvényeket az $F(t,x)$ mezők sokasága határozza meg, ezért az $X_h(x)$ mennyiségeket az $F(t,x)$ mezők saját függvényeinek (sajátvektorainak) nevezhetjük. Előírjuk, hogy a (2) felbontásban szereplő $X_h(x)$ és $T_h(t)$ függvények szorzatösszege a lehető legkisebb hibával közelítse meg az eredeti $F(t,x)$ mezőket, továbbá hogy az $X_h(x)$ és $T_h(t)$ függvények ortogonálisak legyenek, azaz teljesüljön:

$$(3) \quad \begin{array}{l} \sum_j X_{hj} \cdot X_{gj} = 0 \\ \sum_i T_{hi} \cdot T_{ti} = 0, \text{ ahol } h=g. \end{array}$$

A felbontás részletes matematikai leírását most mellőzve, csupán röviden vázoljuk a további lépéseket. A (1)-ben megadott $F_{i,j}$ mátrixból $A_{j,k}$ kovariancia mátrix szerkeszthető, amely $n \times n$ elemből áll. Utóbbit determinánsként megoldva n számú gyököt kapunk. Legyenek ezek nagyság szerinti sorrendben $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_n$. A λ_j gyököket az $A_{j,k}$ mátrix sajátértékeinek nevezzük. Minden egyes λ_j sajátértékhez egy-egy sajátvektor (X_j) tartozik, a sajátvektorok pedig n számú elemből állnak. így pl. a λ_1 első sajátértékhez tartozó első sajátvektor elemei rendre $X_{11}, X_{12}, \dots, X_{1n}$, melyek az 1, 2, ..., n pontokhoz tartoznak. A sajátvektorok így térképen ábrázolhatók, és a vizsgált mező valamely térbeli sajátosságát jellemzik.

$$(4) \text{ Az } L_i = \frac{\lambda_i}{\sum_{j=1}^n \lambda_j} \quad (\text{ahol } i=1, 2, \dots, n)$$

hányados kifejezi, hogy az i -edik sajátvektor szórásnégyzete az eredeti $F(t,x)$ mezők szórásnégyzetének hányadrészét teszi ki.

$$(5) \text{ Az } L_k = \frac{\sum_{j=1}^k \lambda_j}{\sum_{j=1}^n \lambda_j} \quad k \leq n$$

hányados pedig megadja, hogy az első n db (legnagyobb szórásnégyzetű) sajátvektor szórásnégyzetének összege az eredeti $F(t, x)$ mezők szórásnégyzetének hányadrészét teszi ki.

A T együtthatók meghatározása a következő módon történik. Ha a vizsgálat havi középértékek mezőire vonatkozik, akkor az i -edik együttható a havi F mezővektor és az i -edik sajátvektor skalárszorzata, azaz

$$(6) \quad T_i = F \cdot X_i$$

A mező visszaállítását pedig a következő formula adja meg:

$$(7) \quad F_m = \sum_{k=1}^m T_k \cdot X_k$$

A dolgozatban a vizsgálat alapját a január, április, július és október havi tengerszinti légnyomás anomália értékek 247×247 -es kovariancia mátrixa képezi globálisan, míg az É-i félgömb esetében az értékek 165×165 -ös kovariancia mátrixa.

Az anomáliák használata - a normált anomáliák helyett - biztosítja, hogy a sajátvektor rendszerek a variancia valós térbeli eloszlását tükrözik. Ennek az az előnye, hogy a rendszerek hasonlóknak tekinthetők a közepes anomália térképekhez, melyekből következtetni lehet az anomalikus közepes nyomásgradiensekre és szelekre. Hátránya viszont, hogy a legfontosabb sajátvektorok jobban írják le a kapcsolatokat a maximális variancia területein. A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy a közepes és magas szélességek sajátosságai hangsúlyozottabban tükröződnek e tanulmányban, mivel a változékonyság ezen térségekben a legnagyobb. E probléma normált adatok használatával elkerülhető, viszont akkor a sajátvektor rendszerek a normált anomália térképekhez lennének hasonlóak, ami egyben nehezebb interpretálhatóságot is jelent.

EREDMÉNYEK

A 2.a. és b. táblázatban az első tíz sajátvektor által megma-

2.a. és b. táblázat

Az első tíz sajátvektor által megmagyarázott variancia
és kumulatív variancia

a.) Föld (%)

saját- vektor	január		április		július		október	
	var.	kum. var.	var.	kum. var.	var.	kum. var.	var.	kum. var.
1.	25,2	25,2	20,6	20,6	18,4	18,4	21,2	21,2
2.	14,7	39,9	12,3	32,9	12,9	31,3	12,4	33,6
3.	14,1	54,0	11,0	43,9	10,6	41,9	11,6	45,2
4.	8,2	62,2	8,1	52,0	7,4	49,3	9,3	61,9
5.	6,7	68,9	5,9	57,9	6,3	55,6	7,4	61,9
6.	6,1	75,0	5,5	63,4	5,6	61,2	5,8	67,7
7.	4,8	79,8	4,7	68,1	4,6	65,8	4,5	72,2
8.	3,9	83,7	4,5	72,6	4,5	70,3	3,6	75,8
9.	2,3	86,0	3,6	76,2	4,0	74,3	3,1	78,9
10.	2,1	88,1	3,4	79,6	3,1	77,4	2,9	81,8

b.) É-i félgömb (%)

1.	28,0	28,0	24,7	24,7	22,2	22,2	26,8	26,8
2.	15,7	43,7	13,9	38,6	15,5	37,7	14,4	41,2
3.	15,3	59,0	10,9	49,5	9,9	47,6	12,1	53,3
4.	8,2	67,2	8,8	58,3	6,9	54,5	11,0	64,3
5.	6,6	73,8	6,6	54,9	5,9	60,4	6,0	70,3
6.	6,1	79,9	5,5	70,4	5,0	65,4	4,8	75,1
7.	4,4	84,3	4,6	75,0	4,1	69,5	4,0	79,1
8.	3,3	87,6	4,2	79,2	3,9	73,4	3,2	82,3
9.	2,2	89,8	3,7	82,9	3,2	76,6	2,7	85,0
10.	1,8	91,6	2,5	85,4	2,9	79,5	2,5	87,5

gyarázott varianciának és kumulatív varianciának a teljes variancia százalékában kifejezett értékei találhatók.

A megmagyarázott variancia nagyszámú sajátvektor között oszlik meg, így jelezve az anomália térképek sokféleségét a különböző években. Mégis, csupán az első néhány sajátvektor magyarázza meg egy adott anomália térkép varianciájának legnagyobb hányadát, mégpedig oly módon, hogy az első sajátvektor a teljes varianciának a legnagyobb hányadát magyarázza, és minden egyes azt követő sajátvektor a variancia következő legnagyobb hányadát teszi ki.

Az első tíz sajátvektor által megmagyarázott varianciák és kumulatív varianciák globálisan januárban a legnagyobbak, júliusban pedig a legkisebbek, csakúgy, mint a É-i félgömbön. Utóbbin, a földgömbihez képest minden egyes vizsgált hónapban nagyobbak a varianciák és a kumulatív varianciák.

Az É-i félgömbi adatok alapján adódó első tíz sajátvektor által megmagyarázott varianciákat összevetve más szerzők adataival, megállapíthatjuk, hogy e tanulmány első három januári, illetve júliusi sajátvektora által megmagyarázott varianciák a teljes varianciának jóval nagyobb hányadát teszik ki, továbbá az első tíz sajátvektor által megmagyarázott kumulatív variancia - ugyancsak januárban és júliusban - jóval nagyobb, mint Kutzbach (1970) megfelelő adatai, ill. Yakovleva et al. (1968) téli hónapokra kapott eredményei. Szélesebb körű összehasonlítás az É-i félgömbön nem tehető a többi hasonló feldolgozással, az adatok különböző szempontú kiválasztása miatt.

Mielőtt a sajátvektor rendszereket leírnánk, teszünk néhány megjegyzést.

Már hangsúlyoztuk, hogy a sajátvektor rendszerek a havi közepes anomália térképeknek csupán komponensei. Egy sajátvektor csak esetlegesen magyarázza meg az adott térkép varianciájának több, mint 50 %-át. Még ez esetben is valószínű, hogy a nagyskálájú cirkuláció egy adott hónapon belül nem homogén, és a kapott térkép két vagy több cirkulációs rendszer átlaga. Másrészt, a közepes térképek nagy skálájú sajátosságai részben átmeneti, kisebb skálájú jelenségekből származnak, melyek teljesen hiányoznak a közepes térképekről. Így ezek a rendszerek nem félgömbi "időjárási típusok".

Minden egyes sajátvektor-rendszer valójában két rendszert reprezentál, mivel a hozzákapcsolódó együtttható meghatározza el-

téréseinek előjelét.

Célunk a felbontás során az É-i félgömbi, ill. globális földolgozásban kapott sajátvektorok és a hozzá tartozó együtthatók egyezésének, ill. eltérésének vizsgálata. Az eredeti mezőhöz való hasonlóság ugyanis akkor áll fenn, ha a felbontáskor kapott ugyanazon sorszámú sajátvektorok és a hozzájuk tartozó időegyütthatók között külön-külön szignifikáns egyidejű korreláció mutatkozik. Ezáltal lehetőség nyílik a havi közepes tengerszinti légnyomás anomália mezők hosszútávú előrejelzésére.

Térbeli sajátvektor rendszerek

A következőkben, térképi földolgozásra támaszkodva, összehasonlítjuk a január, április, július, október havi sajátvektorrendszerek első három sajátvektorának legszignifikánsabb sajátosságait a Földön és az É-i félgömbön, kiemelve az egyezéseket.

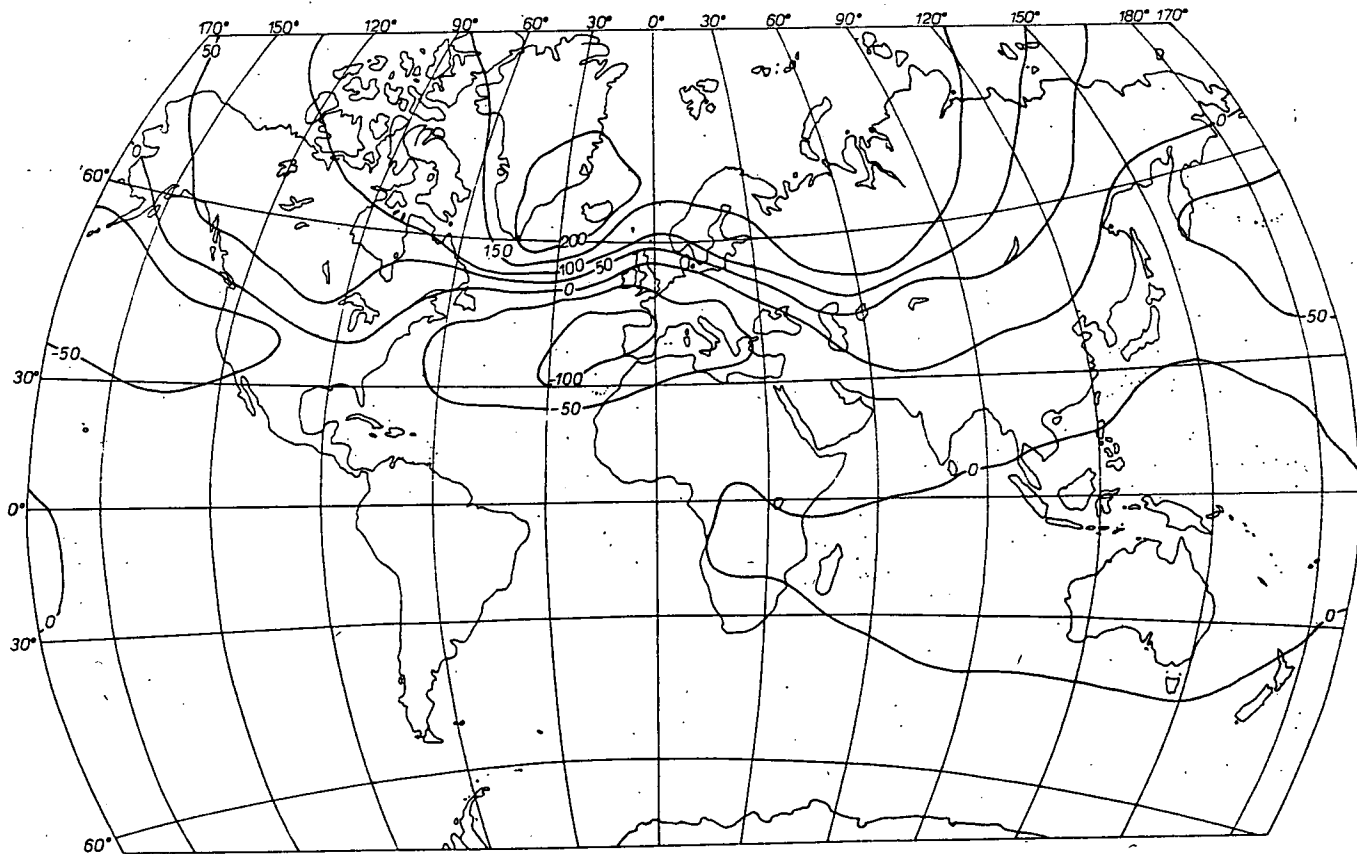
Az alább közölt ábrákon az egyes értékek helyett azok ezerszeresei szerepelnek. Az egyes sajátvektorokhoz - melyek dimenzió nélküli mennyiségek - nem rendelhetünk egyértelműen meteorológiai fogalmakat. Így a sajátvektorok geometriai szerkezetének bemutatásakor csupán centrumokról lesz szó. A vizsgált térképek közül csupán azokat közöljük, melyeken fennáll a jó egyezés.

A januári ábrákat összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a szükséges egyezés mindhárom sajátvektor esetében fennáll (2.a.b.c.d.e.f. ábrák). Rövid elemzésük során kiemeljük a legfontosabb centrumokat.

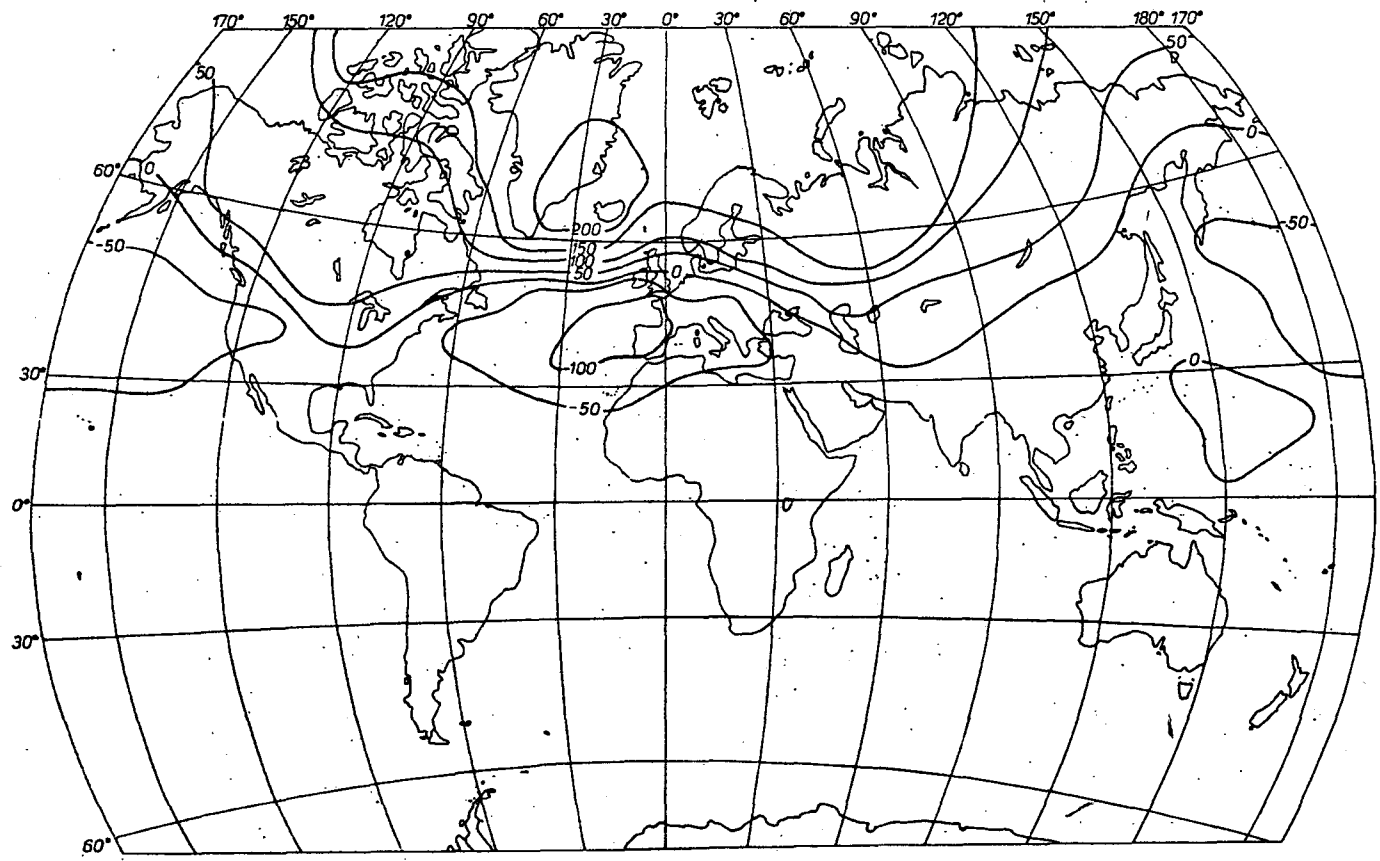
Az első sajátvektor esetében igen erőteljes két centrum figyelhető meg az izlandi alacsony nyomású térség körzetében, ill. a Pireneusi-félszigettől Ny-ra.

A második sajátvektor által mutatott képen, az É-i félgömbön két erőteljes centrum figyelhető meg Skandinávia, ill. az Aleuti-szigetek fölött. Ezeknél gyengébb az, amely az arktikus térségben uralkodik. A D-i félgömbön egy hosszan elnyúló, Új-Zélandtól D-re lévő központosan rendeződő, s egy a Graham-földtől ÉK-re lévő kisebb centrum látható.

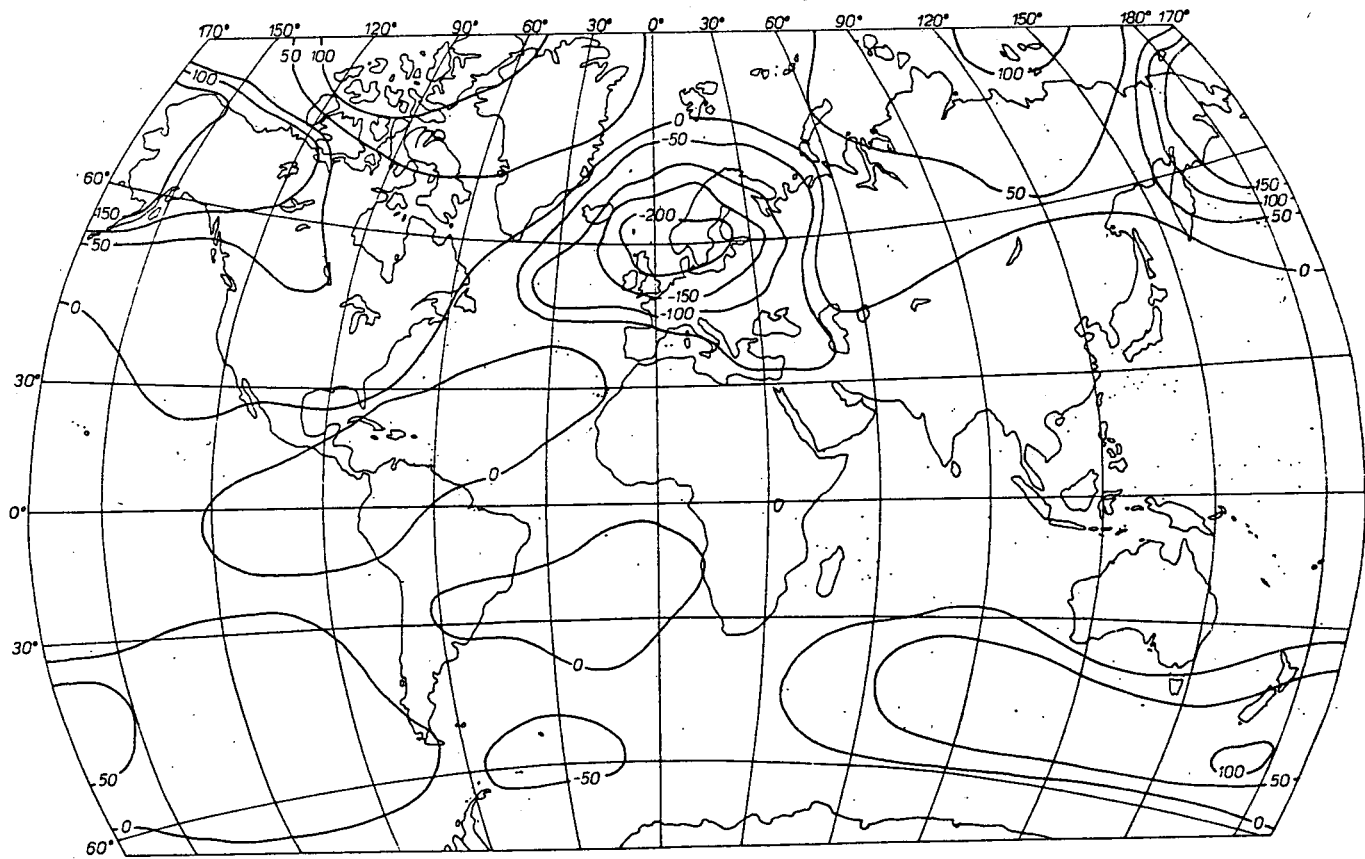
A harmadik sajátvektor esetében, É-i félgömbi feldolgozás szerint, három erőteljes centrum figyelhető meg, melyek központjai Izland, a K-Európai-síkság, valamint az Aleuti-szigetek fő-



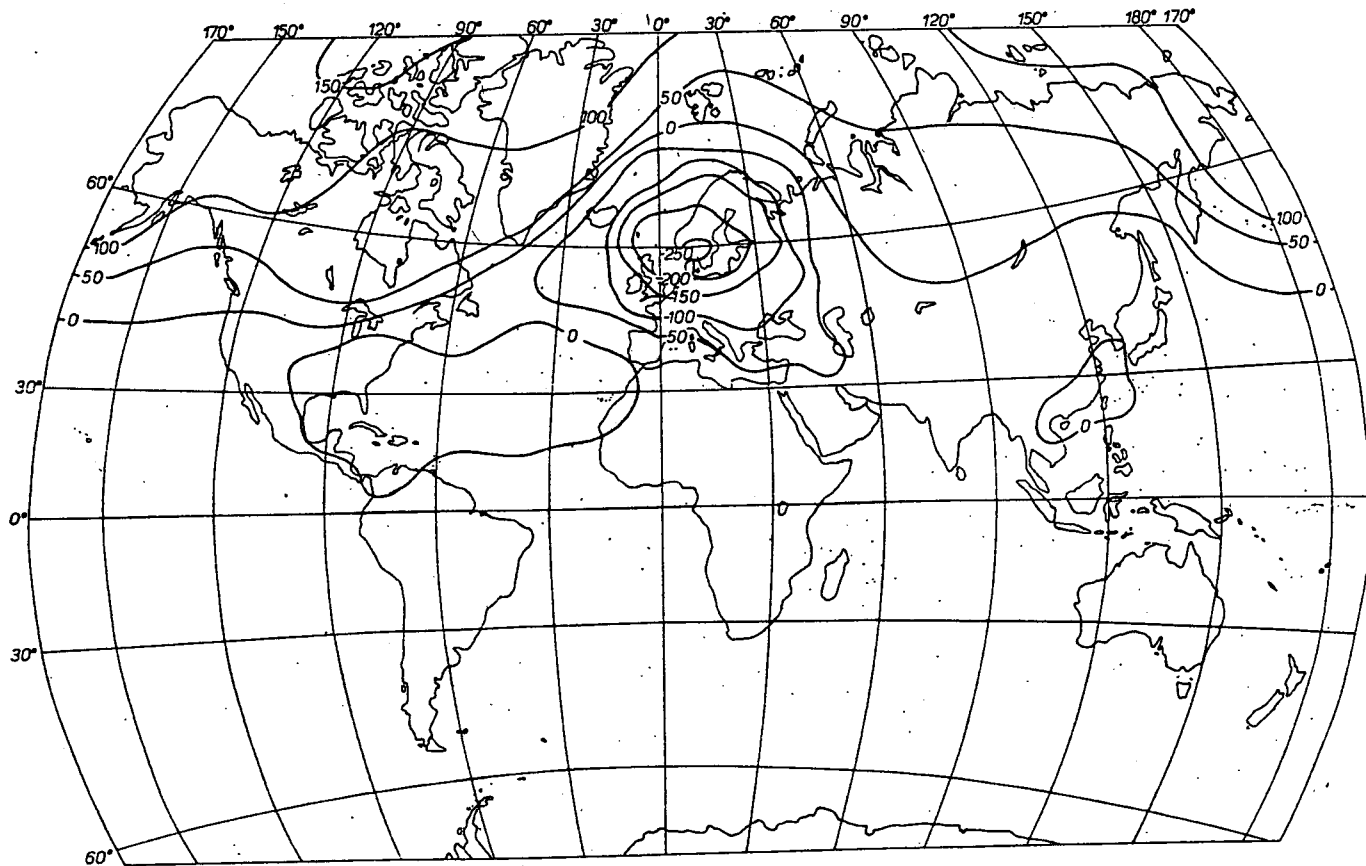
2.a.ábra. A tengerszinti légnyomási mező 1. sajátvektora, január, 10^{-3}



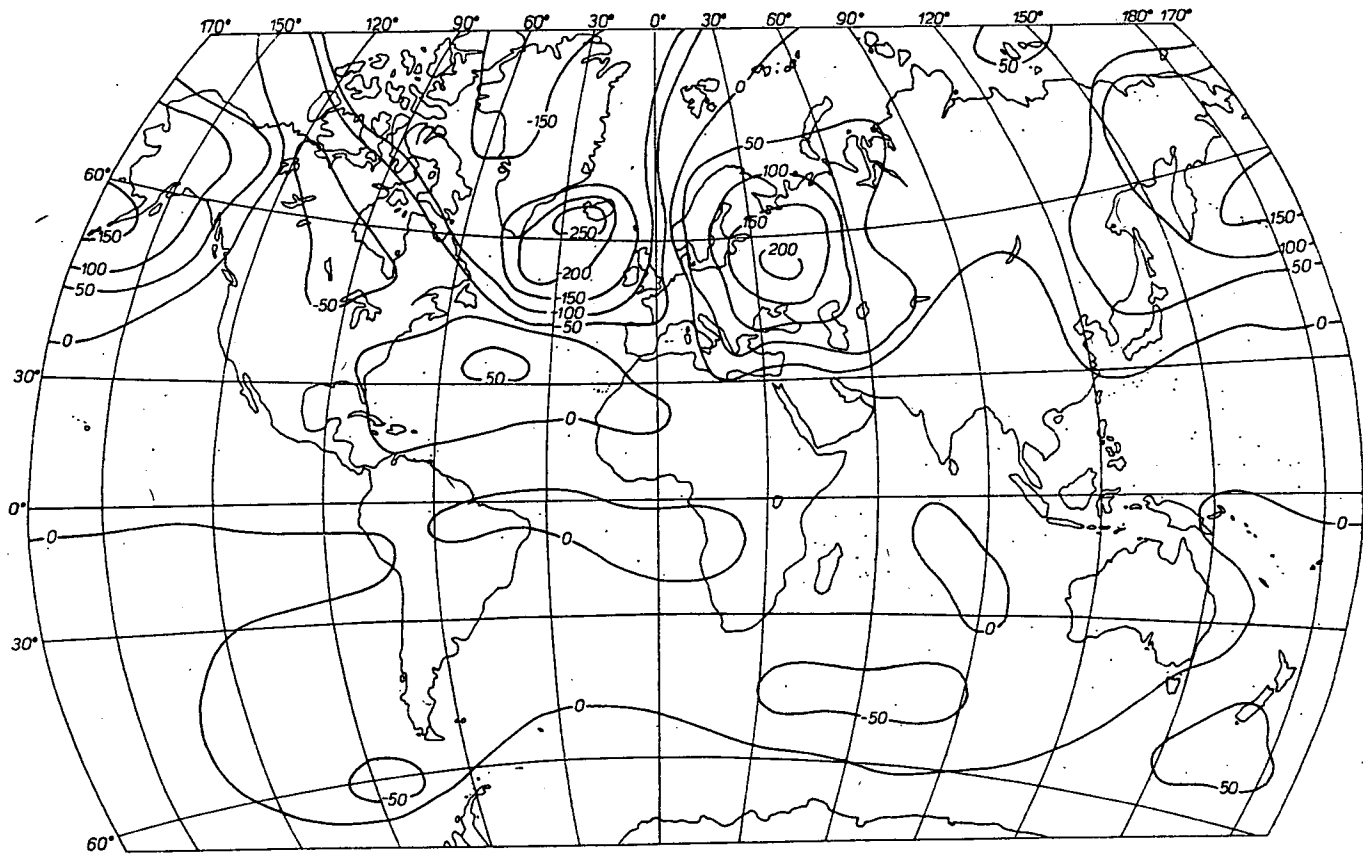
2. b. ábra. A tengerszinti légnyomási mező 1. sajátvektora, északi félgömb, január, 10⁻³



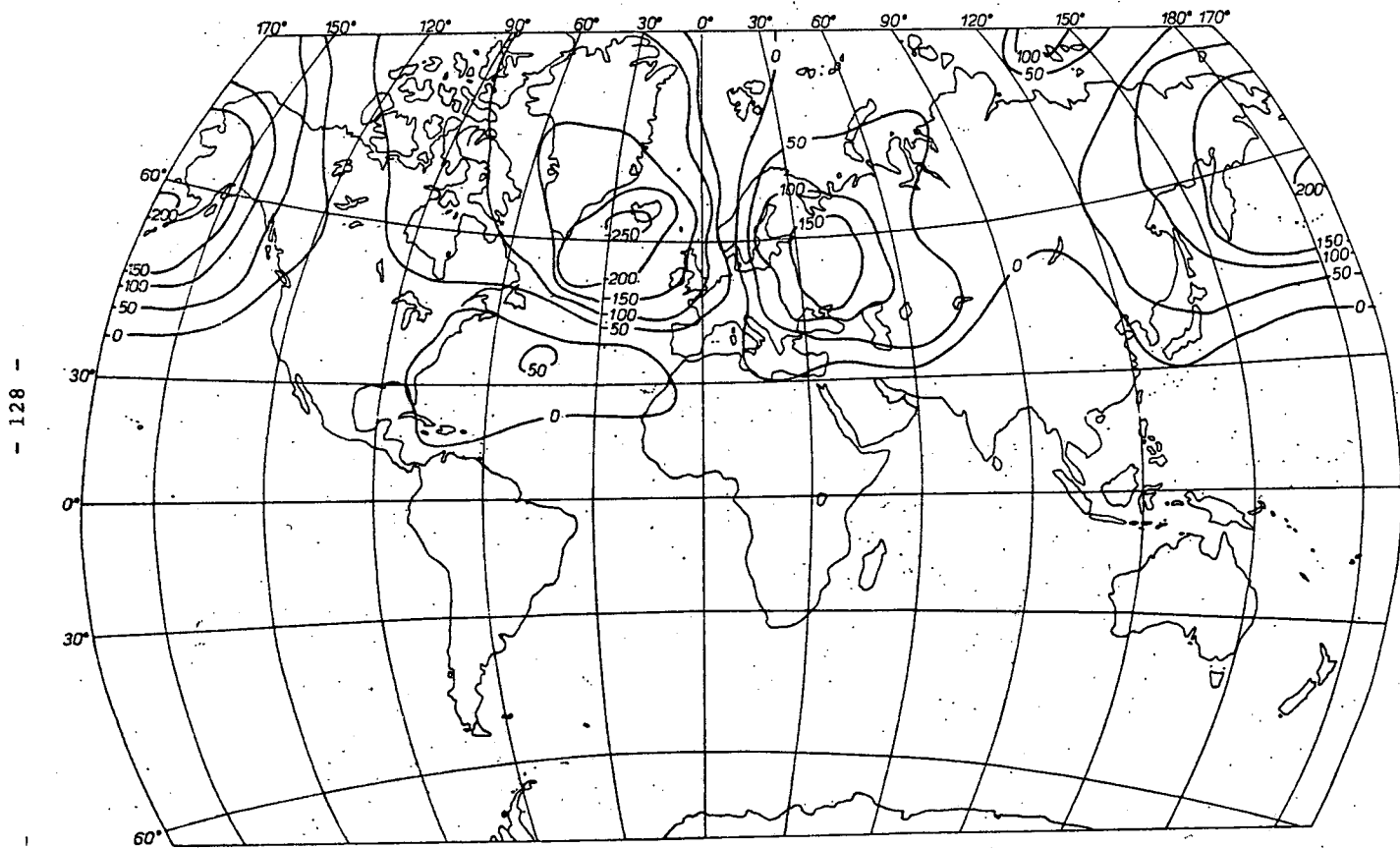
2. c. ábra. A tengerszinti légnyomási mező 2. sajátvektora, január, 10^{-3}



2. d. ábra. A tengerszinti légnyomási mező 2. sajátvektora, északi félgömb, január 10-3



2. e. ábra. A tengerszinti légnyomási mező 3. sajátvektora, január, 10^{-3}



2. f. ábra. A tengerszinti légnyomási mező 3. sajátvektora, északi félgömb, január, 10^{-3}

lött található. A D-i félgömbön néhány kisebb centrum található.

Az áprilisi helyzet annyiban más, hogy a harmadik sajátvektor nem mutat megfelelő egyezést. Így csupán az első kettőt jellemezhetjük (3.a.b.c.d. ábra).

Az első sajátvektor esetében, az É-i félgömbön, egy igen markáns centrum figyelhető meg, mely az arktikus térségben uralkodik. Kis területű centrumok láthatók a Csendes-óceán É-i medencéjében, s a Közép-Atlantikumban. A D-i félgömbön a Csendes-óceán D-i medencéjén uralkodó centrum említhető.

A második sajátvektor által mutatott képen, az É-i félgömbön, két erőteljes centrum figyelhető meg egy É-i tengeri, ill. egy alaszakai központtal. Egy kisebb intenzitású, de nagy területű centrum húzódik az Arktikumban. A D-i félgömbön a Csendes-óceán D-i medencéjében, Új-Zélandtól D-re fekvő központtal rendelkező centrum a legjellemzőbb.

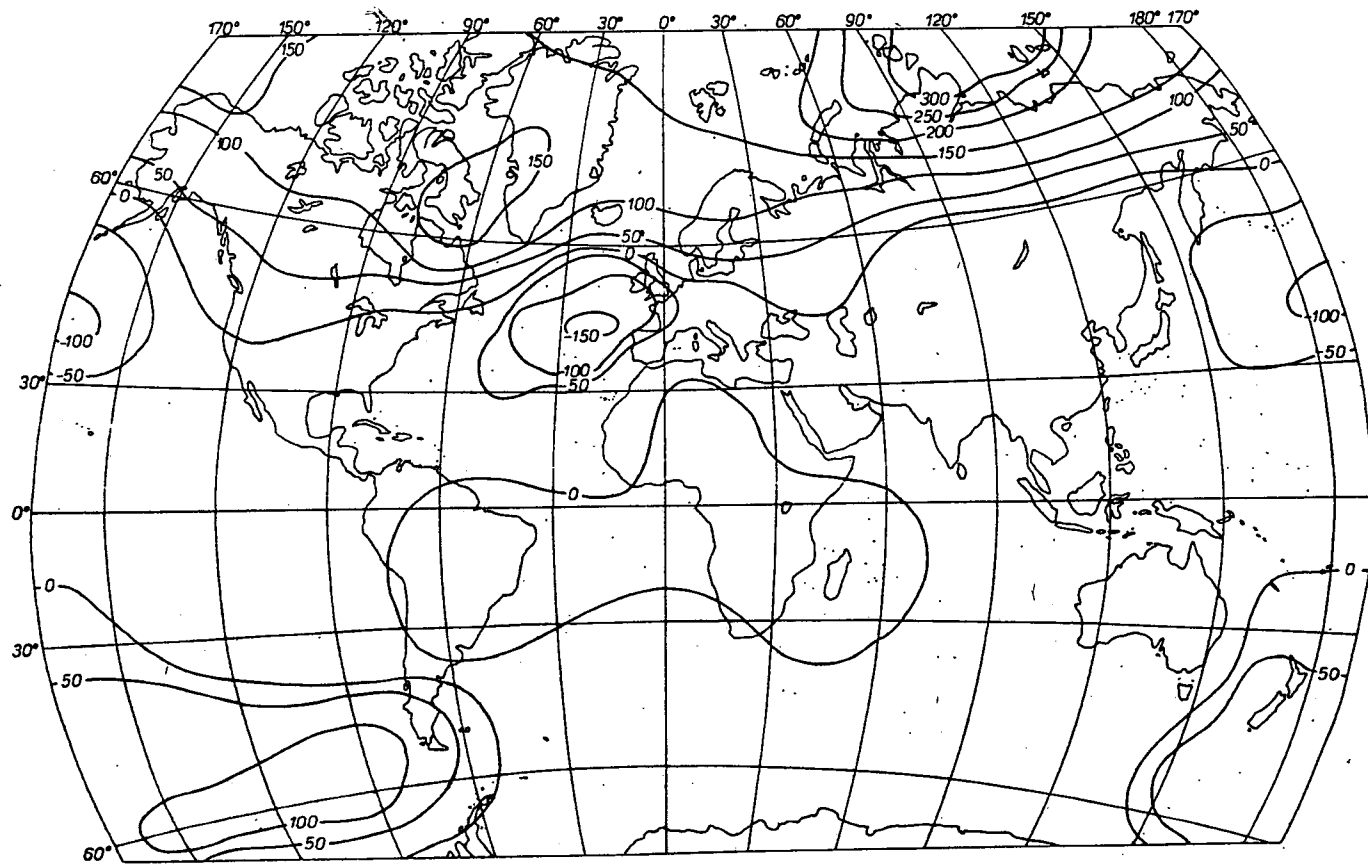
A júliusi sajátvektorok esetében csupán a másodiknál figyelhetünk meg egyezést. Erről is meg kell jegyezni viszont, hogy csupán a területi egyezés áll fenn, az intenzitásban erőteljes eltérés van (4.a.b. ábra). Az É-i félgömbön két markáns centrum figyelhető meg Európa, ill. az Arktisz fölött. A D-i félgömbön, az egész D-i részt magába foglalva, egy igen erőteljes centrum húzódik.

Az októberi első három sajátvektor esetében csupán az elsőnél figyelhető meg a keresett jó egyezés (5.a.b. ábra).

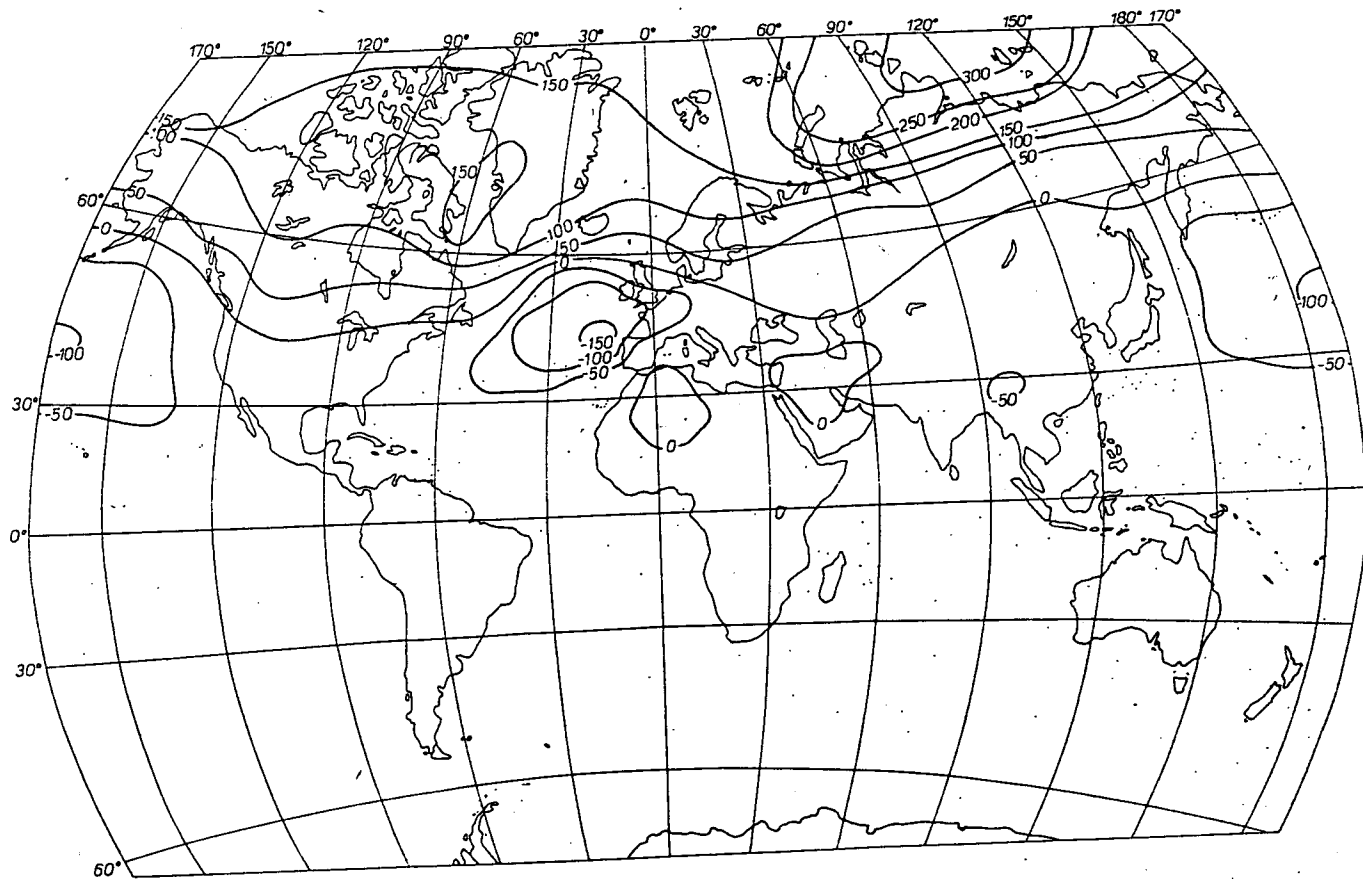
Az É-félgömbön két markáns centrum látható Ny-európai, ill. É-skandináv központtal. A D-i félgömbön csupán kisebb centrumok lelhetők fel.

Cirkulációs változások

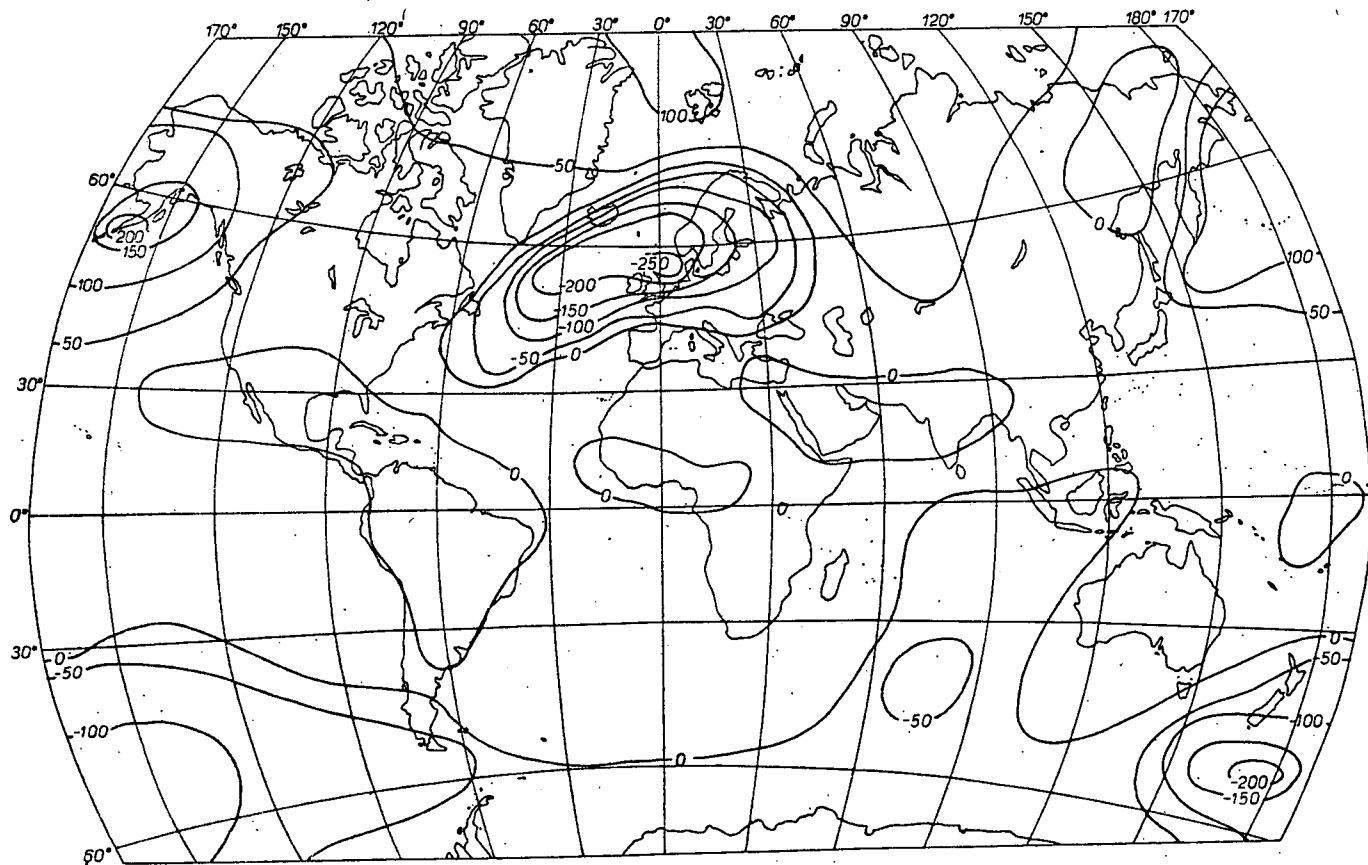
A 6., 7. ábrák bemutatják a januári, áprilisi, júliusi és októberi első három sajátvektorhoz tartozó a_1 , a_2 , a_3 együtthetők (időegyütthetők) idősorait, melyeket párhuzamosan elemzünk, a Földön és az északi félgömbön. Az idősorok különböző jellemzői tartalmazhatnak fizikai folyamatokkal kapcsolatos információkat. Pl.: a januári első sajátvektorhoz tartozó időegyütthetők néhány év időtartamú, azonos előjelű eltéréseket mutatnak mind a Földön, mind az északi félgömbön, s így az első sajátvektorral összefüggésben az energiatermelődés lassan változó anomá-



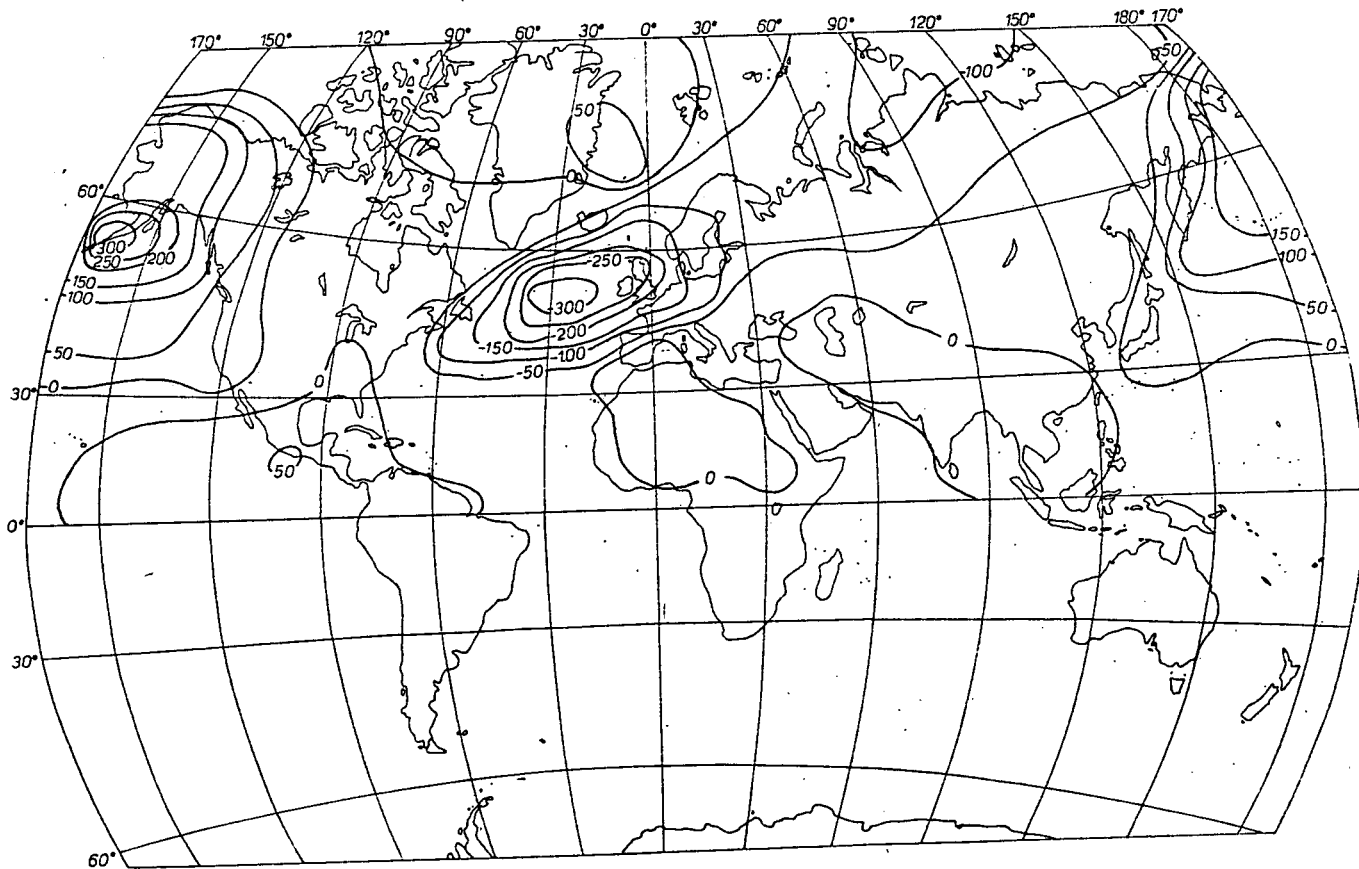
3. a. ábra. A tengerszinti légnyomási mező 1. sajátvektora, április 10^{-3}



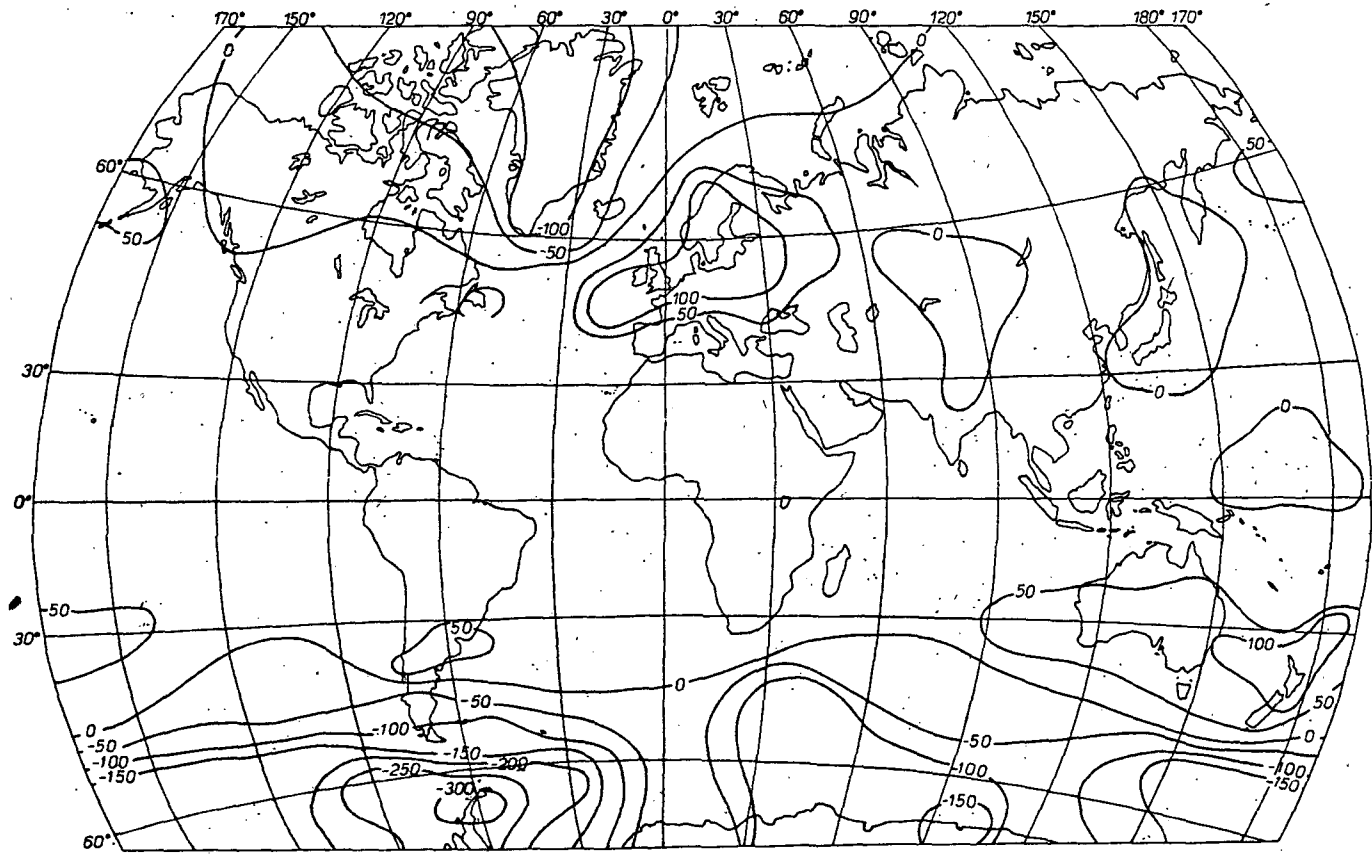
3. b. ábra. A tengerszinti légnyomási mező 1. sajátvektora, északi félgömb, április, 10^{-3}



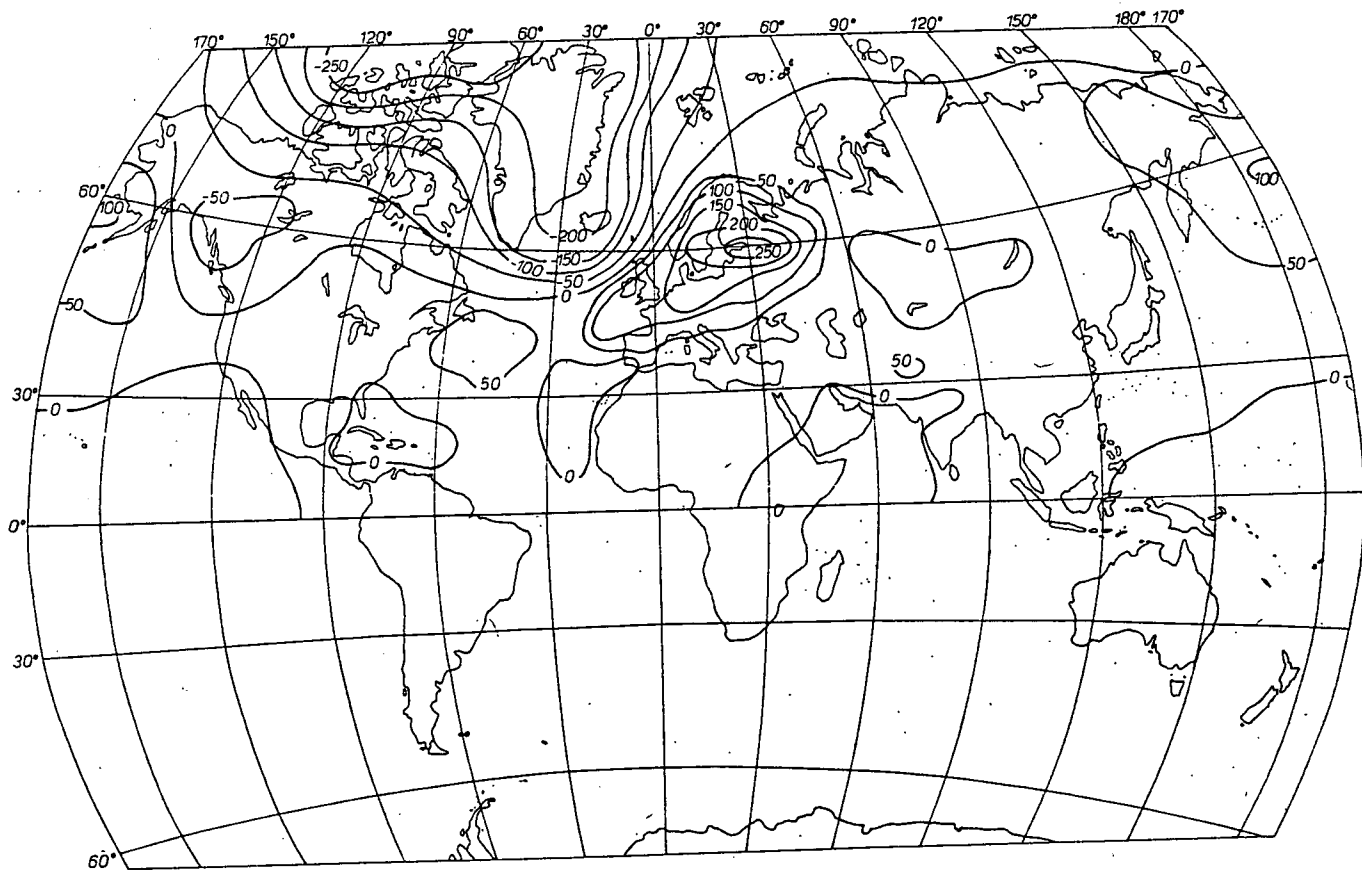
3. c. ábra. A tengerszinti légnyomási mező 2. sajátvektora, április, 10^{-3}



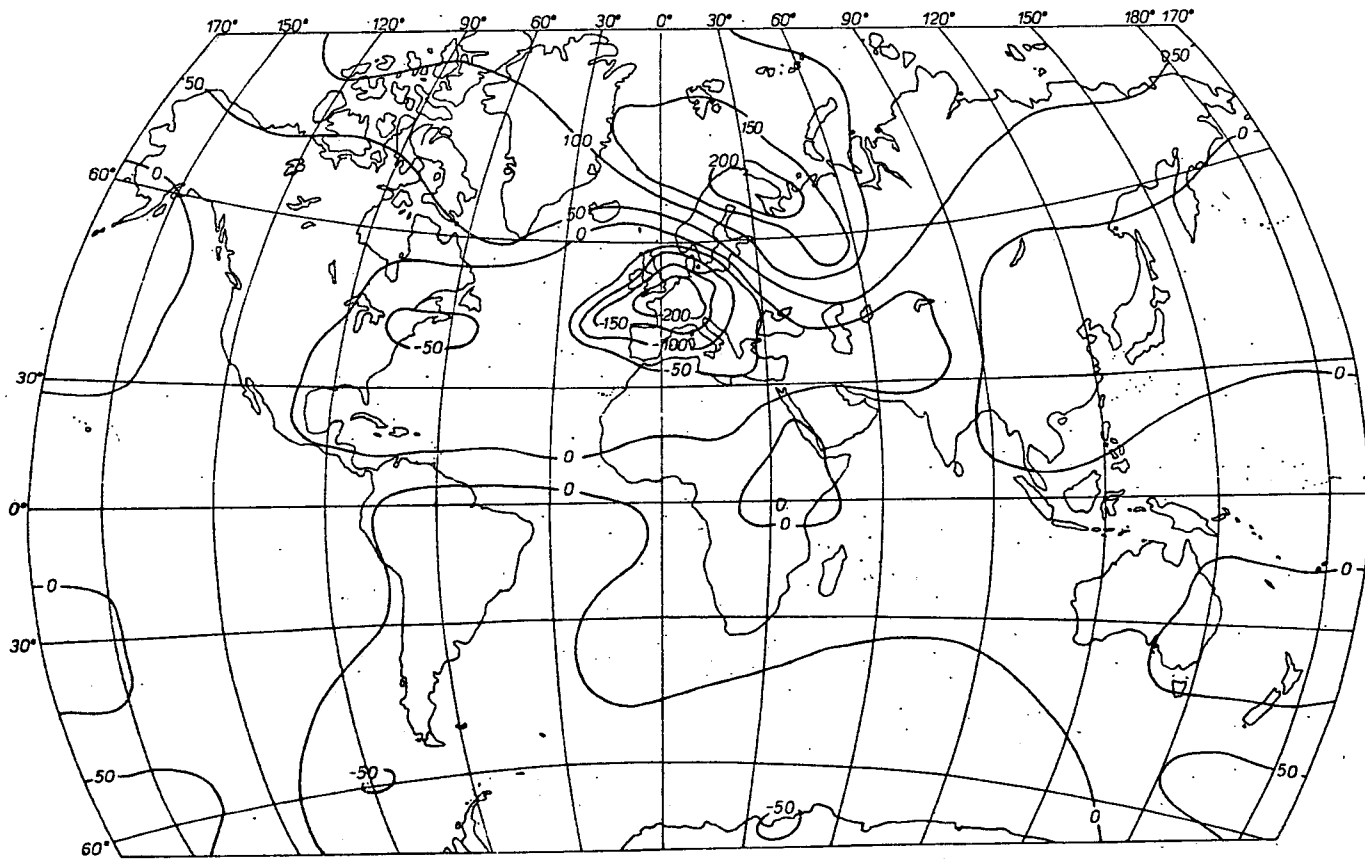
3. d. ábra. A tengerszinti légnyomási mező 2. sajátvektora, északi félgömb, április, 10^{-3}



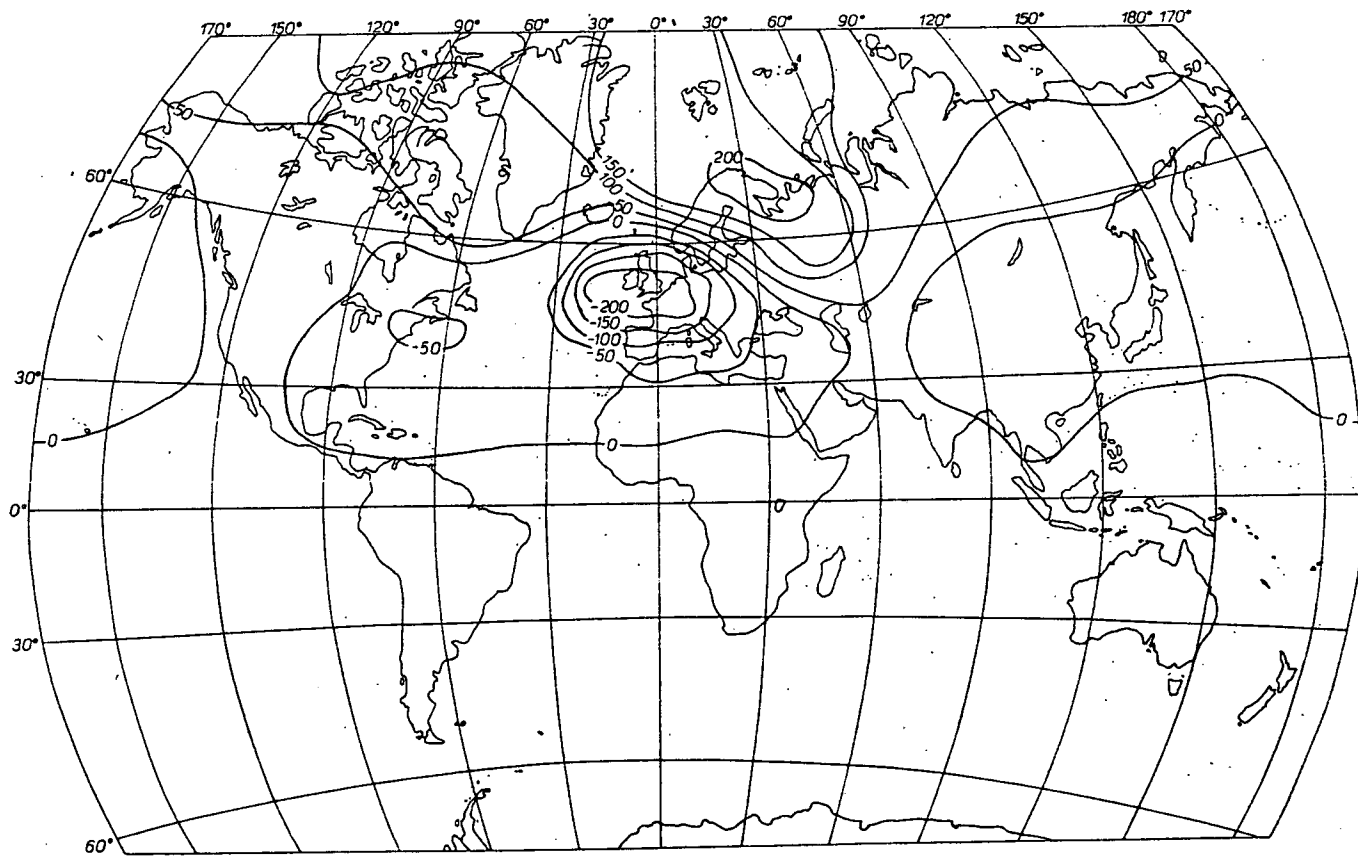
4. a. ábra. A tengerszinti légnyomási mező 2. sajátvektora, július, 10^{-3}



4. b. ábra. A tengerszinti légnyomási mező 2. sajátvektora, északi félgömb,
július, 10^{-3}



5. a. ábra. A tengerszinti légnyomási mező 1. sajátvektora, 10^{-3}



5. b. ábra. A tengerszinti légnyomási mező 1. sajátvektora, északi félgömb, október, 10^{-3}

likus növekedését, vagy csökkenését jelzik.

Az összes idősor mindkét vizsgált térszínre 2-3 év körüli ingadozásokat mutat. Ezek sohasem maradnak fönna a vizsgálat teljes időtartamára, hanem csupán néhány éves intervallumban mutatnak ki (Brier, 1968; Kutzbach, 1970).

Kísérletet tettünk arra, hogy - az említett hónapok sajátvektor-együtthatóinak idősorait tanulmányozva - azonosítsuk azokat az időszakokat, amelyekben a cirkulációs rendszerek legnagyobb változásai léptek föl. Az együtthatók idősorai részleteinek nagy változékonysága - s ennél fogva a tényleges anomália térképek változékonysága - eleve lehetetlenné tesz bármiféle pontos leírást. Mégis kijelölhető három jellegzetes cirkulációs periódus: az 1960-as évek második kétharmada, az 1970-es évek első fele, az 1970-es évek második fele. Utóbbi nem lezárt periódus, csupán a vizsgálat korlátozott időtartama által behatárolt. Az említett három periódus nem homogén, hanem bennük a változások nagyságrendi és időtartambeli különbözőségeket mutatnak. A könnyebb tárgyalás érdekében a három periódusra időbeli sorrendjük szerint utalunk, azaz 1., 2. és 3. periódusként.

A globális és a hemiszférikus léptékű elemzéseket összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy az említett hónapok első sajátvektoraihoz tartozó időegyütthatók illeszkedése a legjobb. Januárban ez az illeszkedés tökéletes. A további sorrend: október, április és július. A 2. és a 3. sajátvektorokhoz tartozó időegyütthatók gyengébben illeszkednek, a menetükben az eltérés szintén júliusban a legnagyobb.

A globális és hemiszférikus léptékű elemzés megfelelő sajátvektoraihoz tartozó időegyütthatók menetét - ahogy nagyfokú hasonlóságuk indokolja - közösen jellemezzük az említett hónapokban.

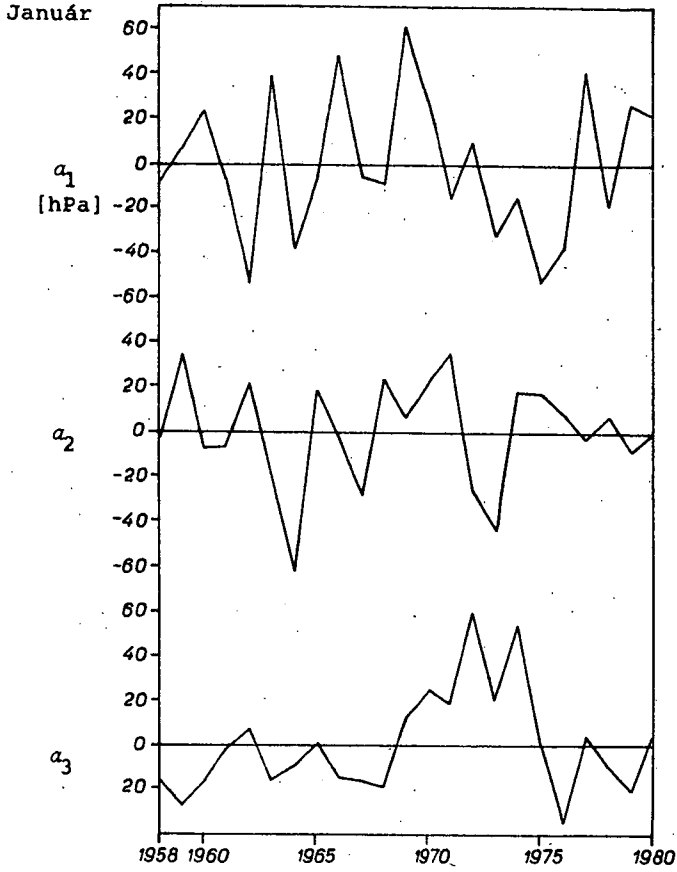
Januárban (6. a., 7. a. ábra) az első sajátvektorhoz tartozó időegyüttható váltakozó előjellel nagy ingadozásokat mutat az 1. időszak folyamán. A 2. időszakban az időegyütthatók túlnyomórészt negatív előjelűek, fokozatosan növekvő amplitúdóval. A 3. időszakban az együtthatókat általában nagy pozitív eltérések jellemzik. A második sajátvektor együtthatója az 1. és 2. időszakban váltakozva vesz föl pozitív és negatív értékeket, a 3. időszakban nem karakterisztikus. A harmadik sajátvektor együtthatója a 2. időszakban markáns, pozitív értékekkel tűnik

ki, egyébként negatív. Áprilisban (6.b., 7.b. ábra) és júliusban (6.c., 7.c. ábra) az egyes sajátvektorok együtttható-menete általában váltakozó előjelű az egyes időszakokban, csupán a júliusi második sajátvektor túlnyomórészt pozitív együttthatói tűnnek ki az 1. időszakban. Júliusban mutatkozik a legnagyobb eltérés a globális és a hemiszférikus feldolgozás megfelelő sajátvektor-együttthatóinak időbeli menetében, ami helyenként azok ellentétes tendenciáiban nyilvánul meg, s abban, hogy a globális feldolgozásban a megfelelő együtttható idősorok nagyobb amplitúdókkal rendelkeznek. Októberben (6.d., 7.d. ábra) az első sajátvektorhoz tartozó időegyütttható fokozatosan csökkenő amplitúdóval előbb pozitív, majd negatív előjelű eltéréseket mutat az 1. időszakban. A 2. időszakban a tendencia ellentétes, míg a 3. időszakot váltakozó előjelű nagyobb abszolút értékű időegyüttthatók jellemzik. A második sajátvektorhoz tartozó együtttható menet többnyire pozitív az 1. és a 3. időszakban és negatív a 2.-ban. A harmadik sajátvektor együtttható-menete csupán az északi félgömbön jellegzetes, uralkodóan negatív értékekkel az 1. és a 3. időszakban, pozitívokkal a 2. időszakban.

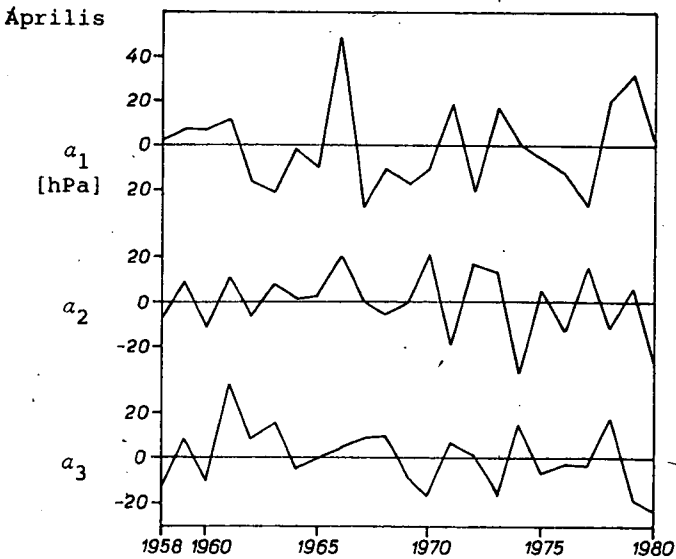
A cirkuláció vagy éghajlatváltozás időszakainak részletes leírása magába foglal néhány feltevést a tanulmányozás alatt lévő sajátosságok térbeli kiterjedéséről. A dolgozatnak nem célja, hogy a cirkuláció sajátosságainak változásain alapuló jelen eredményeket összehasonlítsa, akár lokális, vagy regionális indexeken alapuló eredményekkel. Csupán egy érintőleges párhuzamot vonunk. Az úgynevezett elemi cirkulációs mechanizmusok zonális és meridionális cirkulációja típusai csoportjainak időbeli menétét (1899-1971) (Dzerdzeevskij, 1975) összevetve az általunk vizsgált periódus (1958-1980) sajátvektor együttthatóinak menetével, megállapítható, hogy az 1. időszak (az 1960-as évek második kétharmada) nagyjából a meridionális cirkuláció típusok kulminálásának időszakával esik egybe.

ÖSSZEGZÉS

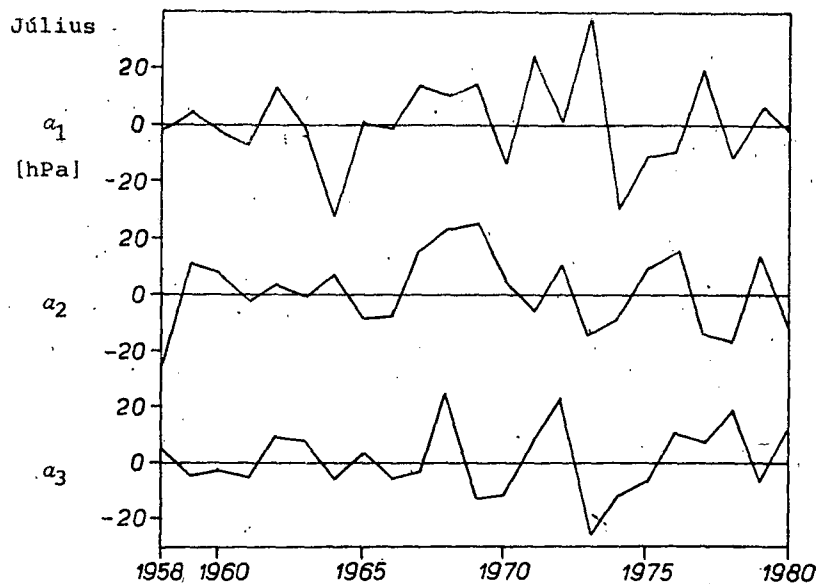
Az első néhány sajátvektor az évről-évre a legnagyobb változékonyságot mutató földrajzi térségeket jelzi és bizonyos térbeli kapcsolódásokat feltételez. A sajátvektorok együttthatói



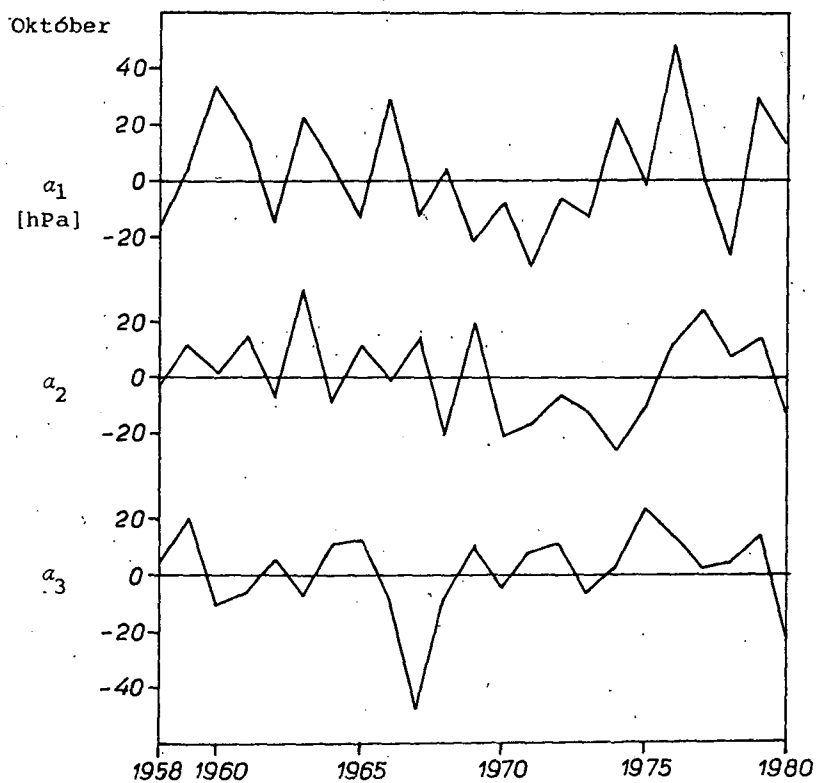
6. a. ábra



6. b. ábra . A januári és áprilisi első három sajátvektorhoz tartozó időgyűtthetők (a_1, a_2, a_3), Föld

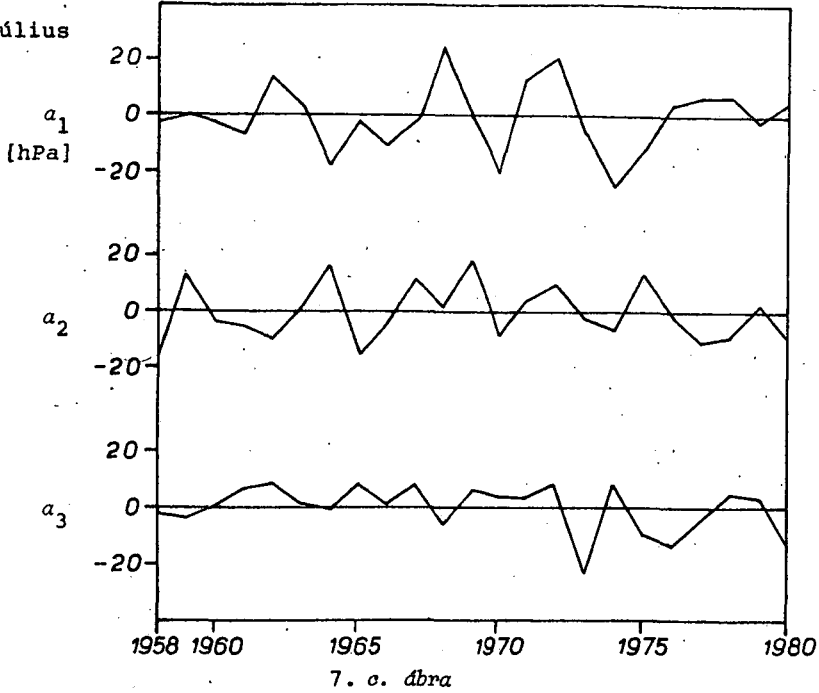


6.c. ábra



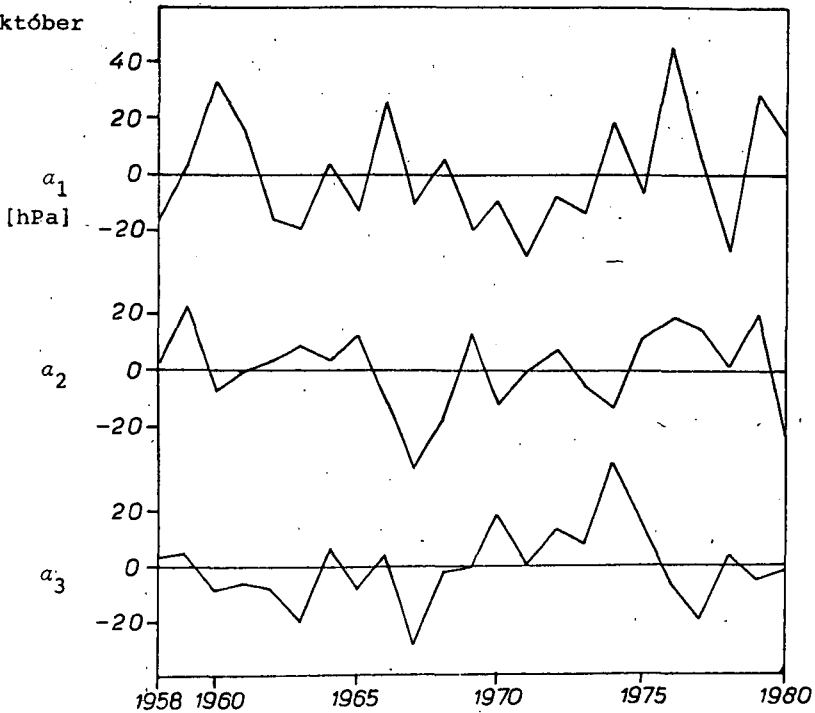
6.d. ábra. . A júliusi és októberi első három sajátvektorhoz tartozó időgyütthetők) (a_1, a_2, a_3), Föld

Július

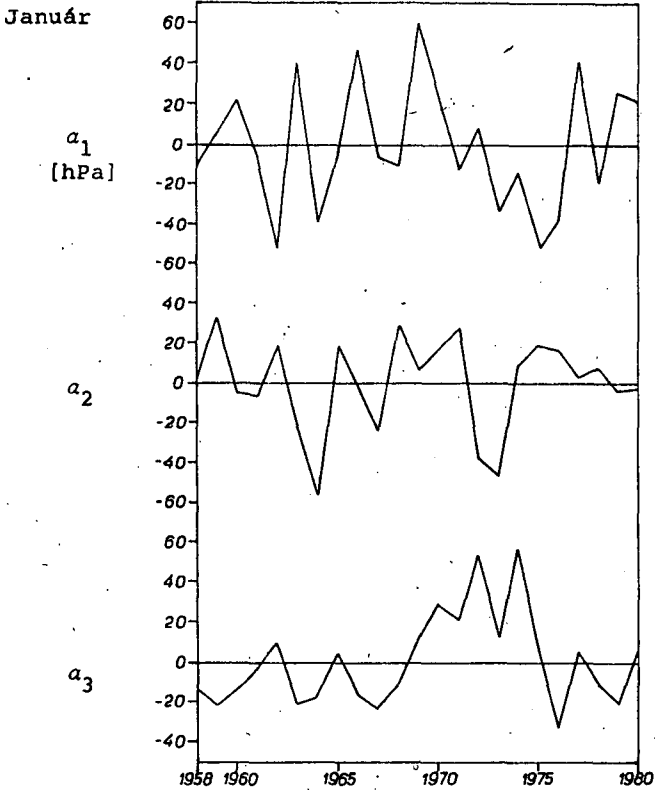


7. a. ábra

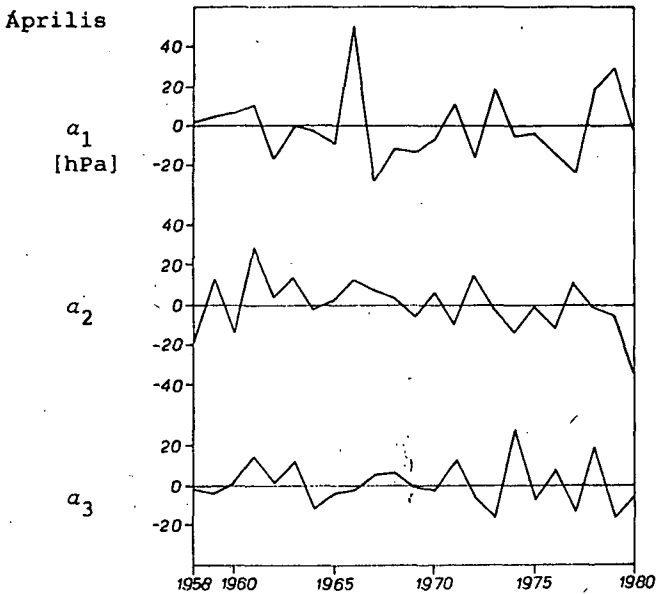
Október



7. d. ábra . A júliusi és októberi első három sajátvektorhoz tartozó időgyűjtthetők (a_1, a_2, a_3), északi félgömb



7. a. ábra



7. b. ábra . A januári és április első három sajátvektorhoz tartozó időgyűtthetők (a_1, a_2, a_3), északi félgömb

idősorának vizsgálata lehetővé teszi a cirkuláció változásainak részletes leírását. A rövid vizsgált időszakban három cirkulációs periódust különítettünk el, melyek meglehetősen rövid időtartamúak. A hemiszférikus és globális vizsgálat alapján a megfelelő júliusi sajátvektorok között, valamint azok együtthatóinak menetében van a legnagyobb különbség az északi félgömbön. Mivel csupán egy változót (légnyomás) elemeztünk, e vizsgálat kevésbé segít hozzá a cirkuláció változékonyságának fizikai értelmezéséhez. Ahhoz különösen fontos izolálni az adott földrajzi térségeket és időszakokat, melyek aztán alkalmasabb módszerekkel tanulmányozhatók.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Н. И. Яковлева, И. Е. Чувашина, Г. Д. Кудашкин, Уточнение естественных ортогональных функций поля давления (геопотенциала) над северным полушарием, Ленинград, Главная Геофизическая Обсерватория, Труды No. 201, 60-71, 1968.
- [2] Н. А. Багров, Аналитическое представление последовательности метеорологических полей посредством естественных ортогональных составляющих, Труды, вып. 74, 1959.
- [3] T. Chang, T. Yasunari, Fluctuations of global surface pressure patterns during the last 100 years and relation to the Asian monsoon, Pt. 1. Northern summer (July), *Meteorological Society of Japan, Journal*, Tokyo, 60(5); 1132-1142, 1982.
- [4] J. M. Craddock, S. Flintoff, Eigenvector representations of Northern Hemisphere fields, *Royal Meteorological Society, Quarterly Journal*, 96 (407), 124-129, 1970.
- [5] R. E. Davis, Predictability of sea surface temperature and sea level pressure over the North Pacific Ocean, *Journal of Phys. Oceanogr.*, 6., 249-266, 1976.
- [6] R. E. Davis, Predictability of sea level pressure anomalies over the North Pacific Ocean, *Journal of Phys. Oceanogr.*, 8., 233-246, 1978.
- [7] E. Dinies, Monatliche und jährliche Breitenkreismittel des Luftdrucks auf der Nordhalbkugel für die Jahre 1899 bis 1967, *Berichte des Deutschen Wetterdienstes*, Nr. 109. Band 15. 1968.

- [8] A. A. Fukuoka, A study of 10-day forecast, *Geophys. Mag.*, No. 3., 1951.
- [9] D. L. Gilman, *Empirical Orthogonal Functions Applied to Thirty-Day Forecasting*, Scientific Report. No. 1., Contract No. AF 19 (604) - 1283, Department of Meteorology, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 1957.
- [10] J. W. Kidson, Eigenvector analysis of monthly mean surface data, *Monthly Weather Review*, Boston, MA., 103 (3), 177-186., 1975.
- [11] J. W. Kidson, Tropical eigenvector analysis and the Southern Oscillation, *Monthly Weather Review*, Boston, MA., 103 (3), 187-196., 1975.
- [12] Gy. Koppány, R. Roth, Nyomás- és hőmérséklet mezők felbontása természetes ortogonális összetevőkre, *Időjárás*, 76 (3), 133-145., 1972.
- [13] J. E. Kutzbach, Empirical Eigenvectors of Sea-level pressure, Surface Temperature and Precipitation Complexes Over North America, *Journal of Applied Meteorology*, Vol. 6. No 5., 791-802., 1967.
- [14] J. E. Kutzbach, Large-scale features of monthly mean Northern Hemisphere anomaly maps of sea-level pressure, *Monthly Weather Review*, 98., 708-716., 1970.
- [15] E. N. Lorenz, *Empirical Orthogonal functions and statistical weather prediction*, Sci. Rep. No. 1. Statistical Forecasting Project. Contr. No. AF 19 (604) - 1566. Mass. Inst. Techn., 1956.
- [16] E. N. Lorenz, *Prospects for statistical weather forecasting*, Fin. Rep. Statistical Forecasting Project. Mass. Inst. Techn., 1959.
- [17] Makra László, Large Scale Weather Situations in Hungary and the Periodical Components of their Time Array, *Acta Clim. Univ. Szegediensis*, Tom. XVI-XVII., Fasc. 1-4., 19-43., 1980.
- [18] А. В. Мещерская, Л. В. Руховец, М. И. Юдин, Н. И. Яковлева, Естественные составляющие метеорологических полей, Ленинград, 1970.
- [19] А. М. Обухов, О статистических ортогональных разложениях эмпирических функций, Изв. А. Н. СССР, сер. геофиз., No. 3., 1960.

- [20] J. C. Rogers, Spatial variability of seasonal sea level pressure and 500 mb height anomalies, *Monthly Weather Review*, 109 (10), 2093-2106., 1981.
- [21] J. C. Rogers, The North Pacific Oscillation during winter, *NCAR/CT-56, INSTAAR/OP-31.*, 1979.
- [22] J. C. Rogers, H. van Loon, Spatial variability of sea-level pressure and 500 mb height anomalies over the Southern Hemisphere, *Monthly Weather Review*, 110 (10), 1375-1392., 1982.
- [23] Л. В. Руховец, Об оптимальном представлении вертикальных распределений некоторых метеорологических элементов, Изв. А. Н. СССР, сер. геофиз., No. 4., 1963.
- [24] Л. В. Руховец, О статистических оптимальных представлениях вертикальных распределений метеозаэментов, Труды 660, вып. 165, 1964а.
- [25] K. E. Trenberth, D. A. Paolino, Northern Hemisphere sea level pressure data set: trends, errors and discontinuities, *Monthly Weather Review*, 108 (7), 855-872., 1980.
- [26] K. E. Trenberth, D. A. Paolino, Characteristic patterns of variability of sea level pressure in the Northern Hemisphere, *Monthly Weather Review*, 109 (6), 1169-1189., 1981.
- [27] Н. И. Юдин, Об изучении факторов, обуславливающих нестационарности общей циркуляции атмосферы, Междунар. симп. по динамике крупномасштабных процессов в атмосфере, Наука, Москва, 1965.
- [28] М. И. Юдин, Использование спутниковых данных в численном прогнозе, Междунар. семинар по интерпретации и использованию данных метеорологических спутников, Тидрометеоздат, Москва, 1966.
- [29] М. И. Юдин, Физико-статистические методы прогнозов погоды и возможности их внедрения, *Метеорология и гидрология*, No. 11., 1968.
- [30] М. И. Юдин, Физико-статистические методы долгосрочных прогнозов погоды, Тидрометеоздат, Ленинград, 1968.
- [31] J. E. Walsh, Temporal and spatial scales of the Arctic circulation, *Monthly Weather Review*, 106., 1532-1544., 1978.

- [32] R. M. White, D. S. Cooley, R. C. Derby, F. A. Seaver, The development of efficient linear statistical operators for the prediction of sea level pressure, *Journal of Appl. Meteor.* 15., 426-434., 1958.
- [33] G. W. Brier, Long-Range Predictions of the Zonal Westerlies and Some Problems in data Analysis, *Review of Geophysics* ., Vol. 6., No. 4., 820-828., 1968.
- [34] Б. Л. Дзёрдзе́евский, Общая циркуляция атмосферы и климат, Наука, Москва, 1978.

ADATTÁRAK

- World Weather Records* 1951-1960. Vol. 1-6. Washington, DC, 1965.
1961-1970. Vol. 1-6. Asheville, 1979.
- Monthly Climatic Data for the World* 1961-1980. National Climatic Center, Asheville, NC. USA
- Die Witterung in Uebersee* 1958-1980. Deutscher Wetterdienst, Seewetteramt, Hamburg

Susányi Tamás

matematika-földrajz szakos tanár
Gyomaendrőd, Dobó u. 13., 5500



B121497





F.k.: Dr. Burger Kálmán rektorhelyettes

Készült a JATE Sokszorosító Üzemében
Engedélyszám: 285/87 Méret: B/5.
Példányszám: 150 F.v.: Lengyel Gábor