

STUDIA  
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

PHYSICA

1985

CLUJ-NAPOCA

**REDACTOR-ŞEF: Prof. A. NEGUCIOIU**

**REDACTORI-ŞEFI ADJUNCȚI: prof. A. PÁL, conf. N. EDROIU, conf. L. GHERGARI**

**COMITETUL DE REDACȚIE FIZICĂ: prof. Z. GÁBOS, prof. V. MERCEA, membru corespondent al Academiei, prof. AL. NICULA, prof. I. POP, (redactor-responsabil), conf. M. VASIU, lect. O. COZAR (secretar de redacție)**

# STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

## PHYSICA

Redacția · 3400 CLUJ-NAPOCA str M Kogălniceanu, 1 • Telefon 1 61 01

### SUMAR — CONTENTS — SOMMAIRE

C. BĂLEANU, Instabilitatea de descompunere a unui cîmp hibrid în unde Langmuir și unde polarizate circular într-o plasma magnetizată • Decay instability of a hybrid field into Langmuir and circulary polarized waves in a magnetized plasma . . . . .	3
M. CRISTEA, The propagation of ion acoustic waves in an argon-helium plasma with warm ions (III) The kinetic theory • Propagarea undelor iono-acustice într-o plasmă Ar-He cu ioni calzi (III) Teoria cinetică . . . . .	8
V. CRISTEA, V. BABEŞ, E. ALBERT, Effets Nernst-Ettinghausen dans le Rutile ( $TiO_2$ ) • Efecte Nernst-Ettinghausen în rutil ( $TiO_2$ ) . . . . .	13
I. KOSZTIN, M. CRIŞAN, Upper critical field for a p-wave superconductor • Cîmpul critic superior pentru un superconductor cu unde p . . . . .	15
I. POP, GALIGER E., NEDA A., M. VANCEA, Magnetic behaviour and specific heat of diluted Mg-Gd alloys • Comportarea magnetică și căldura specifică a aliajelor diluate de Mg-Gd . . . . .	24
O. POP, L. STĂNESCU, L. POP, Magnetic properties of some $\alpha(Fe_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3)$ ternary compounds • Proprietățile magnetice ale unor compuși ternari $\alpha(Fe_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3)$ . . . . .	30
J. KARÁCSONY, S. COLDEA, Whistler waves excitation by a warm relativistic electron beam • Excitarea undelor whistler de către un fascicul relativist cald de electroni . . . . .	34
M. VASIU, L'Instabilité magnétohydrodynamique d'un fluide visqueux-élastique, ionisé, en présence d'un effet de conductibilité thermique L'équation de dispersion • Instabilitatea magnetohidrodinamică a unui fluid visco-elastic ionizat, în prezență unui efect de conductibilitate termică. Ecuația de dispersie . . . . .	40
C. COSMA, I. MASTAN, V. CACOVEANU, Radon and Thoron exhalation measurement from ground using $\gamma$ -ray spectroscopy • Măsurarea fluxului de Radon și Thoron din pămînt folosind o metodă $\gamma$ -spectroscopică . . . . .	43
O. POP, L. STĂNESCU, I. COSMA, A. GIURGIU, M. VANCEA, Comportarea electrică și magnetică a feritelor granate mixte $Er_3Fe_{6-x}Sn_xO_{12}$ • Electric and magnetic behaviour of garnet ferrites $Er_3Fe_{6-x}Sn_xO_{12}$ . . . . .	45

O COZAR, I. ARDELEAN, L. BALATICI, RES a ionilor Cu <sup>2+</sup> și V <sup>4+</sup> în sticle fosfo-sodice • ESR of Cu <sup>2+</sup> and V <sup>4+</sup> ions in sodium-phosphate glasses . . . . .	51
V IUȘAN, I. POP, Studiul proprietăților magnetice ale unor aliaje de crom-fier • Magnetic behaviour of some Cr-Fe alloys . . . . .	56
I. GH. POP, I. POP, AL. M. IMBROANE, Contribuții la calculul susceptibilității paramagnetice van Vleck la halogenuri alcaline în rețea cristalină • Contributions to the determination of the van Vleck paramagnetic susceptibilities in the crystalline alkali halides . . . . .	60
V. ZNAMIROVSCHI, M. SĂLĂGEAN, A. PANTELICĂ, I. MÎRZA, C. GHEVREA, Determinări de puritate a mineralelor prin metoda activării cu neutroni (I). Cuarțul • Purity determination of minerals by neutron activation method (I) Quartz . . . . .	65
E. TRIF, AL. NICULA, Spectrele RPE izotrope ale ionilor 3d <sup>5</sup> în compuși dezordonatați • The isotropic EPR spectra of 3d <sup>5</sup> ions in disordered compounds . . . . .	70
 Recenziile — Books — Livres parus . . . . .	80
E. Lohrmann, Hachenergiephysik (F. KOCH) Vibrational Spectroscopy of Phase Transitions (T. ILIESCU) . . . . .	80

INSTABILITATEA DE DESCOMPUNERE A UNUI CÎMP HIBRID ÎN  
UNDE LANGMUIR ȘI UNDE POLARIZATE CIRCULAR ÎNTR-O PLASMA  
MAGNETIZATĂ

C. BĂLEANU

Există un interes considerabil pentru studiul acțiunilor parametrice ale cîmpurilor externe asupra plasmei [4], [5] datorită aplicațiilor în încălzirea plasmei cu ajutorul laserilor, în radiotehnică și astrofizică.

În lucrarea [6] au fost considerate procesele de descompunere a unui cîmp electric omogen polarizat circular la dreapta, la stînga și hibrid într-o undă a plasmei și o altă undă polarizată, toate cu vectori de undă paraleli cu cîmpul magnetic extern. Au fost folosite ecuațiile cinetice în care se consideră termeni de ciocnire de relaxare. Pe de altă parte, în [7] este reluată aceeași problemă pentru o plasmă electrono-ionică, folosind ecuațiile plasmei reci. Analiza este făcută folosindu-se metoda mai multor scări de timp [1], [2].

În [3] este extinsă analiza din lucrarea [7] considerîndu-se și efectele ciocnirilor, temperaturii și variației spațiale a cîmpului extern.

În lucrarea de față ne-am propus să studiem instabilitatea de descompunere a unei unde hibride folosind metoda [3]. Se presupune o plasmă infinită și omogenă care se găsește într-un cîmp magnetic uniform, static  $\vec{B}_0 = B_0 \hat{e}_z$ , unde  $\hat{e}_z$  este vectorul unitate al axei  $OZ$ . Plasmei îi mai este aplicat un cîmp electromagnetic de înaltă frecvență. Cîmpurile electric și magnetic ale undei pompă (aplicate) sint date de

$$\vec{E}_p = Re\{\hat{e}_3 E_0 \cdot \exp[i(\vec{K}_0 \vec{r} - \omega_0 t)]\} \quad (1a)$$

unde

$$\vec{K}_0 = \hat{e}_2 K_{0y} + \hat{e}_3 \cdot K_{0x} \quad (1b)$$

și

$$\vec{B}_p = \frac{c K_{0y}}{\omega_0} E_0 \cos(\omega_0 t - K_{0y} y - K_{0x} z) \hat{e}_1 \quad (1c)$$

unde  $\hat{e}_2$  și  $\hat{e}_3$  sunt vectorii unitate ai axelor  $OY$ , respectiv  $OZ$ .

După cum s-a arătat, frecvența  $\omega_0$  și numărul de undă  $K_0$  satisfac următoarea relație de dispersie [6], [7].

$$\omega_0^2 - c^2 K_0^2 - \frac{\omega_p^2 (\omega_0^2 - \omega_p^2)}{\omega_0^2 - \omega_p^2 - \Omega^2} = 0 \quad (2)$$

unde  $c$  este viteza luminii în vid și  $\omega_p$  e frecvența electronică a plasmei

$$\omega_p^2 = 4\pi N e^2 / m \quad (3)$$

$\Omega$  este frecvența ciclotronică a electronilor

$$\Omega = \frac{eB_0}{mc} \quad (4)$$

Viteza electronilor, indusă de pompă, este

$$\vec{V}_p = \vec{V}_0 [\Omega \cos(\omega_0 t - K_{0y} y - K_{0z} z) \hat{e}_2 + \omega_0 \cdot \sin(\omega_0 t - K_{0y} y - K_{0z} z) \cdot \hat{e}_3] \quad (5)$$

cu

$$V_0 = -\frac{|e| E_0}{m(\omega_0^2 - \Omega^2)} \quad (6)$$

La deducerea lui (5) s-a presupus că  $|V_p| \cdot K_0 / \omega_0 \ll 1$ . Ne-am propus să studiem dacă, datorită prezenței cîmpului (1a), plasma poate deveni instabilă la perturbații de amplitudine mică. În acest scop se pornește de la ecuațiile fluid inclusiv efectele de temperatură și de ciocnire. După linierizare în jurul stării staționare dependență de timp, descrisă de (5), ecuațiile fluid se scriu ca

$$\frac{\partial n}{\partial t} + N(\nabla \vec{V}) + (\vec{V}_p \nabla) n = 0 \quad (7a)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V}_p \nabla) \vec{V} + (\vec{V} \nabla) \vec{V}_p = \frac{|e|}{m} \left[ \vec{E} + \frac{\vec{V}_p \times \vec{B}}{c} + \frac{\vec{V} \times (\vec{B}_0 + \vec{B}_p)}{c} \right] - \nu \vec{V} - \frac{\gamma \mathcal{K} T \nabla n}{m N} \quad (7b)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t} \quad (7c)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \frac{4\pi|e|}{c} N \vec{V} - \frac{4\pi(e)}{c} n \vec{V}_p \quad (7d)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi|e| n \quad (7e)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (7f)$$

În (7a-f) toate cantitățile se referă la electroni. Aceste ecuații diferă de cele din [3] prin expresiile pentru  $\vec{V}_p$  și  $\vec{B}_p$ .  $N$  și  $n$  sunt densitatea numărului de electroni la echilibru și perturbația numărului de electroni,  $\vec{V}$  este perturbația vitezei,  $T$  e temperatura absolută,  $\mathcal{K}$ -constantă lui Boltzmann și  $\gamma$  — coeficientul de căldură specifică. Se presupune că fluctuațiile presinuii și densității au loc adiabatic.

Vom presupune cîmpul electric extern  $E_0$  slab și frecvența ciocnirilor mică. Astfel în problema studiată avem un parametru mic, fapt care ne-a permis folosirea metodei mai multor scări de timp. De asemenea s-a considerat că undele se propagă paralel cu  $\vec{B}_0$ , cîmpul magnetic perturbat fiind pur transversal, iar perturbația densității pur longitudinală. Cîmpul electric perturbat poate fi scris ca o superpoziție de componente longitudinală și transversală

$$\vec{E} = \vec{E}^L + \vec{E}^T, \quad \vec{V} = \vec{V}^L + \vec{V}^T, \quad B = B^T \quad \text{și} \quad n = n^L \quad (8)$$

Datorită cîmpului magnetic extern, pentru cantitățile transversale este convenabil să se lucreze cu vectori rotatori, definiți astfel

$$B^\pm = B_y^T \pm i B_z^T, \quad E^\pm = E_y^T \pm i E_z^T \quad (9a, b)$$

$$V^\pm = V_y^T \pm i V_z^T \quad (9c)$$

Cu presupunerile de mai sus sistemul (7) poate fi scris sub forma a trei sisteme de ecuații cuplate pentru cantitățile longitudinale și polarizate la dreapta și la stînga. Acest sistem permite să se obțină ecuațiile diferențiale pentru cîmpurile electrice longitudinale și polarizate. Cîmpul pompă introduce un cuplaj între cantitățile longitudinale și transversale.

Mai departe se aplică o dezvoltare după metoda mai multor scări de timp

$$E^L(t) = E_0^L(t, \in t, \in^2 t, \dots) + \in E_1^L(t, \in t, \in^2 t, \dots) + \in^2 E_2^L(t, \in t, \dots) \quad (10)$$

$$E^\pm(t) = E_0^\pm(t, \in t, \dots) + \in E_0^\pm(t, \in t, \dots) + \in^2 E_1^\pm(t, \in t, \dots) \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} + \in \frac{\partial}{\partial(\in t)} + \dots \quad (12a)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} = \frac{\partial^2}{\partial t^2} + 2 \in \left[ \frac{\partial^2}{\partial(\in t) \partial t} \right] + \dots \quad (12b)$$

$$\frac{\partial^3}{\partial t^3} = \frac{\partial^3}{\partial t^3} + 3 \in \left[ \frac{\partial^3}{\partial t \partial t^2} \right] + \dots \quad (12c)$$

În urma egalării cu zero a coeficienților lui  $\in^0$ , se obține

$$E_0^L(t, \in t) = A_+^+(t) \exp(i\omega^L t) + A_-^L(t) \exp(-i\omega^L t) \quad (13)$$

$$E_0^+(t, \in t) = A_+^+(t) \exp(i\omega^- t) + A_-^+(t) \exp(-i\omega^+ t) \quad (14)$$

$$E_0^-(t, \in t) = A_-^-(t) \exp(i\omega^+ t) + A_+^-(t) \exp(-i\omega^- t) \quad (15)$$

unde

$$\omega^L = \omega_p^2 + 3K^2v_{th}^2, \quad \text{cu} \quad v_{th}^2 = \frac{KT}{m} \quad (16)$$

iar  $\omega^\pm$  sunt fiecare o rădăcină pozitivă a ecuațiilor

$$(\omega^-)^2 = (\omega^T)^2 + \frac{\omega_p^2 \Omega}{\omega^- - \Omega} \quad (17)$$

$$(\omega^+)^2 = (\omega^T)^2 - \frac{\omega_p^2 \Omega}{\omega^+ + \Omega} \quad (18)$$

$$\omega^T = \omega_p^2 + K^2c^2 \quad (19)$$

Pentru a putea fi satisfăcută condiția de egalitate dintre numărul de undă al cîmpului pompă și suma numerelor de undă ale cîmpurilor în care se descompune, trebuie să trecem la aproximarea dipol, punind  $K_0 = 0$ .

Examinarea ecuațiilor satisfăcute de componentelete perturbațiilor de primul ordin ale cîmpului electric arată că atunci cînd frecvențele satisfac condiția de egalitate

$$\omega_0 = \omega^- + \omega^L \quad (20)$$

apar termeni seculari. Impunînd condiția de anulare a acestora se ajunge la următoarele perechi de ecuații diferențiale cuplate, de prim ordin, pentru  $A_+^L$ ,  $A_-^L$ ,  $A_-^L$  și  $A_+^+$

$$\frac{dA_+^L}{dt} + \frac{\gamma}{2} A_+^L = i \frac{\omega_p^2 V_0 K}{8\omega^L} (\Omega + \omega_0) \frac{A_-^-}{\omega^-} \quad (21)$$

$$(3\omega^{-2} - \omega T^2 - 2\Omega\omega^-) \frac{dA_-^-}{dt} + \gamma(\omega^{-2} - K^2 c^2) A_-^- =$$

$$= -i \frac{KV_0}{2} (\Omega + \omega_0) (\omega^L - \omega_0)^2 A_+^L - i \frac{KV_0}{2} (\Omega + \omega_0) \Omega \omega^- A_+^L \quad (22)$$

$$\frac{dA_-^L}{dt} + \frac{\gamma}{2} A_-^L = i \frac{\omega_p^2 V_0 K}{8\omega^L} (\Omega - \omega_0) \frac{A_+^+}{\omega^-} \quad (23)$$

$$(3\omega^{-2} - \omega T^2 - 2\Omega\omega^-) \frac{dA_+^+}{dt} + \gamma(\omega^{-2} - K^2 c^2) A_+^+ =$$

$$= i \frac{KV_0}{2} (\Omega + \omega_0) (\omega_0 - \omega^L) (\omega_0 - \omega^L - \Omega) A_-^L \quad (24)$$

Amplitudinea  $A_-^-$  este asociată cu o undă polarizată circular la stînga, de forma  $\exp(i(KX - \omega^- t))$ , iar  $A_+^L$  este asociată cu o undă Langmuir de forma  $\exp(i(KX + \omega^L t))$ . Pe de altă parte  $A_+^+$  este asociată cu o undă polarizată circular la dreapta, de forma

$$\exp(iKX + i\omega^- t)$$

în vreme ce  $A^L$  este asociată cu o undă Langmuir de forma

$$\exp(iKX - i\omega^L t)$$

Din (21) și (22) se obțin soluțiile pentru  $A_+^L$  și  $A_-^-$ , care sunt de tipul exponential  $\exp(\gamma_{\pm} t)$ , unde  $\gamma$  este dat de o ecuație algebrică avînd structura ecuațiilor care caracterizează instabilitățile de descompunere

$$(\gamma + \omega_i^L)(\gamma + \omega_i^-) = \gamma_0^2 \quad (25)$$

unde

$$\omega_i^L = \gamma/2 \quad (26)$$

$$\omega_i^- = \frac{\gamma(\omega^{-2} - K^2 c^2)}{3\omega^{-2} - \omega^{T^2} - 2\Omega\omega^-} \quad (27)$$

și

$$\gamma_0^2 = \frac{\omega_p^2 V_0^2 K^2}{16\omega L} \cdot \frac{(\Omega + \omega_0)^3 (\Omega - \omega^-)}{3\omega^{-2} - \omega^{T^2} - 2\Omega\omega^-} \quad (28)$$

(26) și (27) reprezintă respectiv coeficienții de amortizare prin ciocniri ai undei Langmuir și ai undei polarizate circular la stînga [3]. Pe de altă parte din (25) se obține următoarea expresie pentru cîmpul prag

$$E_{0t}^2 = \frac{8m^2\omega^L v^2(\omega_0^2 - \Omega^2)^2(\omega^{-2} - K^2c^2)}{\omega_p^2 K^2 c^2 (\Omega + \omega_0)^2 (\Omega + \omega^-)} \quad (29)$$

Ecuatiile (23) și (24) dau în loc de (28) expresia

$$\gamma_0^2 = \frac{\omega_p^2 V_0^2 K^2}{16\omega L} \cdot \frac{(\omega_0 - \Omega)(\omega_0 + \Omega)(\omega_0 - \omega^L - \Omega)}{3\omega^{-2} - \omega^{T^2} - 2\Omega\omega^-} \quad (30)$$

iar pentru cîmpul prag se obține

$$E_{0t}^2 = \frac{8m^2\omega^L v^2(\omega_0^2 - \Omega^2)(\omega^{+2} - K^2c^2)}{\omega_p^2 K^2 c^2 (\omega_0^2 - \omega^L - \Omega)} \quad (31)$$

Astfel, în lucrarea prezentată s-a arătat că există două posibilități de descompunere ale cîmpului hibrid fie într-o undă Langmuir și o undă polarizată circular la stînga, cîmpul prag fiind în acest caz dat de (29), fie într-o undă Langmuir și o undă polarizată circular la dreapta, cîmpul prag fiind în acest caz dat de (31).

Ne-am limitat doar la perturbațiile care se propagă paralele cu cîmpul magnetic exterior. Pentru cazul în care se consideră că direcția de propagare este perpendiculară pe acesta, ecuațiile diferențiale care se obțin sunt de ordin superior, cu coeficienți variabili.

Mulțumesc prof. M. Drăganu pentru sprijinul acordat în timpul elaborării lucrării prezentate,

(Intrat în redacție la 11 noiembrie 1983)

#### B I B L I O G R A F I E

1. N. N. Bogoliubov, Yu. A. Mitropolski, *Asimptoticheskie metodi v teorij nelineinikh kolebanij*, Nauka, Moskwa, 1974
2. E. A. Frieman, J. Math. Phys., 4, 410 (1963)
3. K. F. Lee, J. Plasma Phys., 11, 99 (1974).
4. M. Porkolab, Physica, 82 C, 86 (1976).
5. M. Porkolab, Nucl. Fusion, 18, 367 (1978).
6. R. Prasad, Phys. Fluids, 13, 1310 (1970).
7. R. Prasad, J. Plasma Phys., 5, 291 (1971).

THE PROPAGATION OF ION ACOUSTIC WAVES IN AN ARGON-HELIUM  
PLASMA WITH WARM IONS (III).

The kinetic theory

**M. CRISTEA**

We have analysed the propagation of ion acoustic waves in an Ar-He plasma with unequal ion temperature using the fluid model [1]. As it is well known, such a treatment allows the calculation of the phase velocities of ion acoustic waves, but does not permit to derive the damping rate of these waves.

The aim of this paper is to analyse the linear propagation of ion acoustic waves in a collisionless plasma with unequal ion temperature, within the framework of the kinetic theory. In this way we can calculate both the phase velocity and the damping rate.

The dielectric constant for a longitudinal wave in a multispecies plasma is

$$\epsilon(\vec{k}, \omega) = 1 - \sum_i \frac{\omega_{pi}^2}{k^2} \int \frac{\vec{k} \partial f_i^0 / \partial v}{\vec{k} \cdot v - \omega} d^3v \quad (1)$$

where  $\omega_{pi}$  is the plasma frequency for species  $i$  and  $f_i^0$  is the unperturbed distribution function. Considering isotropic distribution function, equation (1) becomes [4]

$$\epsilon(\vec{k}, \omega) = 1 - 2\pi \sum_i \frac{\omega_{pi}^2}{k} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{vf_i^0}{\omega - kv} dv \quad (2)$$

If we take Maxwell distribution

$$f_i^0(v) = (\sqrt{\pi u_i})^{-3} \exp(-v^2/u_i^2) \quad (3)$$

where  $u_i$  is the thermal speed of species  $i$

$$u_i^2 = 2T_i/m_i \quad (4)$$

and write the dispersion relation of longitudinal wave  $\epsilon(k, \omega) = 0$  for  $\vec{k} \sim 0$ , we obtain the dispersion relation of the ion acoustic waves in a two ion species plasma

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} \frac{\theta_2}{\theta_1} Z' \left( s \sqrt{\frac{\theta_2}{\mu \theta_1}} \right) + Z'(s) + \frac{\theta_2}{1-\alpha} Z' \left( s \sqrt{\frac{\theta_2}{\mu}} \right) = 0 \quad (5)$$

where

$$Z'(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{te^{-t^2}}{\eta - t} dt \quad (6)$$

and the following notation have been used

$$\alpha = n_1/n_e, \quad \mu = m_2/m_1 > 1, \quad \mu_e = m_2/m_e \gg 1 \\ \theta_i = T_i/T_e \quad (i = 1, 2), \quad s = \omega/ku_2 \quad (7)$$

Here 1, 2 and  $e$  refer to the light ions, heavy ions and electrons, respectively. The first term of equation (5) corresponds to light ions, the second to heavy ions and the third to electrons.

Equation (5) can be solved numerically for various values of plasma parameters. We limit our analysis to the asymptotic regions and derive approximate analytic expressions for the phase velocity and the damping rate of the ion acoustic waves.

The function  $Z'$  has the asymptotic expansions

$$Z'(\eta) \approx \frac{2}{\eta^2} + \frac{3}{\eta^4} + \dots - 4i\sqrt{\pi}\eta e^{-\eta^2} \quad \text{for } |\eta| \gg 1, \quad |Re\eta| \gg |Im\eta| \quad (8)$$

$$Z'(\eta) \approx -4 \left( 1 - \frac{2}{3} \eta^2 + \dots + i\sqrt{\pi}\eta \right) \quad \text{for } |\eta| \ll 1 \quad (9)$$

Using these expansions for large or small arguments of  $Z'$  functions, equation (5) can be written in the form

$$F(s) = 0 \quad (10)$$

Assuming the imaginary part of  $s$  much smaller than the real part, one derives

$$Re F(Re s) = 0 \quad (11)$$

$$Im s = -Im F(Re s) / \left( \frac{\partial Re F}{\partial Re s} \right) \quad (12)$$

From (11) we can find the phase velocity and from (12) the damping rate of the ion acoustic waves.

For a plasma consisting of hot electrons and two ion species with unequal temperatures, the following three cases can occur [2].

*Case A* The phase velocity of the wave is much larger than the thermal speeds of both ion species  $\omega_r/k \gg u_1, u_2$ . Since  $s$  represents the phase velocity normalized to  $u_2$ , the previous inequality is equivalent to

$$s \gg 1, \quad s \sqrt{\frac{\theta_2}{\mu \theta_1}} \gg 1 \quad (13)$$

On the other hand

$$s \sqrt{\frac{\theta_2}{\mu}} \ll 1 \quad (14)$$

Hence substituting in (5) the expansions (8) and (9), and making use of (11), (12) we obtain the phase velocity  $s$  and the damping per cycle  $r$

$$s^2 = \frac{1}{2\theta_2} (1 - \alpha + \alpha\eta) \quad (15)$$

$$r = -\frac{Im s}{Re s} = \frac{\sqrt{\pi s}}{2} \left[ \frac{\alpha}{\theta_1} \sqrt{\frac{\theta_2}{\mu\theta_1}} \exp\left(-\frac{\theta_2}{\mu\theta_1} s^2\right) + \frac{1-\alpha}{\theta_2} \exp(-s^2) + \sqrt{\frac{\theta_2}{\mu}} \right] \quad (16)$$

These values correspond to the principal light ion mode [3]. The inequalities (13) limit the allowed values of the light ion concentration. From (13) and (15) it follows

$$\alpha > \frac{2\theta_2 - 1}{\mu - 1} \quad \alpha > \frac{2\mu\theta_1 - 1}{\mu - 1} \quad (17)$$

*Case B:* The phase velocity is smaller than the thermal speed of light ions and larger than the thermal speed of heavy ions  $u_1 > \omega_r/k < u_2$ , or

$$s > 1, \quad s \sqrt{\frac{\theta_2}{\mu\theta_1}} < 1 \quad (18)$$

Thus we can use the small argument expansion (9) for both the electron and light ion  $Z'$ , and the large argument expansion (8) for the heavy ion  $Z'$ . The phase velocity  $s$  and the damping  $r$  are given by

$$s^2 = \frac{\theta_1}{2\theta_2} \frac{1-\alpha}{\alpha + \theta_1} \quad (19)$$

$$r = \frac{Im s}{Re s} = \frac{\sqrt{\pi s\theta_1}}{2(\alpha + \theta_1)} \left[ \frac{\alpha}{\theta_1} \sqrt{\frac{\theta_2}{\mu\theta_1}} + \frac{1-\alpha}{\theta_2} \exp(-s^2) + \sqrt{\frac{\theta_2}{\mu}} \right] \quad (20)$$

and correspond to the principal heavy ion mode [3]. The inequalities (18) restrict the range of values of the light ion concentration

$$\frac{1 - 2\mu\theta_1}{1 + 2\mu} < \alpha < \frac{\theta_1(1 - 2\theta_2)}{\theta_1 + 2\theta_2} \quad (21)$$

*Case C.* The phase velocity is smaller than the thermal speed of the heavy ions, and larger than the thermal speed of the light ions  $u_2 > \omega_r/k < u_1$ , i.e.

$$s < 1, \quad s \sqrt{\frac{\theta_2}{\mu\theta_1}} > 1 \quad (22)$$

The quantities  $s$  and  $r$  are given by

$$s^2 = \frac{\alpha\mu}{2(1 - \alpha + \theta_2)} \quad (23)$$

$$r = \frac{\sqrt{\pi s}\theta_2}{2(1 - \alpha + \theta_2)} \left[ \frac{\alpha}{\theta_1} \sqrt{\frac{\theta_2}{\mu\theta_1}} \exp\left(-\frac{\theta_2}{\mu\theta_1} s^2\right) + \frac{1-\alpha}{\theta_2} + \sqrt{\frac{\theta_2}{\mu}} \right] \quad (24)$$

The values of  $\alpha$  are limited by the restriction

$$\frac{2\theta_1(1 + \theta_2)}{2\theta_1 + \theta_2} < \alpha < \frac{2(1 + \theta_2)}{2 + \mu} \quad (25)$$

It is easy to see that (25) can be satisfied only if  $\theta_2/\theta_1 > \mu$ , consequently very low  $\theta_1$  values are required. As far as we know, this case has not been considered yet.

We are going to apply the above results to the particular case of an argon-helium plasma, which has been investigated both theoretically [3] and experimentally [5, 6]. First we assume equal ion temperature  $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ , as in the mentioned papers. Only the cases A and B are possible. The results of calculation are displayed in fig. 1, for  $\theta = 1/9$  (this value being equal to that taken in [6], and very close to those assumed in [3, 5]). The solid lines represent the phase velocity  $s$  as function of the light ion concentration, and the dashed lines the damping  $r$ . The branch A corresponds to the principal He mode, and branch B to the principal Ar mode [3]. The two modes can propagate simultaneously only for  $\alpha$  values situated in the vicinity of 0, 2, in agreement with the experimental results [6].

Now we assume unequal ion temperature. Fig 2 shows the variation of  $s$  and  $r$  as functions of the concentration  $\alpha$ , when  $\theta_1$  has approximately the same value as in fig. 1 (namely  $\theta_1 = 0,1$ ), but the heavy ion temperature is smaller by two orders of magnitude:  $\theta_2 = 0,001$ . It can be noticed that the decrease of the heavy ion temperature affects strongly the phase velocities of the two modes (which are larger by about one order of magnitude) as well as the damping rate of the heavy ion mode (which is approximately three times smaller). In this situation the thermal speed of the Ar ions is very different from the phase velocity and these ions cannot resonate with the wave. Thus the damping rate is very small and the Ar mode can propagate even if the He ion concentration is relatively large. The two modes can propagate simultaneously in a wide range of the concentrations. ( $0,2 < \alpha < 0,8$ ). Hence it appears that the linear propagation of the ion acoustic waves is modified significantly by the presence of cold

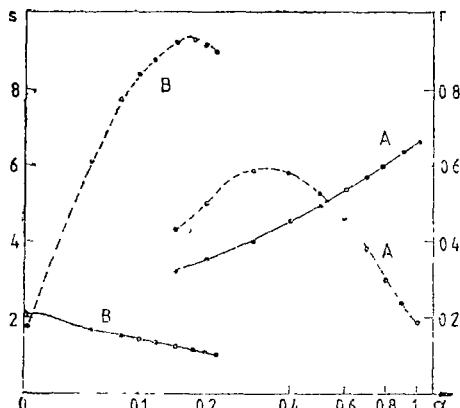


Fig. 1.

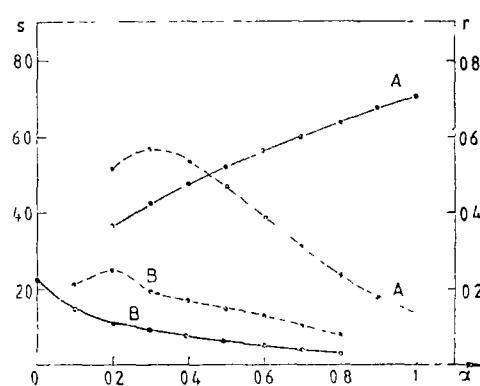


Fig. 2

heavy ions, whereas in the case of nonlinear propagation only quantitative changes have been mentioned [7].

The curves plotted on fig 3 correspond to  $\theta_1 = 0,001$ , and  $\theta_2 = 0,1$ . Only the cases A and C are possible (The values of  $r$  for branch A have been multiplied by  $10^3$ ). The mode represented by the branch C differs significantly from those represented by branches B on figs 1 and 2, which are situated approximately in the same range of  $\alpha$  values. Its phase velocity is smaller than the thermal speed of the Ar ions, and it increases as  $\alpha$  increases, whereas the damping rate decreases. Hence this mode cannot be considered as a heavy ion mode altered slightly by the cold light ions, rather, it is another branch of the light ion mode, which does not exist if the light ions are warm. Its damping rate is relatively large, but of the same order of magnitude with the damping rate of the heavy ion mode in the case of equal temperatures (fig 1). The latter mode has been observed experimentally, hence it can be expected to also prove the existence of the former.

In conclusion, because of unequal ion temperature, the values of both phase velocity and damping rate of the ion acoustic wave are strongly affected. Moreover, if the light ion temperature is much lower than the heavy ion temperature, it seems that a new mode can propagate.

(Received July 3, 1984)

#### R E F E R E N C E S

- 1 M Cristea, Studia, Univ. Babeș-Bolyai, Phys., 26, 3 (1981)
- 2 M Cristea, în Conferința Națională de Fizică, București, 1982, p. 184
- 3 B D Fried, R B White, T K Samec, Phys. Fluids, 14, 2388 (1971)
- 4 B Kadomtsev, *Phénomènes collectifs dans les plasmas*, Mir, Moscou, 1979
- 5 Y Nakamura, M Nakamura, T Itoh, Phys. Rev. Lett., 37, 209 (1976)
- 6 M Q Tran, S Coquerand, Phys. Rev., A 14, 2301 (1976)
- 7 R B White, B. D Fried, F V Coroniti, Phys. Fluids, 15, 1484 (1972)

#### PROPAGAREA UNDELOR IONO-ACUSTICE ÎNTR-O PLASMĂ Ar-He CU IONI CALZI (III)

*Teoria cinetică*

(R e z u m a t)

În cadrul teoriei cinetice se analizează propagarea undelor iono-acustice într-o placă cu două specii de ioni cu temperaturi diferite. Sunt menționate aspecte noi față de cele prezentate în literatură pentru plasma cu temperaturi egale ale ionilor.

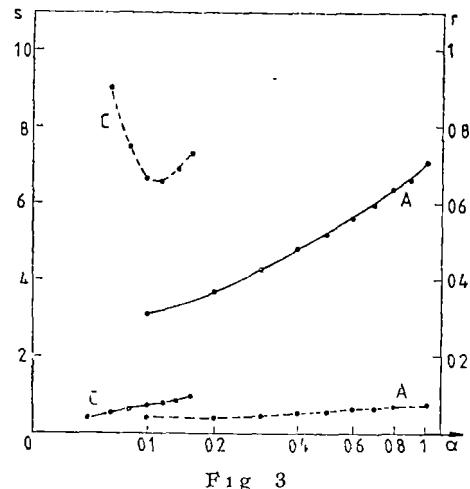


Fig. 3

EFFETS NERNST — ETTINGSHAUSEN DANS LE RUTILE ( $TiO_2$ )

V. CRISTEA, V. BABEŞ et E. ALBERT

On sait que si on passe un flux thermique suivant la longueur d'un échantillon semiconducteur rectangulaire (axe X), entre les extrémités de l'échantillon on obtient une tension Seebeck  $U_x(0)$ , appelée tension Seebeck ou thermoélectrique [1][2]. En superposant un champ magnétique perpendiculaire  $B$ , suivant l'axe Z, la tension Seebeck devient  $U_x(B)$ . La différence  $U_x(B) - U_x(0)$  s'appelle tension Nernst-Ettingshausen longitudinale, l'effet en étant caractérisé par le coefficient Nernst-Ettingshausen longitudinal  $Q_t$ , donné par la relation

$$Q_t = \frac{1}{B^2} \frac{\alpha(B) - \alpha(0)}{\alpha(0)} [T^{-2}] \quad (1)$$

où  $\alpha(B)$  et  $\alpha(0)$  représentent les coefficients Seebeck en champ magnétique, respectivement dans l'absence du champ magnétique

En même temps, une tension Nernst-Ettingshausen transversale  $U_y$  apparaît aussi dans la direction de l'axe Y, le coefficient correspondant étant  $Q_t$ , donné par la relation

$$Q_t = \frac{U_y}{aB\nabla_x T} \left[ \frac{V}{TK} \right] \quad (2)$$

où  $a$  est la dimension de l'échantillon suivant l'axe Y et  $\nabla_x T$  est le gradient thermique suivant l'axe X

L'étude expérimentale des effets Nernst-Ettingshausen a été faite sous vide ( $10^{-3}$  mm col Hg), par la méthode de la compensation, utilisant comme appareil de zéro un microvoltmètre électronique, à l'aide de l'installation déjà décrite [3]

Les résultats des mesures effectuées à la température ambiante ont confirmé la dépendance du champ magnétique des coefficients  $Q_t$  et  $Q_t$ , suivant les relations (1) et (2), mais on n'a pas réussi à vérifier la linéarité  $U_y(\nabla_x T)$  à une température constante

Le flux thermique a été établi suivant l'axe cristallographique c de l'échantillon monocristallin de rutile ( $TiO_2$ ) dopé avec du niobium (0,7%). A partir des valeurs mesurées, on a calculé le coefficient longitudinal pour une différence de température de 12 K, soit  $Q_t = -1,3 \cdot 10^{-4} T^{-2}$ . De cette valeur on déduit la variation  $\Delta\alpha$  du coefficient Seebeck due au champ magnétique,  $\Delta\alpha = \alpha(B) - \alpha(0) = -3,3 \cdot 10^{-2} \mu V/K$

La valeur théorique  $\Delta\alpha_{th}$  est [4]

$$\Delta\alpha_{th} = \frac{9\pi}{8} \frac{k}{e} u^2 B^2 \left( r - \frac{1}{2} \right) \left[ \frac{\Gamma(3r+1)}{\Gamma^2(r+2)} - \frac{1}{2} \frac{\Gamma^2(2r+3/2)}{\Gamma^4(r+2)} \right] \quad (3)$$

où  $u$  est la mobilité des porteurs de charge et  $r$  le paramètre de diffusion. Vu que la parenthèse contenant les fonctions  $\Gamma$  est positive, on obtient une valeur

négative pour  $\Delta\alpha_{th}$  en supposant qu'à la température ambiante, la diffusion par les phonons acoustiques est prédominante, donc en prenant  $r = 0$ . Ainsi, pour  $B = 1,42 \text{ T}$  et  $u = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{V s}$  [5], la valeur calculée est  $\Delta\alpha_{th} = -4 \cdot 10^{-2} \mu\text{V/K}$ , donc en bonne concordance avec la valeur  $\Delta\alpha$  mesurée.

Pour l'effet Nernst-Ettingshausen transversal, on obtient à partir des données expérimentales, dans les mêmes conditions que pour l'effet longitudinal, le coefficient transversal  $Q_t = -0,9 \cdot 10^{-7} \text{ V/T K}$ . L'étude théorique conduit à la relation [4]

$$Q_{th} = \frac{3\pi}{8} \frac{k}{e} u \left( r - \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

et, en faisant les mêmes suppositions que pour l'effet longitudinal ( $r = 0$ ,  $u = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{V s}$ ), on obtient la valeur  $Q_{th} = -5,6 \cdot 10^{-7} \text{ V/T K}$ , six fois plus grande que la valeur  $Q_t$  mesurée. Cette discordance montre soit que la supposition  $r = 0$ , bien que confirmée par l'effet longitudinal, n'est pas correcte, soit que les très faibles effets de deuxième ordre qu'apparaissent dans les matériaux avec une mobilité tellement réduite, demandent des conditions de mesure plus sophistiquées, pour pouvoir être correctement évalués.

Nous pensons que cette dernière observation explique d'autre part l'absence totale dans la littérature de spécialité, des références concernant l'effet Nernst-Ettingshausen dans le rutile.

(Manuscript reçu le 26 février 1985)

#### B I B L I O G R A P H I E

1. A. Ettingshausen, W. Nernst, *Wied. Ann.*, **29**, 343 (1886).
2. P. Kiréev, *La Physique des semiconducteurs* (traduit du russe), Ed. Mir, Moscou, 1975, p. 347.
3. V. Babes, V. Cristea, *Comunicări la Sesiunea științifică a Inst. politehnic Cluj-Napoca, 28-29 oct. 1978*, seria Electrotehnica, 1978, p. 88
4. B. M. Askerov, *Kineticheskie effekty v poluprovodnikakh*, Izd. Nauka, Leningrad, 1970, p. 94.
5. N. P. Bogoroditski, V. Cristea, Ia. I. Panova, F.T.T., **9**, (1), 253 (1967).

#### EFFECTE NERNST-ETTINGSHAUSEN ÎN RUTIL ( $\text{TiO}_2$ )

(Rezumat)

S-au pus în evidență efectele Nernst-Ettingshausen longitudinal și transversal în rutil ( $\text{TiO}_2$  monocrystalin impurificat cu 0,7% Nb). Rezultatele experimentale confirmă predomenința dispersiei pe fononi acustici la temperatura camerei pentru efectul longitudinal.

## UPPER CRITICAL FIELD FOR A p-WAVE SUPERCONDUCTOR

I. KOSZTIN and M. CRIŞAN

**1 Introduction.** The occurrence of superconductivity in some alloys and metallic compounds suggested the possibility of the  $p$ -waves pairing treated first by Balian and Werthamer [1]. Recently, Anderson [2] pointed out that in the heavy-fermions model of superconductivity the triplet pairing is more favorable at very low temperatures. The temperature dependence of the upper critical field  $H_c(T)$  for a heavy-fermions superconductor with singlet pairs has been calculated by Crişan and Kosztin [3]. However, recent experimental measurements showed the existence of a strong anisotropy in  $\text{UPt}_3$  [4] a material which also shows spin-fluctuations at low temperatures.

In this paper we present the calculation of the upper critical field  $H_{c2}$  as function of temperature for  $p$ -state superconductors. The spin-fluctuations effect can be considered immediately as in [6].

The method for calculating  $H_{c2}$  has been given by Werthamer, Helfand and Hohenberg [5] for a singlet state superconductor. We will present a similar calculation for the  $p$ -wave pairing.

**2. The model and the order parameter.** We start with the Hamiltonian

$$H = \int d^3\vec{r} \psi_\alpha^+(\vec{r}) \left\{ \left[ \frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A})^2 - \mu \right] \delta_{\alpha\beta} + \mu_0 \sigma_{\alpha\beta}^z H \right\} \psi_\beta(\vec{r}) - \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \psi_\alpha^+(\vec{r}) \psi_\beta^+(\vec{r}') V(\vec{r} - \vec{r}') \psi_\beta(\vec{r}) \psi_\alpha(\vec{r}) \quad (1)$$

where the first term is the energy of the electrons in an external magnetic field and the second term describes the  $p$ -waves pairing. In this case the Fourier transform of  $V(\vec{r} - \vec{r}')$  is

$$V(\vec{k} - \vec{k}') = g_0 + 3g_1 \hat{\vec{k}} \hat{\vec{k}}' \quad (2)$$

where (we consider  $g_0 \ll g_1$ )  $\hat{\vec{k}}$  is the unit vector of vector  $\vec{k}$ . The general equation for the order parameter  $\Delta_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}')$  can be obtained for the Gor'kov equation and is of the form

$$\Delta_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}') = V(\vec{r} - \vec{r}') T \sum_n \int d^3\vec{x}' d^3\vec{x} G_{\alpha\gamma}(\vec{r}, \vec{x}, \omega_n) \Delta_{\gamma\beta}(\vec{x}, \vec{r}') G_{\beta\beta}^0(\vec{r}', \vec{x}', -\omega_n) \quad (3)$$

where  $G_{\alpha\beta}^0(\vec{x}, \vec{x}', \omega_n)$  is given as

$$\exp [2ie\Phi(\vec{x}, \vec{x}')] \cdot G_{\alpha\beta}^0(\vec{x}, \vec{x}', \omega_n) = \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\vec{k}\vec{x}}}{i\omega - \epsilon(\vec{k}) - \mu_0 H(\sigma_{\alpha\alpha}^z - \sigma_{\beta\beta}^z) + \frac{i}{\delta} \text{sign } \omega} \quad (4)$$

with  $\omega = 2\pi T(n + 1/2)$ . Equation (3) contains the electron-electron interaction  $V(\vec{r} - \vec{r}')$ . If this interaction is of the short range order, it can be considered as being proportional to  $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$ . The Fourier transform of the order parameter  $\Delta_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}')$  will be written as

$$\Delta_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{k}) = \int d^3r' \exp[-i\vec{k}(\vec{r} - \vec{r}')] \Delta_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (5)$$

and in fact the order parameter is a slowly varying function of the center-mass coordinate  $\frac{1}{2}(\vec{r} + \vec{r}')$ , a variable which can be replaced by  $\vec{x}$  in (5). Equations (3) and (5) can be transformed as

$$\begin{aligned} \Delta_{\alpha\beta}^t(\vec{R}) &= \frac{3g_1m^2}{4\pi^2} T \sum_n \int d^3x \frac{x_i x_i}{x^4} \\ &\exp \left[ -2|\omega| x - \frac{1}{\tau} x + i \operatorname{sign} \omega \frac{\mu_0 H}{v_0} (\sigma_{\alpha\alpha}^z - \sigma_{\beta\beta}^z) x \right] \exp [i\vec{x} \vec{\Pi}(\vec{R})] \Delta_{\alpha\beta}^t(\vec{R}) \end{aligned} \quad (6)$$

This equation can be transformed (see Appendix A) and finally we get

$$\Delta_{\alpha\beta}^t = \frac{3g_1m^2}{4\pi^2 \sqrt{2|e|H}} T \sum_n \int \frac{d^3\rho}{\rho^4} \rho_i \rho_j \exp \left[ \frac{\rho_\perp^2}{4} - \frac{\rho}{\alpha_{\alpha\beta}(\omega)} \right] \Delta_{\alpha\beta}^t \quad (7)$$

where

$$\alpha_{\alpha\beta}(\omega) = [2|e|H]^{1/2} \left[ 2|\omega| + \frac{1}{\tau} + i\mu_0 H \operatorname{sign} \omega (\sigma_{\alpha\alpha}^z - \sigma_{\beta\beta}^z) \right]^{-1} \quad (8)$$

**3. The upper critical field** In order to obtain the temperature dependence of the upper critical field  $H_{c2}$  we write equation (7) as

$$\Delta_{\alpha\beta}^t \ln \frac{T_c}{T} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\delta_{ij}}{|2n+1|} - S_{\alpha\beta}^{ij}(\omega) \right] \Delta_{\alpha\beta}^t \quad (9)$$

and because  $S_{\alpha\beta}^{ij}(\omega) = S_{\alpha\beta}^i \delta_{ij}$ , equation (9) becomes

$$\Delta_{\alpha\beta}^t \ln \frac{T_c}{T} = \sum_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{1}{|2n+1|} - S_{\alpha\beta}^t(\omega) \right] \Delta_{\alpha\beta}^t \quad (10)$$

where

$$S_{\alpha\beta}^t(\omega) = \frac{1}{(S_{\alpha\beta}^{0,t}(\omega))^{-1} - \lambda} \quad (11)$$

$$S_{\alpha\beta}^{0,1,2}(\omega) = \frac{3T}{2v_0 \sqrt{2|e|H}} \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{d^3\rho}{\rho^4} \rho_\perp^2 \exp \left[ -\frac{\rho_\perp^2}{4} - \frac{\rho}{\alpha_{\alpha\beta}(\omega)} \right] \quad (12)$$

$$S_{\alpha\beta}^{0,3}(\omega) = \frac{3T}{2v_0 \sqrt{2|e|H}} \int_0^\infty \frac{d^3 p}{p^4} p_{||}^2 \exp \left[ -\frac{p_\perp^2}{4} - \frac{p}{\alpha_{\alpha\beta}(\omega)} \right] \quad (13)$$

$$\lambda = \frac{1}{2\pi T_{co}\tau},$$

$\tau$ , being the scattering time associated with the mean free path,

In Appendix B we presented the method of calculation of the integrals from (12) and (13) and we obtained

$$S_{\alpha\beta}^{0,1,2}(\omega) = \frac{3T}{4v_0 \sqrt{2|e|H}} 4\pi \int_0^\infty du e^{-u^2} \{ [1 - (\alpha_{\alpha\beta}(\omega)u)^{-2}] \arctg \alpha_{\alpha\beta}(\omega)u + (\alpha_{\alpha\beta}(\omega)u)^{-1} \} \quad (14)$$

$$S_{\alpha\beta}^{0,3}(\omega) = \frac{3T}{2v_0 \sqrt{2|e|H}} 4\pi \int_0^\infty du e^{-u^2} \{ [1 + (\alpha_{\alpha\beta}(\omega)u)^{-2}] \arctg \alpha_{\alpha\beta}(\omega)u - (\alpha_{\alpha\beta}(\omega)u)^{-1} \} \quad (15)$$

while for the Balian-Werthamer state [1] it has two diagonal components with  $\alpha = \beta$  and a non-diagonal state with  $\alpha \neq \beta$ . In the first case the paramagnetic effect is washed out, but in the second case we get the usual result

**4. Dirty limit.** In the case in which the mean free path of the electrons is much smaller than the coherence lenght  $\alpha_{\alpha\beta}(\omega) \ll 1$ , we get from (14) and (15)

$$S_{\alpha\beta}^{0,1,2}(\omega) = A \left[ \alpha_{\alpha\beta}(\omega) - \frac{2}{5} \alpha_{\alpha\beta}^3(\omega) \right]^{-1} \cong \frac{1}{A\alpha_{\alpha\beta}(\omega)} \left( 1 + \frac{2}{5} \alpha_{\alpha\beta}^2(\omega) \right) \quad (16)$$

$$S_{\alpha\beta}^{0,3}(\omega) = A \left[ \alpha_{\alpha\beta}(\omega) - \frac{1}{5} \alpha_{\alpha\beta}^3(\omega) \right]^{-1} \cong \frac{1}{A\alpha_{\alpha\beta}(\omega)} \left( 1 + \frac{1}{5} \alpha_{\alpha\beta}^2(\omega) \right) \quad (17)$$

where  $A = 2\pi T/v_0 \sqrt{2|e|H}$

From (16) and (17) we calculate  $S_{\alpha\beta}^{1,2}$ ,  $S_{\alpha\beta}^3$  as

$$S_{\alpha\beta}^{1,2}(\omega) = \frac{|2n+1| + \frac{6}{5} \frac{\hbar}{t}}{\left[ \left( |2n+1| + \frac{6}{5} \frac{\hbar}{t} \right) \left( |2n+1| + \frac{6}{5} \frac{\hbar}{t} \right) \right] + \left( \frac{\alpha\hbar}{t} \right)^2} \quad (18)$$

$$S_{\alpha\beta}^3(\omega) = \frac{|2n+1| + \frac{3}{5} \frac{\hbar}{t}}{\left[ \left( |2n+1| + \frac{3}{5} \frac{\hbar}{t} \right) \left( |2n+1| + \frac{3}{5} \frac{\hbar}{t} \right) \right] + \left( \frac{\alpha\hbar}{t} \right)^2} \quad (19)$$

and the general equations for the „reduced fields”  $h$  are

$$\ln \frac{1}{t} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[ \frac{1}{|2n+1|} - S_{\alpha\beta}^{1,2}(\omega) \right] \quad (20a)$$

$$\ln \frac{1}{t} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[ \frac{1}{|2n+1|} - S_{\alpha\beta}^3(\omega) \right] \quad (20b)$$

where

$$h = \frac{v_0^2 e \tau}{3\pi T_{co}} H; \quad \lambda = \frac{1}{2\pi T_{co} \tau},$$

$$\alpha = \frac{3}{2m v_0^2 \tau} \quad t = \frac{T}{T_{co}}$$

**5. Conclusions.** For a  $p$ -wave pairing we obtained an anisotropic upper critical field. The effect of the paramagnetism is strongly affected by this pairing.

### Appendix A

The general equation (3) will be transformed using for the Green function  $\bar{G}_{\alpha\gamma}(\vec{r}, \vec{x}, \omega_n)$  and the expression

$$\bar{G}_{\alpha\gamma}(\vec{r}, \vec{x}, \omega_n) = \exp [2ie\Phi(\vec{r}, \vec{x})] G_{\alpha\gamma}(\vec{r}, \vec{x}, \omega_n) \quad (A 1)$$

where

$$\Phi(\vec{r}, \vec{r}') = \int_{\vec{r}'} d\vec{e} \vec{A}(\vec{e}) \quad (A 2)$$

Equation (3) for  $\Delta_{\alpha\beta}$  becomes

$$\begin{aligned} \Delta_{\alpha\beta}(\vec{r}', \vec{r} - \vec{r}') &= V(\vec{r}' - \vec{r}') T \sum_n \int d^3 \vec{x}' d^3 \vec{x} \bar{G}_{\alpha\beta}^0(\vec{r}, \vec{x}', -\omega_n) \times \\ &\Delta_{\gamma\beta}(\vec{x}', \vec{x} - \vec{x}') \exp [2ie\Phi(\vec{x}', \vec{r}')] G_{\alpha\gamma}\left[\frac{1}{2}(\vec{r}' + \vec{x}'), \vec{r} - \vec{x}, \omega_n F\right] \end{aligned} \quad (A 3)$$

and

$$\Phi(\vec{x}', \vec{r}') = \Phi\left[\vec{x}', \frac{1}{2}(\vec{r}' + \vec{x}')\right] + \Phi\left[\frac{1}{2}(\vec{r}' + \vec{x}'), \vec{r}'\right] \quad (A 4)$$

Using now the Helfand-Wethamer [5] identity we get from (A.3) and (A.4) the equation

$$\Delta_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}, -\vec{r}) = V(\vec{r} - \vec{r}') T \sum_n \int d^3 \vec{x} d^3 \vec{x}' \bar{G}_{\beta\beta}^0(\vec{r}', -\vec{x}; -\omega_n) \exp \left[ \frac{1}{2} i(\vec{x}' - \vec{r}') \vec{\Pi}(\vec{R}) \right] \left\{ \exp \left[ \frac{1}{2} i(\vec{x}' - \vec{r}') \vec{\Pi}(\vec{R}) \right] \Delta_{\gamma\beta}(\vec{R}, \vec{x} - \vec{x}') \right. \\ \left. , G_{\alpha\gamma}(\vec{R}, \vec{r} - \vec{x}, \omega_n) \right\}_{\vec{R} = \vec{r}}$$
(A.5)

where

$$\vec{\Pi}(\vec{R}) = -i \vec{\nabla} + 2e \vec{A}(\vec{R})$$

The Fourier transform of (A.5) defined by (5) is

$$\Delta_{\alpha\beta}(\vec{R}, \vec{k}) = \int \frac{d^3 \vec{k}'}{(2\pi)^3} T \sum_n \int d^3 \vec{x}' d^3 \vec{x} \exp[i \vec{k}'(\vec{x}' - \vec{x})] \bar{G}_{\beta\beta}^0(\vec{x}, -\omega_n) \\ \exp \left[ \frac{i}{2} \vec{x}' \vec{\Pi}(\vec{R}) \right] \left\{ \exp \left[ \frac{1}{2} i \vec{x}' \vec{\Pi}(\vec{R}) \right] \Delta_{\gamma\beta}(\vec{R}, \vec{k}), G_{\alpha\gamma}(\vec{R}, \vec{x}'; \omega_n) \right\}_{\vec{R} = \vec{r}}$$
(A.6)

For the  $p$ -waves pairing we have for  $V(\vec{k})$  the form given by equation (2) and for the order parameter

$$\Delta_{\alpha\beta}(\vec{R}, \vec{k}) = \Delta_{\alpha\beta}^i(\vec{R}) \hat{k}_i \quad i = 1, 2, 3$$
(A.7)

Equation (A.6) becomes

$$\Delta_{\alpha\beta}^i(\vec{R}) = 3g_1 T \sum_n \int d^3 \vec{x}' d^3 \vec{x} \int \frac{d^3 \vec{k}'}{(2\pi)^3} \hat{k}_i \hat{k}_j \exp[i \vec{k}'(\vec{x}' - \vec{x})] \\ \bar{G}_{\beta\beta}^0(\vec{x}; -\omega_n) \exp \left[ \frac{i}{2} \vec{x}' \vec{\Pi}(\vec{R}) \right] \left\{ \exp \left[ \frac{1}{2} i \vec{x}' \vec{\Pi}(\vec{R}) \right] \Delta_{\gamma\beta}^j(\vec{R}) \bar{G}(\vec{R}, \vec{x}; \omega_n) \right\}$$
(A.8)

and if we use the identity

$$\int \frac{d^3 \vec{k}'}{(2\pi)^3} \hat{k}_i \hat{k}_j \exp[i \vec{k}'(\vec{x}' - \vec{x})] = \hat{x}_i \hat{x}_j \delta(\vec{x} - \vec{x}')$$
(A.9)

equation (A.8) becomes

$$\Delta_{\alpha\beta}^i(\vec{R}) = \frac{3g_1 m^2}{4\pi^2} T \sum_n \int d^3 x \frac{x_i x_j}{x^4} \exp[-z|\omega| x + i \operatorname{sign} \omega H(\sigma_{\alpha\alpha}^i - \sigma_{\beta\beta}^i) x] \\ \exp[i \vec{x}' \vec{\Pi}(\vec{R})] \Delta_{\alpha\beta}^j(\vec{R})$$
(A.10)

In order to obtain this equation we considered in (A.8)  $\bar{G}_{\alpha\beta} \approx \bar{G}_{\alpha\beta}^0$  as a good approximation and the product of the two Green functions has been replaced by

$$\bar{G}_{\alpha\alpha}^0(\vec{x}, \omega_n) \bar{G}_{\beta\beta}^0(\vec{x}, -\omega_n) = \left[ \frac{\pi N(0)}{k_0 x} \right]^2 \exp [-2|\omega| x + i \operatorname{sign} \omega H(\sigma_{\alpha\alpha}^x - \sigma_{\beta\beta}^x) x]$$

The operator  $\vec{\Pi} = (\Pi_+, \Pi_-, \Pi_z)$  will be written using the operators as

$$a_{\pm} = C \Pi_{\pm} \quad a_0 = C' \Pi_z \quad (\text{A.11})$$

and for  $\vec{A} = (-Hy, 0, 0)$  the constants  $C$  and  $C'$  will be determined from the conditions

$$[\Pi_i, \Pi_j] = i \epsilon_{ijk} \Pi_k$$

$$[a_-, a_+] = C^2 [\Pi_-, \Pi_+] = 1$$

as

$$C^2 = [4|e|H]^{-1} \quad (\text{A.12})$$

Product  $\vec{x} \vec{\Pi}$  will be written as

$$\vec{x} \vec{\Pi} = \gamma \rho \vec{\Pi} = \gamma \rho_{\perp} (\Pi_x \cos \varphi + \Pi_y \sin \varphi) + \gamma \rho_{||} \Pi_z \quad (\text{A.13})$$

and using for constant  $C$  the parametrization  $c = e^{i\varphi}$  we get

$$\vec{x} \vec{\Pi} = \gamma \sqrt{|e|H} (C^* a_+ + c a_-) + \gamma \rho_{||} \frac{1}{C}$$

equation which will be compared with (A.13). In this way we get  $\gamma [|e|H]^{1/2} = 1/\sqrt{2}$  and  $C' = \gamma^{-1}$ . Following the method developed in [5] we calculate

$$\begin{aligned} \langle 0 | \exp(i\vec{x} \vec{\Pi}) | 0 \rangle &= \langle 0 | \exp \left[ i \frac{\rho_{\perp}}{\sqrt{2}} (c a_- + c^* a_+) + i \rho_{||} a_0 \right] | 0 \rangle = \\ &= \langle 0 | \exp \left[ \frac{i \rho_{\perp}}{\sqrt{2}} C a_- \right] | 0 \rangle \langle 0 | \exp \left[ \frac{i \rho_{\perp}}{4} c^* a_+ \right] | 0 \rangle \exp \left[ -\frac{1}{2} \rho_{\perp} [a_- a_+] \right] \quad (\text{A.14}) \\ &= \exp \rho_{\perp}^2 / 4 \sum_{n,m} \left( \frac{i \rho_{\perp}}{\sqrt{2}} \right)^{n+m} \frac{C^n C^m}{n! m!} \langle 0 | a_-^n a_+^m | 0 \rangle = \exp -\rho_{\perp}^2 / 4 \end{aligned}$$

From (A.10 — A.14) we get equation (7).

## Appendix B

We have to calculate the eigenvalues

$$S_{1,2}^0(\omega) = \frac{3T}{2v_0 \sqrt{2|e|H}} \frac{1}{2} \int \frac{d^3 p}{p^4} \rho_{\perp}^2 \exp \left[ -\frac{\rho_{\perp}^2}{4} - \frac{\rho}{\alpha_{\alpha\beta}(\omega)} \right] \quad (\text{B.1})$$

$$S_0^3(\omega) = \frac{3T}{2v_0 \sqrt{2|e|H}} \int \frac{d^3 p}{p^4} \rho_{||}^2 \exp \left[ -\frac{\rho_{\perp}^2}{4} - \frac{\rho}{\alpha_{\alpha\beta}(\omega)} \right] \quad (\text{B.2})$$

which will be written in the general form

$$I = \int d^3\vec{\rho} f(\vec{\rho}) \exp [-\rho_{\perp}^2/4] \quad (B.3)$$

The Fourier transform of function  $f(\vec{\rho})$  is

$$F(\vec{q}) = \int d^3\vec{\rho} f(\vec{\rho}) \exp i\vec{q}\cdot\vec{\rho} \quad (B.4)$$

and (B.3) becomes

$$\begin{aligned} I &= \int d^3\vec{\rho} \frac{d^3\vec{\rho}}{(2\pi)^3} F(\vec{q}) \exp [-i\vec{q}\cdot\vec{\rho}] \exp [-\rho_{\perp}^2/4] \\ &= \int \frac{d^3\vec{\rho}}{(2\pi)^3} F(\vec{q}) \int d^3\vec{\rho} \exp [-\rho_{\perp}^2/4] = \int d^3\vec{\rho} \frac{d^3\vec{\rho}}{(2\pi)^3} F(\vec{q}) \\ &\{ e^{-\rho_x^2/4} e^{-\rho_y^2/4} - 1 \} \exp (-i\vec{q}\cdot\vec{\rho}) = \frac{1}{\pi} \int d^3\vec{q} F(\vec{q}) l^{-(q_x^2+q_y^2)} \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} d\varphi q dq F(q, \varphi) e^{-q^2} \end{aligned} \quad (B.5)$$

Integral (B.5) becomes

$$I = \int_0^\infty dx \Phi(x) e^{-x^2}, \quad \Phi(x) = \frac{x}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi F(x, \varphi) \quad (B.6)$$

and using the expansion

$$\exp (i\vec{k}\cdot\vec{r}) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_{l,m}^*(\frac{\vec{k}}{k}) Y_{l,m}(\frac{\vec{r}}{r}),$$

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+\frac{1}{2}}(x)$$

function  $F(\vec{q})$  will be written as

$$\begin{aligned} F(\vec{q}) &= 4\pi \int d^3\vec{\rho} \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l f(\vec{\rho}) i^l j_l(\rho q) Y_{l,m}^*\left(\frac{\vec{\rho}}{\rho}\right) \right\} Y_{l,m}^*\left(\frac{\vec{q}}{q}\right) \\ &= 4\pi \int_0^\infty d\rho \cdot \rho^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(\rho q) \left[ \int d\Omega f(\vec{\rho}) Y_{l,m}^*(\vec{\rho}/\rho) \right] Y_{l,m}(\vec{\rho}/\rho) \end{aligned}$$

and for  $l = 2$ ,  $f(\rho) = \frac{\exp[-\rho/\alpha(\omega)]}{\rho^3} \sqrt{\frac{16\pi}{5}} Y_{2,0}(\vec{\rho}/\rho)$

$$F(\vec{q}) = -4\pi \int_0^\infty d\rho \exp[-\rho/\alpha_{\alpha\beta}(\omega)] Y_{2,0}(\vec{\rho}/\rho) j_2(\rho q) \quad (B.7)$$

and in this case  $q_z = 0$ , thus

$$F(\vec{q}) = -4\pi \int_0^\infty d\rho \exp[-\rho/\alpha_{\alpha\beta}(\omega)] j_2(\rho q) \quad (B.8)$$

If we write (B.1) and (B.2) as

$$S_0^{1,2}(\omega) = DX_1 \quad S_0^3(\omega) = 2DX_2 \quad (B.9)$$

the integrals

$$X_1 = \int \frac{d^3\vec{\rho}}{\rho^4} \rho_\perp^2 \exp[-\rho_\perp^2/4 - \rho/\alpha_{\alpha\beta}(\omega)] = \int \frac{d^3\vec{\rho}}{\rho^4} \sin^2\theta \exp\left[-\frac{\rho_\perp^2}{4} - \frac{\rho}{\alpha_{\alpha\beta}(\omega)}\right] \quad (B.10)$$

$$X_2 = \int \frac{d^3\vec{\rho}}{\rho^4} \rho_\parallel^2 \exp[-\rho_\perp^2/4 - \rho/\alpha_{\alpha\beta}(\omega)] = \int \frac{d^3\vec{\rho}}{\rho^4} \cos^2\theta \exp\left[-\frac{\rho_\perp^2}{4} - \frac{\rho}{\alpha_{\alpha\beta}(\omega)}\right] \quad (B.11)$$

can be calculated using the above results.

Let us define

$$X = X_1 + X_2 \quad Y = X_1 - 3X_2 \quad (B.12)$$

with

$$X = \int \frac{d^3\vec{\rho}}{\rho^4} \exp\left[-\frac{\rho_\perp^2}{4} - \frac{\rho}{\alpha_{\alpha\beta}(\omega)}\right] \quad (B.13)$$

$$Y = \int \frac{d^3\vec{\rho}}{\rho^4} (1 - \cos^2\theta) \exp\left[-\frac{\rho_\perp^2}{4} - \frac{\rho}{\alpha_{\alpha\beta}(\omega)}\right] \quad (B.14)$$

and following the method from [5] we get

$$X = 8\pi \int_0^\infty du \exp[-u^2 \operatorname{arctg} u \alpha_{\alpha\beta}(\omega)] \quad (B.15)$$

For the calculation of integral (B.14), we use (B.6) with

$$\left(\frac{u}{\rho}\right)_{m,l} \Phi(u) \left\{ \left(\frac{u}{\rho}\right)_{m,l} Y \right\} = \frac{u}{\rho} \int_0^\infty d\rho d\phi \left[ -4\pi \exp(-\rho/\alpha_{\alpha\beta}(\omega)u) j_2(\rho q) \right]$$

and we get

$$(q_1 q_2)_{m,l} Y_l \left[ \left(\frac{u}{\rho}\right)_{m,l} \int_0^\infty d\rho e^{-\rho/\alpha_{\alpha\beta}(\omega)u} \int_0^\infty d\phi j_2(\rho q) \exp\left[-\frac{1}{\rho^2} \alpha_{\alpha\beta}(\omega) u^2\right] \right] = \quad (B.16)$$

Using the relations

$$j_2(x) = j_0''(x) - \frac{1}{x} j_0'(x)$$

and

$$\int_0^\infty dx e^{-ax} j_2(x) = -a + a^2 \operatorname{arctg} \frac{1}{a} + h(a)$$

$$h(a) = -\frac{1}{a} + \frac{1}{a^2} \operatorname{arctg} a$$

we get

$$X_2 = 4\pi \int_0^\infty du \exp - u^2 \{ [1 - (\alpha_{\alpha\beta}(\omega) u)^{-2}] \operatorname{arctg} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) u + (\sigma_{\alpha\beta})\omega u^{-1} \} \quad (B.17)$$

$$X_2 = 4\pi \int_0^\infty du \exp - u^2 \{ [1 + (\alpha_{\alpha\beta}(\omega) u)^{-2}] \operatorname{arctg} \alpha_{\alpha\beta}(\omega) u - (\alpha_{\alpha\beta}(\omega) u)^{-1} \} \quad (B.18)$$

(Received March 14, 1985)

#### R E F E R E N C E S

- 1 R Balian and N R Werthamer, Phys Rev **131**, 1553 (1963)
- 2 P W Anderson, Phys Rev B **30**, 1549 (1984)
- 3 M Crișan and I Kosztin, Phys Lett **107 A**, 273 (1985)
- 4 J W Chen, S E Lambert, M B Maple, Z Fisik, J L Smith, G. R. Stewart and J O Willis, Phys Rev B **30** 1583 (1984)
- 5 N R Werthamer, E Helfand and P C Hohenberg, Phys. Rev. **147**, 295 (1966)
- 6 W Hansch, Phys Rev B **29**, 446 (1984)

#### CÎMPUL CRITIC SUPERIOR PENTRU UN SUPERCONDUCTOR CU UNDE $\phi$

(Rezumat)

În lucrare se calculează dependența de temperatură a cîmpului critic superior pentru un superconductor în care parametrul de ordine apare din cuplajul electron-electron în stare de triplet. Rezultatul este în concordanță cu măsurările efectuate pe materiale în care supraconductibilitatea se datorează electronilor din păturile localizate (fermioni gri) și explică anizotropia cîmpului critic superior.

## MAGNETIC BEHAVIOUR AND SPECIFIC HEAT OF DELUTED Mg-Gd ALLOYS

IULIU POP, GALIGER ÉVA, NÉDA ÁRPÁD and MARIN VANCEA

**1. Introduction.** There are very few studies on deluted Mg-Gd system alloys from the physical viewpoint, owing to the very reduced solubility of gadolinium in magnesium — between 0.16 to 0.24 at. % at room temperature. Nevertheless, from the magnetic point of view, this system appears very interesting, since it represents a combination between two very different elements as magnetic properties. Gadolinium is ferromagnetic, with a strong localized magnetic moment, having  $7.98 \mu_B$  effective magnetic moment in the paramagnetic region, while magnesium is a Pauli paramagnet with atomic susceptibility  $\chi_p = 13 \cdot 25 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

The solid solutions of the magnesium-gadolinium system crystallizes in cubic lattice of CsCl type, having the lattice parameter  $a = 3 \cdot 787 \text{ \AA}$  (2).

**2 Experimental method.** The samples have been prepared by arcomelting in pure argon atmosphere under pressure, using metal of 99% Gd purity and 99,99% Mg. After melting the samples were quenched, and their composition was determined by chemical analysis.

The magnetic susceptibility has been measured between the temperature of liquid nitrogen and 800 K, using a Weiss-Forrer type balance, having  $10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$  sensitivity (3).

The temperature dependence of the specific heat was determined using an adiabatic calorimeter (4) adapted for high vacuum and small dimensions of the samples.

**3. Experimental results and discussions.** The temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility for the samples with 0.015 and 0.02 at. % of Gd is given in figure 1, and for the samples having the concentration between 0.156 and 2.065 at. % of Gd in figure 2.

As it can be seen, at high temperature region, the thermal variation of the reciprocal magnetic susceptibility is linear according to the Curie-Weiss law. The magnetic susceptibility points out an obvious increase with the gadolinium concentration increasing in the samples. By extrapolating the linear part of  $\frac{1}{\chi}$  (T) dependence up to the intersection with the temperature axis, for the most part of the investigated samples, a negative Curie paramagnetic temperature,  $\theta_p$ , is obtained. Only for the 2.065 at. % of Gd samples the  $\theta_p > 0$ .

These results indicate the possibility of an antiparallel ordering of the gadolinium atom magnetic moments. Indeed, below 400 K the temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility is not a linear one, the anomaly being more pronounced when the gadolinium concentration decreases in alloys. The phenomenon is very clear expressed for the investigated sample with

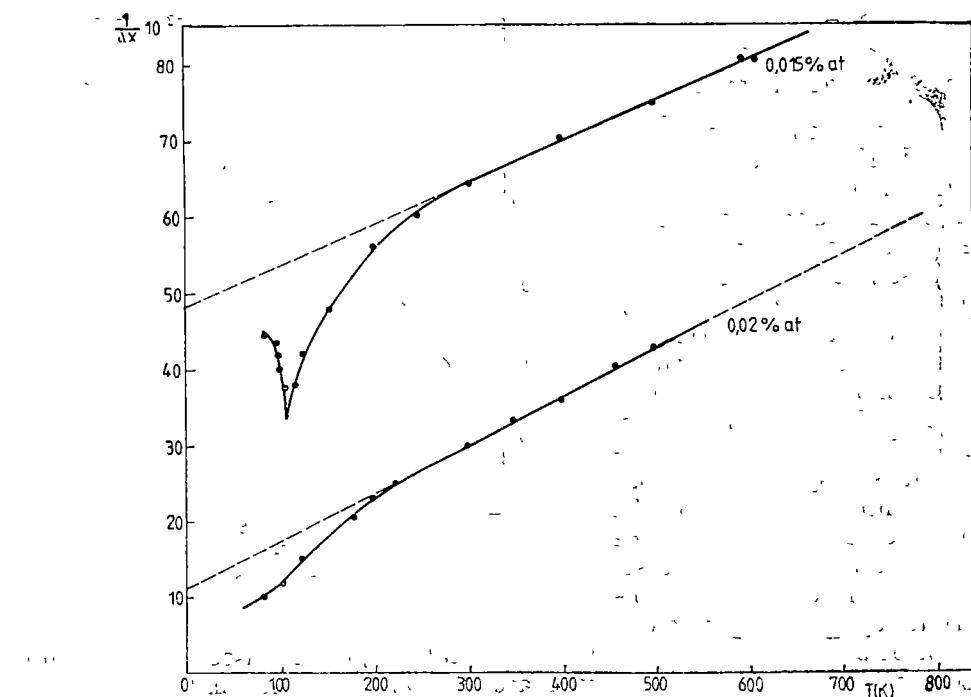


Fig. 1.

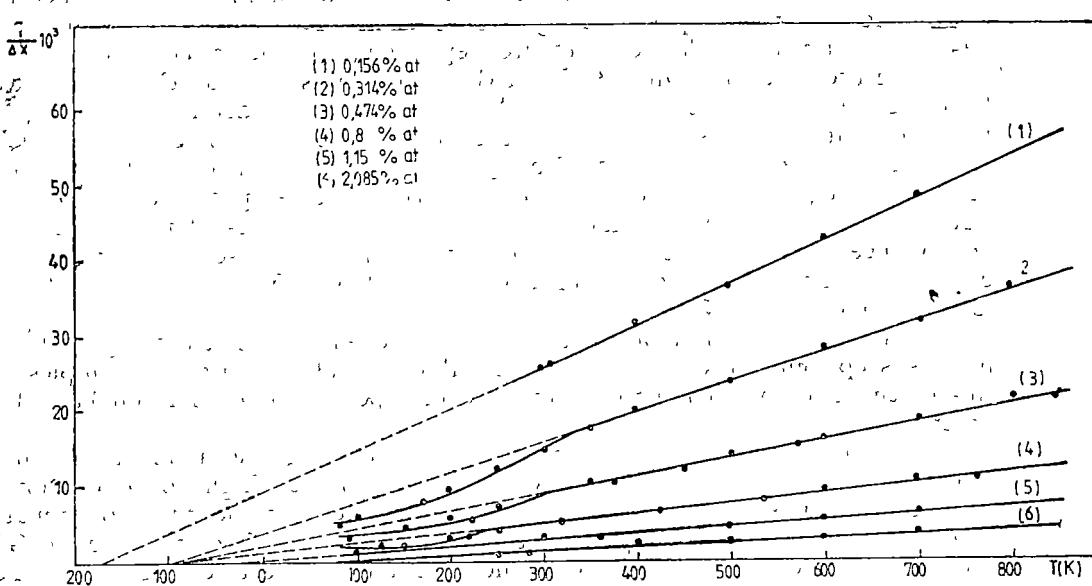


Fig. 2.

the lowest gadolinium contains 0.015 at. % Gd, for which the dependence  $\frac{1}{x} (T)$  has a very sharp minimum around 108 K temperature. This minimum in thermal variation of the reciprocal magnetic susceptibility may be very easily correlated with the antiferromagnetic ordering of the gadolinium magnetic moments, and the temperature corresponding to the minimum critical Néel temperature. From the first and second figure it is easy to notice that Néel temperature shifts to the lower temperatures when the gadolinium contains increase.

It is interesting to underline that the anomalous temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility maintains itself even for the samples which are no longer in the solid solubility phase, except the last 2.06 at. % Gd concentration.

In the purpose to elucidate the nature of the minimum of the temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility shown in figure 1, it has been determined the temperature dependence of the specific heat at constant pressure given in figure 3. From this figure it is obvious that the specific heat presents an anomaly at 109 K. This anomaly is characteristic for magnetic phase transition. So we can conclude that the anomaly corresponds to Néel temperature, and the investigated alloys are antiferromagnetic at low temperatures. The negative values of the paramagnetic Curie temperatures,  $\theta_p$ , given in figure 4, as concentration function, confirms these results. The concentration dependence of the paramagnetic Curie temperatures decreases linearly with concentration decrease of gadolinium atoms and below 0.05 at. % Gd it suddenly falls down to -900 K.

From the linear part of the temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility the Curie constant values for all investigated samples and finally the effective magnetic moment values per gadolinium atom have been determined.

The concentration dependence of the effective magnetic moment per gadolinium atom is shown in figure 5. One can see that at high concentrations of gadolinium atoms, the value of the effective magnetic moment is approximately constant, and equal to  $8.4 \mu_B$ , greater than  $7.98\mu_B$  which corresponds to  $Gd^{3+}$  ion state. Below the 0.314% at. % Gd concentration the effective magnetic moment value increases as the gadolinium atom concentration decreases, and reaches  $31.84 \mu_B$  for 0.015 at. % Gd.

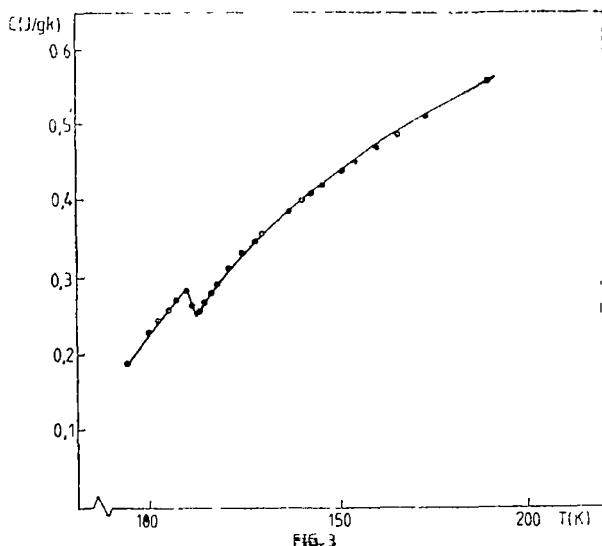


Fig. 3.

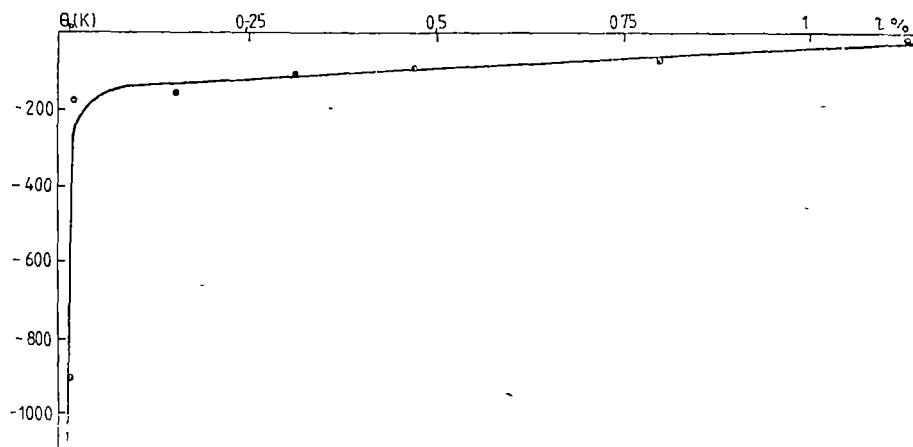


Fig. 4.

The magnetic behaviour of these alloys is very interesting and very strange, especially for the solid solubility region. The emphasized antiferromagnetism and the extremely high values of the effective magnetic moment per gadolinium atom are not very usual in such a type of alloys.

These so interesting effects can be explained by the high density of states of the conduction electron at the Fermi level. The antiferromagnetic coupling between the magnetic moments of gadolinium is determined by an indirect exchange coupling through the conduction electrons of the Ruderann-Kittel-Kasuya-Yosida type (5), the alloys being diluted

These effects can be explained by the high density of states of the conduction electron at the Fermi level. The antiferromagnetic coupling between the magnetic moments of gadolinium is determined by an indirect exchange coupling through the conduction electrons of the Ruderann-Kittel-Kasuya-Yosida type (5), the alloys being diluted

The presence of the gadolinium strong localized magnetic moment of  $7.98\mu_B/\text{Gd}$  gives rise to a strong polarization of the conduction electrons around the  $\text{Gd}^{3+}$  ions in the crystalline lattice, and by this to a giant effective magnetic moment per gadolinium atom

In order to illustrate the effects of the strong polarization of the conduction electrons by the localized magnetic moments of the gadolinium ions, in figure 6 we represented comparatively the temperature dependence of the magnetic susceptibility measured for the samples with 0.015 and 0.02% at. Gd

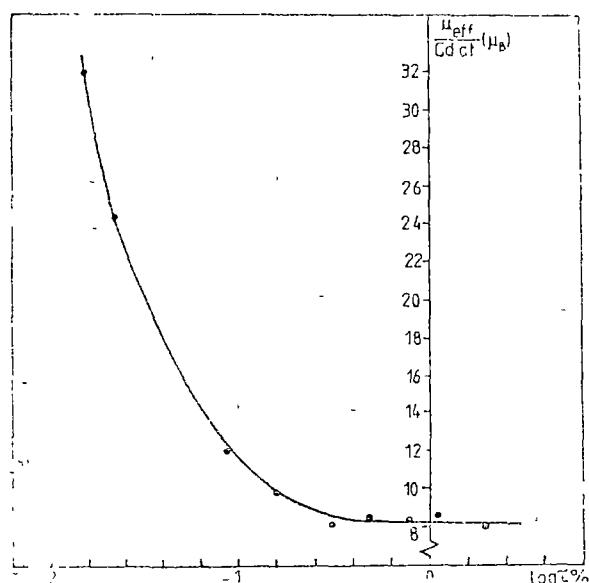


Fig. 5.

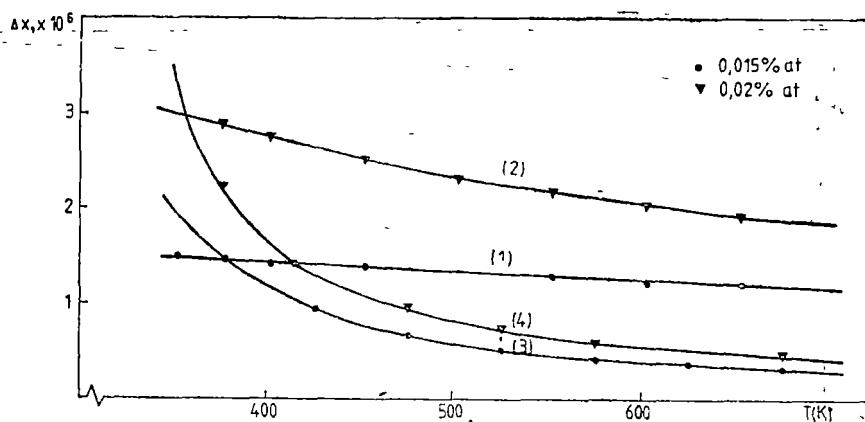


Fig. 6.

(curves 1 and 2) from which the Pauli paramagnetic contribution of magnesium atoms has been extracted and also corrected with ionic diamagnetism of gadolinium and magnesium, towards the susceptibility of a corresponding proportion of pure gadolinium metal (curves 3 and 4). One can see from this figure that the measured magnetic susceptibility of alloys is much higher than the magnetic susceptibility of the pure metallic gadolinium corresponding to the proportion of 0.015 at. % Gd and 0.02 at. % Gd in alloys. The difference in the value of magnetic susceptibility of the alloys is arising exclusively from the polarizing effect of the conduction electrons, and by this, also the giant effective magnetic moments per gadolinium atom we had determined.

**4. Conclusions.** The magnesium-gadolinium alloys system with cubic crystalline lattice presents interesting magnetic behaviour determined by the alloying between magnesium which is a Pauli paramagnetic metal with temperature independent magnetic susceptibility, and gadolinium which is a ferromagnetic metal with a strong localized magnetic moment of 4f electrons.

Because of the indirect exchange interaction between 4f electron of gadolinium ions and conduction electronic system of Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida type, the magnetic moment of gadolinium atoms give rise to an antiferromagnetic structure characterized by an anomalous temperature dependence of the magnetic susceptibility and specific heat around the Néel critical temperature.

As a consequence of the polarization mechanism of the conduction electronic system around the gadolinium ions, a giant value of the effective magnetic moment per gadolinium atom was obtained. The giant value of the magnetic moment is increasing as the gadolinium concentration decreases, so for 0.015 at. % Gd the effective magnetic moment per gadolinium atom is 31.84  $\mu_B$ .

(Received March 14, 1985)

#### REFERENCES

- 1 E. M. Savitzkii, V. F. Terehova, E. S. Stepanov, Izv. An SSSR, OTN, Gornoe delo i metallurgia, Nr. 3, 1960
- 2 A. Iandelli, Acta Nazl. Lincei, Rend. Class. Sci. Fiz. Met. Nat. 1960 V. 29, p. 62-69.

3. V. I. Tchetchernikov, I. Pop, PTE., 5, 180-182 (1964)
4. F. Kelemen, A. Neda, Studia Univ. Babes-Bolyai, Ser Phys Fasc 2, 39, 1970
5. Kei Yosida, Phys Rev, 106 (1957), 5, p 893-898

**COMPORTAREA MAGNETICĂ ȘI CĂLDURA SPECIFICĂ A ALIAJELOR DILUATE DE  
Mg—Gd**  
(Rezumat)

S-a studiat dependența de temperatură a susceptibilității magnetice în domeniul de temperatură 80-800 K, pentru o serie de aliaje diluate de Mg—Gd de concentrație 0,015, 0,021, 0,156, 0,314, 0,474, 0,81 și 1,5 procente atomice de gadoliniu. În domeniul temperaturilor ridicate, peste 400 K, valoarea reciprocă a susceptibilității magnetice variază liniar în funcție de temperatură, conform legii Curie-Weiss. În domeniul temperaturilor scăzute, sub 400 K, variația nu este liniară, prezintă o anomalie sistematică, caracteristică transformărilor de fază de speță a două, de tip antiferomagnetic. În cazul probei de concentrație 0,015% at Gd, valoarea reciprocă a susceptibilității prezintă un minim pronunțat la temperatura de 108 K, temperatură ce corespunde temperaturii Néel. Acest minim al susceptibilității magnetice este în concordanță bună cu anomalia observată la temperatura de 109 K în dependența căldurii specifice de temperatură, anomalie ce este caracteristică transformărilor de fază de speță a două.

Momentul magnetic efectiv determinat pe atom de gadoliniu este foarte mare, fiind un moment gigant de valoare  $\mu = 31,8 \mu_B$  pentru 0,015% at Gd și  $8,17 \mu_B$  pentru 0,315% at Gd.

## MAGNETIC PROPERTIES OF SOME $\alpha$ (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) TERNARY COMPOUNDS

OLIVIA POP, LIVIU STĂNESCU and LILIANA POP

**1. Introduction.** The ternary oxidic system  $\alpha$ (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) has in the composition triangle a broad region of solid solubility of the components, except the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> side, where the solubility of the two components is limited only at the extremity of the side, so determining in the phase diagram of the system a lacuna of miscibility. The crystalline structure of the ternary solid solutions is rombohedral of the corindon type. Two phases of ternary solid, solutions with rombohedral structure of corindon type [1—3] coexist in the lacuna of miscibility, one of them containing more  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

According to the neutronographic data [4, 5],  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides are antiferromagnetic with the spin magnetic moments orientated antiparallel on the crystallographic direction <111> for Cr<sup>3+</sup> ions in  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and alternative beyond two Fe<sup>3+</sup> ions in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively. The  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> component is diamagnetic. The interaction of all the three components in the solid solution determines in first approximation a ferrimagnetic spin structure, the magnetic moments of Fe<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> ions being different in magnitude [6].

The presence of component  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in different concentrations in the compound may change the magnetic structural picture as magnetic diluant by attenuating the exchange interaction intensity and as partner which may change the reaction in the solid phase. This is the reason we took again the investigation of the compounds  $\alpha$ (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**2. Experimental.** The samples preparation was described in [6], and their molar concentration is given in Table 1. The samples concentration was chosen so that the number of the spins be constant in all samples.

*Table 1*

Sample number	1	2	3	4	5	6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol %	4.55	11.36	18.18	56.82	63.64	70.45
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol %	59.09	47.73	36.36	38.64	27.27	15.91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol %	36.96	40.91	45.45	4.55	9.09	13.64
T <sub>1</sub> , K	<100	<100	<100	620	670	730
T <sub>2</sub> , K	170	274	294	820	1,040	—
$\mu_{eff}/\mu_{eff}$ , $\mu_B$	3.11	3.48	3.41	5.001	5.005	5.31
$\mu_{eff}$ calc., $\mu_B$	3.23	3.34	3.43	5.069	5.136	5.204

The magnetic susceptibility was measured using a Weiss-Forrer equipment with  $10^{-8}$  cm<sup>3</sup>/g sensitivity [7], in the temperature range 80—1,250 K, and magnetic field intensity of 4,820 Oe.

**3 Experimental results and their interpretation.** The temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility is given in figure 1. On the figure

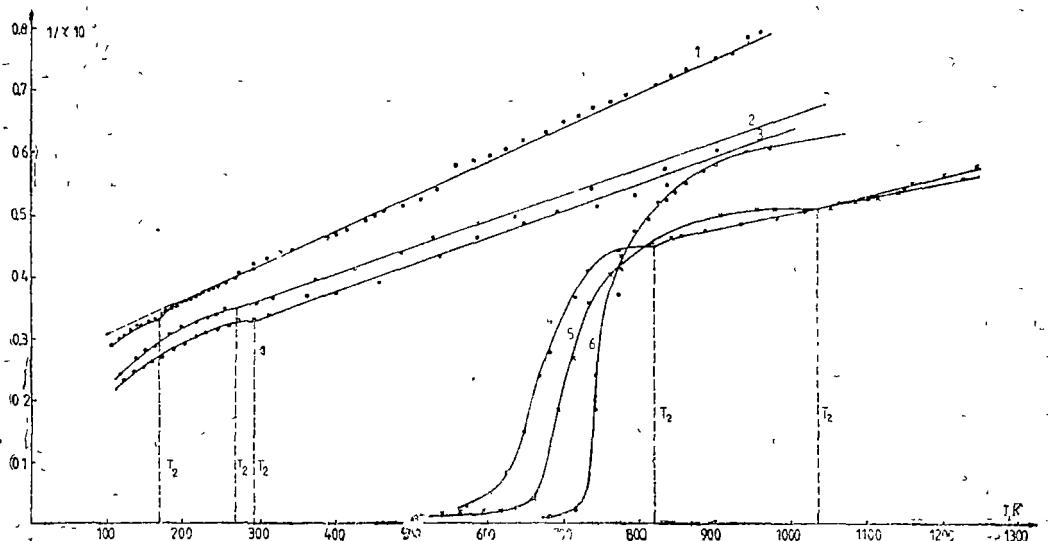


Fig. 1.

one can see that with  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  increasing, the magnetic susceptibility of the compounds increases, while the temperature dependence picture of the reciprocal magnetic susceptibility radically changes with the exchange interaction intensity increase. A common characteristic for all the investigated samples is the ferrimagnetic behaviour, beginning from the low temperature. The first three samples, with less  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  concentration, are ferrimagnetic ordered below 100 K, while the other three samples with high concentration of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  have the critical temperature,  $T_1$ , when the ferrimagnetic ordering vanishes, including the temperature range between 600 and 800 K.

In the temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility for samples 1 - 3 (Fig. 1), one can see in the first place non-linear variation followed by a minimum and an extended linear variation, corresponding to a Langevin paramagnetism. For samples 4 and 5 the thermal variation is somehow similar to the ferrimagnetic one in the paramagnetic region, but without asymptotic part, because there is a minimum followed by a linear dependence  $1/\chi(T)$ . Only the last sample, 6, has a typical thermal variation  $1/\chi(T)$  as for the ferrits with two sublattices, obeying the Néel law

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{T}{C} - \frac{\sigma}{T - \theta},$$

where  $\chi_0$ ,  $\sigma$ ,  $\theta$  are the constants depending on the molecular field coefficients, and  $C$  is the Curie constant, connected with the effective magnetic moment. Thus, for the more concentrated in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  samples a ferritisation process in the spinel structure begins. If the observed minimum in the thermal variation  $1/\chi(T)$  for samples 1 - 5 is marked by  $T_2$ , as critical temperature corresponding to a second order phase transition from the antiferromagnetic state in the para-

magnetic state, then we have less usual succession of two second order phase transitions ferrimagnetism — antiferromagnetism and antiferromagnetism — paramagnetism. The values of the corresponding critical temperatures for the observed phase transitions are given in Table 1. The critical temperature,  $T_1$ , corresponds to the transition from noncollinear ferrimagnetic spin structure to collinear antiferromagnetic spin structure, according to the Yafet and Kittel model [8]. Therefore, the critical temperature,  $T_2$ , represents the Néel temperature,  $T_2 = T_N$ .

The noncollinear character of the magnetic spin structure for samples 4 and 5 in comparison with sample 6 is clearly pointed out in figure 2, which represents the temperature dependence of the specific intensity of magnetisation,  $\sigma(T)$ . One can see that the value of the intensity of magnetisation for sample 6 is about three times greater than that corresponding to samples 4 and 5, and has the usual form for the collinear ferrimagnet, according to the Néel molecular field theory [9].

From the slope of the linear part of temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility (Fig. 1) we have determined the value of the Curie constants and then the values of the effective magnetic moments per compound formula, and finally dividing the obtained results by  $\sqrt{2}$  the values of the effective magnetic moment per unit formula were determined. These values are in good agreement with the values calculated by using the formula

$$\mu_{\text{eff/uf}} = [f_1(\mu_{\text{Fe}^{3+}})^2 + f_2(\mu_{\text{Cr}^{3+}})^2]^{1/2}$$

where  $f_1$  and  $f_2$  are the molar fractions for  $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\alpha-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\mu_{\text{Fe}^{3+}} = 5.92 \mu_B$  and  $\mu_{\text{Cr}^{3+}} = 3.87 \mu_B$  are the theoretical effective magnetic moments values [10].

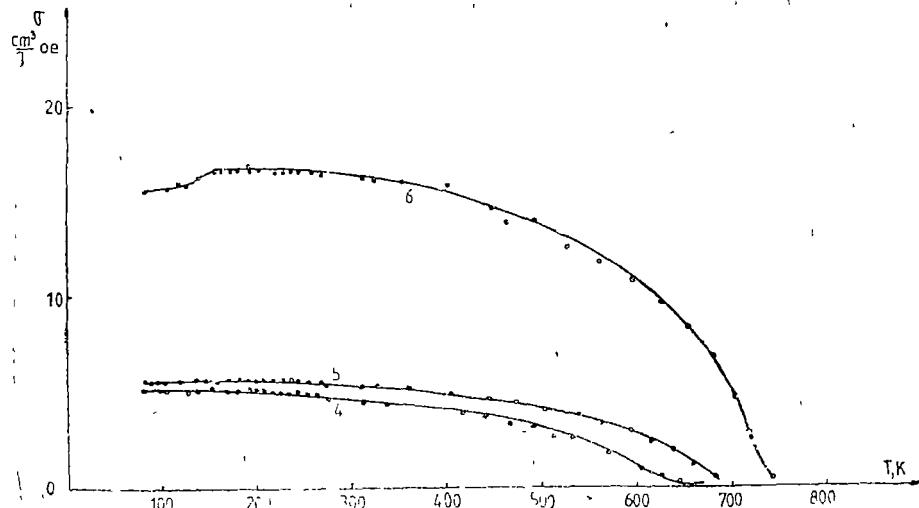


Fig. 2.

**4. Conclusions.** The ternary  $\alpha(\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3)$  investigated compounds in the solid solubility region present a succession of second order phase transitions colinear — noncolinear ferrimagnetism — antiferromagnetism — paramagnetism.

The magnetic susceptibility value increases with the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  concentration increase

The effective magnetic moment values per unit formula determined from the paramagnetic regions are in very good agreement with the calculated ones, using the theoretical values of the effective magnetic moments for the  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  ions.

The  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  concentration increase determines a ferritisation process in the ternary compounds having more than 63–64 mol % of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . So the sample with 70.45 mol %  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  presents "only" colinear ferrimagnetic-paramagnetic phase transition.

(Received March 15, 1985)

1. A. Muñoz, S. Somfy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 603 (1959).
2. H. E. von Steinwehr, *Z. für Kristallographie*, **125**, 377 (1967).
3. M. Cristea, Teza "P. Traian Vuia", Timisoara (1984).
4. C. G. Shull, W. A. Strausser, *Phys. Rev.*, **83**, 383 (1951).
5. C. N. B. Böckhausen, *J. Chem. Phys.*, **21**, 961 (1953).
6. O. Pop, B. Bulai, S. I. Pop, *Seriaj electromechanica*, **15**, 19 (1972).
7. I. Pop, V. I. Techetchnikov, *Priroda i tehnika experimenta*, **5**, 180 (1964).
8. V. Vafet, Ch. Kittel, *Phys. Rev.*, **87**, 290 (1952).
9. L. Neel, *Ann. de Phys.*, **3**, 137 (1948).
10. P. W. Sellwood, *Magnetochimistry*, Moskva, (1958); p. 175.

S-au studiat din punct de vedere magnetic între 100 și 1200 K un număr de șase probe cu diferite concentrații de  $\alpha(\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3)$  în fază de soluții solide cu structură cristalină romboedrică de tipul corindonului. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice reciproce prezintă o serie de anomalii pentru primele 5 probe, relevând o succesiune de tranziții de fază de ordinul al doilea, de tipul ferrimagnetism-colinear  $\rightarrow$  ferrimagnetism necolinear  $\rightarrow$  antiferomagnetism — paramagnetism.

La concentrații mai ridicate de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  apare un proces de ferritizare, astfel că proba a șasea prezintă o dependență de temperatură a intensității de magnetizare specifică și a susceptibilității magnetice reciproce caracteristice pentru un ferimagnetic cu o structură de spin colinară cu două subțele.

Valorile momentelor magnetice efective pe formula unitate determinate din regiunea paramagnetică sunt în foarte bună concordanță cu valorile-momentelor magnetice calculate luând în considerare valoările teoretice ale momentelor magnetice pe hîrtiu ionilor  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Cr}^{3+}$ .

În continuare se prezintă rezultatul unei probe de  $\alpha(\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3)$  cu o concentrație de 70.45 mol %, care prezintă o suscep-

# WHISTLER WAVES EXCITATION BY A WARM RELATIVISTIC ELECTRON BEAM

J. KARÁCSONY and S. COLDEA

**I. Introduction.** Whistler waves are readily excited in experiments and in nature. The frequencies of whistler waves excited in atmosphere lie in the audible range and are detectable as radionoises. Their excitation by a monoenergetic, as well as, by a warm nonrelativistic electron beam has already been considered [1]. Instabilities of whistler waves arising in a plasma penetrated by a gyrating electron beam moving along the magnetic field were theoretically studied by Zayed and Kitsenko [2]. It should be noticed that the excitation of whistler waves by the helical beam occurs both at negative (anomalous Doppler effect) and positive (normal Doppler effect) numbers of harmonic. In our paper we will study the generation of whistler waves due to the anomalous Doppler effect and Cherenkov excitation as a result of the interaction of a warm relativistic electron beam with a cold magnetized plasma.

**II. Dispersion relation.** Unlike other papers concerned with the study of electron beam-plasma interaction and which neglect the self-magnetic field of the beam, in our paper, to avoid any contradiction with Maxwell's equations arising from the omission of this self-magnetic field, we will assume that in plasma there is a homogeneous return current. It is well-known that an intense relativistic electron beam can propagate in the presence of a dense plasma by inducing a plasma return current which is approximately equal and opposite to the beam current [3]. In this way the selfmagnetic field of the system is nearly zero, but on the other hand in the unperturbed state the plasma electrons are no longer at rest, so the plasma contains a current flow. We will consider a relativistic electron beam with number density  $n_{bo}$  and we will assume that the average velocity of beam electrons  $v_0$  is parallel to the external magnetic field  $\vec{B}_0$ , oriented along the positive  $Oz$  axis. The plasma electrons producing the return current have a mean velocity.

$$\vec{v}_1 = -(n_{be}/n_0)\vec{v}_0 \quad (1)$$

where  $n_0$  denotes the plasma electron density satisfying the condition  $n_0 \gg n_{bo}$

Expression (1) for the plasma electron mean velocity follows from the current neutralization condition

$$\vec{j}_{bo} + \vec{j}_{pe} = 0 \quad (2)$$

where  $\vec{j}_{bo} = -en_{bo}\vec{v}_0$  and  $\vec{j}_{pe} = -en_0\vec{v}_1$  denote the unperturbed beam current density and plasma current density, respectively.

Considering small perturbations of the system from a steady state and for the situations in which all perturbations from uniformity vary as  $\exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} -$

$-\omega t)$ ], the general dispersion equation for the plasma waves can be written as [2]

$$AN^4 + BN^2 + C = 0 \quad (3)$$

$$A = \epsilon_{11} \sin^2 \theta + \epsilon_{33} \cos^2 \theta + 2\epsilon_{13} \sin \theta \cos \theta$$

$$B = 2(\epsilon_{12}\epsilon_{23} - \epsilon_{22}\epsilon_{13}) \sin \theta \cos \theta + \epsilon_{13}^2 - \epsilon_{11}\epsilon_{33} - (\epsilon_{22}\epsilon_{33} + \epsilon_{23}^2) \cos^2 \theta - (\epsilon_{11}\epsilon_{22} + \epsilon_{12}^2) \sin^2 \theta \quad (4)$$

$$C = \epsilon_{33}(\epsilon_{11}\epsilon_{22} + \epsilon_{12}^2) + \epsilon_{11}\epsilon_{23}^2 + 2\epsilon_{12}\epsilon_{23}\epsilon_{13} - \epsilon_{22}\epsilon_{13}^2$$

where  $N^2 = k^2 c^2 / \omega^2$ ,  $\epsilon_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) are the dielectric tensor components of the system and  $\theta$  represents the angle between the wave vector  $\vec{k}$  and the direction of the external magnetic field  $\vec{B}_0$ . (One assumes that the wave vector  $\vec{k}$  lies in the  $xOz$  plane).

The dielectric tensor can be expressed by means of the conductivity tensor  $\sigma$  in the following way [4]

$$\epsilon_{ij} = \delta_{ij} + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma_{ij} \quad (5)$$

The conductivity tensor components (more exactly  $4\pi i \omega \sigma_{ij}$ ) for a relativistic electron beam - cold magnetized plasma system have been calculated [5]. Taking into account that  $n_{bo} \ll n_o$  and expanding (3) with respect to ratio  $\eta = n_{bo}/n_o \ll 1$  and retaining only the linear term, we can write the dispersion relation for the electromagnetic wave under the form:

$$D_0 + D' = 0 \quad (6)$$

where

$$D_0 = (\epsilon_1^0 \sin^2 \theta + \epsilon_3^0 \cos^2 \theta) N^4 - [\epsilon_1^0 \epsilon_3^0 (1 + \cos^2 \theta) + (\epsilon_1^{0^2} - \epsilon_2^{0^2}) \sin^2 \theta] N^2 + \epsilon_3^0 (\epsilon_1^{0^2} - \epsilon_2^{0^2}) \quad (7)$$

and

$$\begin{aligned} D' = & (\epsilon_{11}' \sin^2 \theta + \epsilon_{33}' \cos^2 \theta + 2\epsilon_{13}' \sin \theta \cos \theta) N^4 + [2 \sin \theta \cos \theta (i\epsilon_{23}' - \epsilon_{11}') - \\ & - \epsilon_{13}' \epsilon_{33}' (1 + \cos^2 \theta) - \epsilon_3^0 (\epsilon_{11}' + \epsilon_{22}' \cos^2 \theta) - \epsilon_1^0 (\epsilon_{11}' + \epsilon_{22}') \sin^2 \theta - 2i\epsilon_2^0 \epsilon_{12}' \sin^2 \theta] N^2 + \\ & + \epsilon_{33}' (\epsilon_1^{0^2} - \epsilon_2^{0^2}) + \epsilon_1^0 \epsilon_3^0 (\epsilon_{11}' + \epsilon_{22}') + 2i\epsilon_2^0 \epsilon_3^0 \epsilon_{12}' \end{aligned} \quad (8)$$

is a small correction to  $D_0$ .

In expressions (7) and (8) we used the following notations:

$$\begin{aligned} \epsilon_1^0 &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_e^2} \\ \epsilon_2^0 &= \frac{\omega_p^2 \omega_e}{\omega(\omega^2 - \omega_e^2)} \\ \epsilon_3^0 &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\varepsilon'_{11} = -\eta \left[ \frac{2\omega_p^2 \vec{k} \cdot \vec{v}_0}{\omega^2 - \omega_e^2} \left( \frac{1}{\omega} - \frac{\omega_e^2}{\omega^2 - \omega_e^2} \right) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_e^2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} n^2 B_n A_n \right] \quad (8)$$

$$\varepsilon'_{12} = i\eta \left\{ \frac{\omega_p^2 \omega_e \vec{k} \cdot \vec{v}_0}{(\omega^2 - \omega_e^2)^2} \left( \frac{1}{\omega} - \frac{2\omega}{\omega^2 - \omega_e^2} \right) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_e^2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} n^2 B_n \left[ \left( \frac{n}{\omega} - 1 \right) A_n + A_{n+1} \right] \right\} \quad (9)$$

$$\varepsilon'_{22} = -\eta \left\{ \frac{\omega_p^2 \omega_e \hbar v_0 \sin \theta}{\omega^2 - \omega_e^2} \left( \frac{1}{\omega} - \frac{\omega_e^2}{\omega^2 - \omega_e^2} \right) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_e^2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} B_n \left[ \left( \frac{n}{\omega} - \frac{2n}{\omega_e^2} - 2 \right) A_n + 2 A_{n+1} \right] \right\} \quad (10)$$

$$\varepsilon'_{23} = i\eta \left\{ \frac{\omega_p^2 \omega_e \hbar v_0 \sin \theta}{\omega^2 (\omega^2 - \omega_e^2)} + \frac{\omega_p^2 \tan \theta}{\omega \omega_e \gamma_0} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \left[ \left( \frac{n}{\omega} - 1 \right) A_n + A_{n+1} \right] \right\} \quad (11)$$

The corresponding values of  $\varepsilon'_{11}$ ,  $\varepsilon'_{12}$ ,  $\varepsilon'_{22}$  and  $\varepsilon'_{23}$  are obtained by substituting the expressions for  $A_n$  and  $B_n$  given in (1) and (2) into (8), (9), (10) and (11) respectively.

$$(12) \quad A_n = \exp(-a) I_n(a) = \frac{1}{2} \left( 1 + e^{-2a} \right)$$

$$(13) \quad \begin{aligned} & \left( \frac{v_0}{s} \right)^2 - \left( \frac{v_0}{s} \right)^2 + \frac{B_n}{\gamma_0} = \frac{1}{T_{\perp}} \left( \frac{n \omega_e}{e \hbar k_B \gamma_0} \right) Z(s_n) \frac{T_{\perp}}{T_{\parallel}} Y(s_n) - \frac{1}{\gamma_0} \left( 0.5 \cos \theta + 0.5 \sin \theta \right) = 0 \\ & - \left( \frac{v_0}{s} \right)^2 - C_n \frac{n \omega_e}{\omega} \left[ \frac{v_0}{s} Z(s_n) + \left( \frac{T_{\perp}}{T_{\parallel}} \right) Y(s_n) \right] + 0.5 \left( \frac{T_{\perp}}{T_{\parallel}} \right) Y(s_n) - 0.5 \left( 0.5 \cos \theta + 0.5 \sin \theta \right) = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

where

$$(15) \quad \omega_p = \left( \frac{4\pi n_0 e^2}{m} \right)^{1/2}, \quad \omega_e = \frac{e B_0}{m c}, \quad \gamma_0 = \left( 1 - \frac{v_0^2}{c^2} \right)^{-1/2} \text{ and } a = \frac{\hbar^2 u_{\perp}^2 \gamma_0^2 \sin^2 \theta}{\omega^2 \omega_e^2}$$

The perpendicular and parallel mean square velocity differences from the average velocity  $\bar{u}_{\perp}^2$  and  $\bar{u}_{\parallel}^2$  have been defined by the following relations.

$$T_{\perp} = m \gamma_0 \bar{u}_{\perp}^2 \quad \frac{\frac{\omega}{\omega_e} \frac{\omega}{\omega}}{(\omega - \omega_e)^2} = 0 \quad (16)$$

$$T_{\parallel} = m \gamma_0^2 \bar{u}_{\parallel}^2$$

where  $T_{\perp}$  and  $T_{\parallel}$  are the perpendicular and parallel beam temperatures, respectively.

In the above expressions we still used the plasmat dispersion functions [6]:

$$+ 0 \cdot \text{exp}(-s_n^2) - \frac{\omega}{\omega_p} Z(s_n) = \frac{(2\pi)^{1/2}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-t^2/2) \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right) \frac{\exp(-s_n^2)}{t - s_n - i\varepsilon} \quad (11)$$

$$+ \sqrt{V_0} (0 \cdot \text{exp}(-s_n^2) + 0 \cdot \text{exp}(-s_n^2)) Y(s_n) = 1 + \left[ s_n Z(s_n) - \left( \omega_p + \omega_p - \frac{s_n}{\omega_p} \right) \right] + \sqrt{V_0} (0 \cdot \text{exp}(-s_n^2) + 0 \cdot \text{exp}(-s_n^2))$$

with

$$\left( 1 + s_n \left( 1 + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\omega_p}{\omega} \right) \right) \right) \frac{\omega}{\omega_p} = \frac{0 \cdot \text{exp}(-s_n^2)}{s_n} = \frac{\omega_p - (\vec{k} \cdot \vec{v}_0 - i\omega_p \gamma_0)}{k_s \bar{v}_{||}} \left( 1 + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\omega_p}{\omega} \right) \right) \left( 1 - \frac{\omega_p}{\omega} \right)$$

and the Bessel functions  $I_n$  of the first kind of imaginary argument +

**III Whistler waves excitation.** In the zero approximation term  $D'$  in equation (6) may be omitted. Equation  $D_0 = 0$  then gives the dispersion equation for a cold magnetized plasma. For the general case of oblique wave propagation this is a very complicated equation and analytic solutions can be obtained only for certain frequency ranges. Assuming,  $\omega_p \gg \omega_e \gg \omega$ , at  $\theta$  different from  $\pi/2$ , from  $D_0 = 0$  the following expression can be obtained for the whistler frequencies  $\omega_w$  [4]

$$+ \sqrt{V_0} \left( \vec{k} \cdot \vec{v}_0 - \omega_p \right) \frac{\omega}{\omega_p} = \frac{\omega_p c^2 k_p^2 \cos \theta}{\omega_p^2} + 0 \cdot \text{exp}(-s_n^2) - 0 \cdot \text{exp}(-s_n^2) \quad (12)$$

Now, retaining the small correction  $D'$ , we observe that the roots of the dispersion relation for the beam-plasma system will be in the neighbourhood of the roots of  $D_0 = 0$ . Expanding equation (6) about  $\omega_w$  yields to lowest order.

$$\left( \frac{\partial D_0}{\partial \omega} \right)_{\omega=\omega_w} \delta\omega + D'(\omega_w) = 0 \quad (13)$$

We are mostly interested in the imaginary part of  $\delta\omega$ , that can be written as

$$+ \sqrt{V_0} \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^{1/2} \text{Im} \delta\omega = - \frac{\text{Im} D'(\omega_w)}{\left( \frac{\partial D_0}{\partial \omega} \right)_{\omega=\omega_w}} \frac{\omega}{\omega_p} \quad (14)$$

The imaginary part of  $D'$  results from the imaginary part of  $Z(s_n)$ . Writing this function under the form [6].

$$(81) \quad \left[ (0 \cdot \text{exp}(-s_n^2) - 1) \sqrt{V_0} \right] + \sqrt{V_0} \left( 1 + \frac{1}{2} \right) \frac{0 \cdot \text{exp}(-s_n^2)}{\omega_p} \delta\omega - Z(s_n) = - \exp(-s_n^2/2) \left[ e^{s_n^2/2} d\xi - i \left( \frac{\pi}{2} \right)^{1/2} \right] \quad (15)$$

and taking into account that in the case when for a certain number  $n$  equal to  $n'$ , the expression  $\omega_w - \vec{k} \cdot \vec{v}_0 - \omega_p \gamma_0$  tends to zero,  $\text{Im} Z(s_n)$  with  $n \neq n'$

are small compared with  $ImZ(s_n)$ , we obtain for  $ImD'(\omega_w)$  the following expression:

$$\begin{aligned}
 ImD' = & \eta \frac{\omega_p^2 n' \omega_e}{\omega_w^2 k_z \bar{u}_{||} \gamma_0^2} \left( \frac{\pi}{2} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{s_{n'}^2}{2} \right) \left\{ \frac{\omega_p^2 N^4}{k_z^2 \bar{u}_{||}^2} A_{n'} + \frac{n'^2}{a} A_{n'} [\varepsilon_1^0 \varepsilon_3^0 - (\varepsilon_1^0 \sin^2 \theta + \varepsilon_3^0 \cos^2 \theta) N^2 + \right. \\
 & + \varepsilon_3^0 N^2] + \left[ \left( \frac{n'^2}{a} - 2n' + 2a \right) A_{n'} - 2a A_{n'+1} \right] \cdot [\varepsilon_1^0 \varepsilon_3^0 - (\varepsilon_1^0 \sin^2 \theta + \varepsilon_3^0 \cos^2 \theta) N^2] + \\
 & + 2\varepsilon_2^0 n' \left[ \left( \frac{n'}{a} - 1 \right) A_{n'} + A_{n'+1} \right] (\varepsilon_3^0 - N^2 \sin^2 \theta) - 2 \frac{k_z v_0 \gamma_0 \sin^2 \theta}{\omega_e} \left[ \varepsilon_2^0 \left( \left( \frac{n'}{a} - 1 \right) A_{n'} + A_{n'+1} \right) + \right. \\
 & \left. + \varepsilon_1^0 \frac{n'}{a} A_{n'} \right] N^2 + \left( \frac{k_z v_0 \gamma_0 \tan \theta}{\omega_e} \right)^2 \frac{A_{n'}}{a} [\varepsilon_1^0 \varepsilon_3^0 - \varepsilon_2^0 \varepsilon_3^0 - \varepsilon_1^0 N^2 (1 + \cos^2 \theta)] \right\} \quad (16)
 \end{aligned}$$

when  $n' \neq 0$  (excitation by cyclotron resonance under the condition of anomalous Doppler effect), and

$$\begin{aligned}
 ImD' = & \eta s_0 \frac{T_{\perp}}{T_{||}} \left( \frac{\pi}{2} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{s_0^2}{2} \right) \left\{ \frac{\omega_p^2 \gamma_0 \sin^2 \theta}{\omega_e^2 a} A_0 N^4 + 2 \frac{\omega_p^2 a}{\gamma_0 \omega_w} (A_0 - A_1) \right. \\
 & [\varepsilon_1^0 \varepsilon_3^0 - (\varepsilon_1^0 \sin^2 \theta + \varepsilon_3^0 \cos^2 \theta) N^2] - 2 \frac{\omega_p^2 \sin^2 \theta}{\omega_w \omega_e} \varepsilon_2^0 (A_1 - A_0) N^2 + \\
 & \left. + \frac{\omega_p^2 \tan^2 \theta \gamma_0}{\omega_e^2 a} [\varepsilon_1^0 \varepsilon_3^0 - \varepsilon_2^0 \varepsilon_3^0 - \varepsilon_1^0 N^2 (1 + \cos^2 \theta)] \right\} \quad (17)
 \end{aligned}$$

when  $n' = 0$  (Cherenkov excitation).

(E1) The expression (16) for  $ImD'$  is one very complicated. In order to simplify it we will consider the small wave number limit ( $a \ll 1$ ). Keeping the terms of order  $\frac{1}{a}$  in (16), we obtain

$$\begin{aligned}
 (E1) \quad ImD' = & \eta \frac{\omega_p^2 n' \omega_e}{\omega_w^2 k_z \bar{u}_{||} \gamma_0^2} \left( \frac{\pi}{2} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{s_{n'}^2}{2} \right) \frac{A_{n'}}{a} \left\{ \frac{\omega_w^2 \gamma_0^2}{\omega_e^2} \sin^2 \theta N^4 + n^2 \right. \\
 & [2\varepsilon_1^0 \varepsilon_3^0 + 2\varepsilon_2^0 \varepsilon_3^0 + N^2 (\varepsilon_3^0 + \varepsilon_3^0 \cos \theta) + 2\varepsilon_2^0 \sin^2 \theta + 2\varepsilon_2^0 \sin^2 \theta] - \\
 & - 2n \frac{k_z v_0 \gamma_0 \sin^2 \theta}{\omega_e} (\varepsilon_2^0 + \varepsilon_1^0) N^2 + \left( \frac{k_z v_0 \gamma_0 \tan \theta}{\omega_e} \right)^2 [\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0 N^2 (1 + \cos^2 \theta)] \left. \right\} \quad (18)
 \end{aligned}$$

(E1) Now, writing  $D_0$  under the form

$$D_0 = \frac{\omega_p^2 (k_z^2 \bar{u}_{||}^2 + \omega_e^2)^2}{\omega_w^2} \frac{1}{\omega_e^2} \quad (19)$$

and taking into account that for whistler waves  $\omega_p \gg \omega_e \gg \omega_w$  and neglecting the higher-order terms in  $\frac{\omega_w}{\omega_e}$ , we obtain from (14)

$$Im\delta\omega = -\eta \frac{n^3 \omega_e^2}{k_z \bar{u}_{||} \gamma_0^2 (1 + c^2 k_z^2 / \omega_p^2)^2} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \exp\left(-\frac{s_{n'}^2}{2}\right) \frac{A_{n'}}{a} \left[ \frac{(1 + \cos \theta)^2}{\cos \theta} - \frac{\omega_w}{\omega_e} (2 + tg^2 \theta) \right] \quad (20)$$

It results from (20) that  $Im\delta\omega > 0$  only when  $n' < 0$ . Thus the whistler waves can be excited by a warm relativistic electron beam by cyclotron resonance under the condition of anomalous Doppler effect.

The growth rate for Cherenkov excitation can be obtained using expressions (18), (19) and (14). Neglecting the higher-order terms in  $\omega_w/\omega_e$ , after the algebraic calculations results

$$Im\delta\omega = -\eta \sqrt{\frac{\pi}{2}} s_0 \frac{T_{\perp}}{T_{||}} \frac{\omega_e}{\gamma_0} \frac{a(A_0 - A_1)}{(1 + c^2 k_z^2 / \omega_p^2)^2} \left( \cos \theta - \frac{\omega_w}{\omega_e} \right) \exp\left(-\frac{s_0^2}{2}\right) \quad (21)$$

Remembering that  $s_0 = (\omega - k_z v_0) / k_z \bar{u}_{||}$ , the instability ( $Im\delta\omega > 0$ ) appears when  $\omega < \vec{k}_z \vec{v}_0$ .

**IV Conclusion.** The unstable whistler mode solutions of the linear general dispersion relation for a warm relativistic electron beam propagating through an infinite cold magnetized plasma have been obtained. We find that the whistler modes can be excited by cyclotron resonance under the condition of anomalous Doppler effect and by the Cherenkov excitation. The growth rate for cyclotron resonance for small wave number limit and the growth rate for Cherenkov excitation have been calculated. The obtained expressions show that the parallel beam temperature retards the growth of the wave, but the cyclotron growth rate decreases more slowly than the Cherenkov growth rate, when the parallel beam temperature is increased. The relativistic electron beam excited return current has no influence on the growth rates of the excited whistler modes.

(Received March 20, 1985)

#### REFERENCES

- 1 K. N. Stepanov, A. B. Kitsenko, Zh. Tekh. Fiz. **31**, 167 (1961)
- 2 K. E. Zayed, A. B. Kitsenko, Plasma Physics **10**, 147 (1968)
- 3 R. Lee, R. N. Sudan, Phys. Fluids **14**, 1213 (1971).
- 4 A. I. Akhiezer, I. A. Akhiezer, R. V. Polovin, A. G. Sitenko, K. N. Stepanov, Electrodinamika plazmy, Izdatelstvo Nauka, Moskva, 1974
- 5 J. Karácsony, V. Selingei, Bull. Math. Soc. Sci. Math. R.S.R., **24** (72), 4, 363 (1980).
- 6 S. A. Bludman, K. M. Watson, M. N. Rosenbluth, Phys. Fluids **3**, 747 (1960).

găsesc în următoarele pagini.

# L'INSTABILITÉ MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE D'UN FLUIDE VISQUEUX-ÉLASTIQUE, IONISÉ, EN PRÉSENCE D'UN EFFET DE CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE. L'ÉQUATION DE DISPERSION

MIRCEA VASIU

(1)

**1. Introduction.** Dans le présent article nous voulons déduire l'équation de dispersion pour le cas de l'instabilité magnétohydrodynamique d'un *fluide visqueux-élastique, ionisé*, en présence d'un effet de *conductibilité thermique*. Le fluide se trouve sous l'action d'un champ magnétique, uniforme  $\vec{B}(0, 0, B_0)$ , et sous l'action de l'accélération gravitationnelle  $\vec{g}(0, 0, -g)$ . Nous admettons en même temps la présence d'un mouvement de rotation uniforme avec une vitesse angulaire  $\vec{\Omega}(0, 0, \Omega)$  dirigée d'après l'axe  $Oz$ . Nous utilisons les résultats obtenus par S. C. Hahn et K. Har [1], R. Sharama [2] et M. Vasiliu [3].

**2. Équations fondamentales pour l'état perturbé du fluide ionisé.** Le système des équations magnétohydrodynamiques pour l'état perturbé du fluide, en projection sur l'axe  $Oz$ , s'écrit de la manière suivante

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} + \frac{B_0}{\mu_0 \rho_0} \frac{\partial \xi}{\partial z} = \nu \Delta \xi + 2\Omega \frac{\partial w}{\partial z}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} - B_0 \frac{\partial \xi}{\partial z} = \nu_m \Delta \xi, \quad (5)$$

où  $w$  est la perturbation de la vitesse,  $\theta$  est la perturbation de la température,  $\delta B_z$  est la perturbation du champ magnétique,  $\zeta = (\text{rot } \vec{u})_z$  où  $\vec{u}(u, v, w)$  est la perturbation de la vitesse (considérée comme un vecteur),  $\xi = (\text{rot } \delta \vec{B})_z$ ,  $\lambda$  est le temps de relaxation des tensions,  $\lambda_m$  est le temps de retardement des déformations,  $\nu$  est le coefficient de viscosité cinématique,  $\alpha$  est le coefficient de expansion de volume du fluide,  $\gamma_m$  est le coefficient de viscosité magnétique du fluide ionisé,  $\chi$  est le coefficient de conductibilité thermique,  $\beta = \alpha$

$\frac{d\Theta}{dz}$ ,  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique du fluide;  $\nabla$  est l'opérateur nabla,  $\Delta$  est l'opérateur de Laplace.

Admettons que des petites perturbations se propagent dans le fluide sous la forme

$$\Psi(z, t) = \Phi(z) \exp(ik_x x + ik_y y + nt) \quad (6)$$

où  $\delta\phi = w$ ,  $\delta B_x$ ,  $\theta$ ,  $\zeta$ ,  $\xi$ ,  $\Phi(z) = W(z)$ ,  $K(z)$ ,  $\Theta(z)$ ,  $Z(z)$ ,  $X(z)$ ,  $\Phi(z)$  est l'amplitude d'onde,  $k_x$ ,  $k_y$  sont les composantes du vecteur d'onde  $\vec{k}$ ,  $n$  est la pulsation d'onde.

La substitution des perturbations (6) dans les équations (1)–(5) nous conduit au système d'équations, qui en projection sur l'axe  $Oz$ , s'écrit sous la forme

$$(1 + \lambda n)[n(D^2 - k^2)W + g\alpha k^2 \Theta - \frac{B_0}{\mu_0}(D^2 - k^2)DK + 2\Omega DZ] = 0 \quad (7)$$

$$-(\sigma - \omega - \lambda n)[v_m(D^2 - k^2)]K + B_0 DW, \quad (8)$$

$$[n - v(D^2 - k^2)]\Theta = \beta W, \quad (9)$$

où  $\lambda = \frac{B_0}{\mu_0} \frac{\partial \Theta}{\partial z}$ ,  $\beta = \frac{B_0}{\mu_0} \frac{\partial W}{\partial z}$ .

$$[n - v(D^2 - k^2)]Z = \frac{B_0}{\mu_0} DX + 2\Omega D\bar{W}, \quad (10)$$

$$-\frac{B_0}{\mu_0} \frac{d}{dz} [D^2 - k^2] \frac{d}{dz} K = \frac{B_0}{\mu_0} (\sigma - \omega - \lambda n)(v - v_m)(\omega - \lambda n), \quad (11)$$

Introduisons les grandeurs

$$a = k d, \quad \sigma = \frac{nd^3}{v}, \quad p_1 = \frac{v}{x}, \quad p_2 = \frac{v}{v_m}, \quad z = dz, \quad F = \frac{\lambda v}{d^2},$$

$$\Gamma = \frac{\lambda_0 v}{d^2}, \quad A = \frac{1 + \sigma F}{1 + \sigma F} \quad (12)$$

où  $d$  est une longueur caractéristique. Remplaçons les grandeurs (12) en équations (7)–(11), nous obtenons

$$(D^2 - a^2)[A(D^2 - a^2) - \sigma]W + \frac{B_0 d}{\mu_0 \rho_0 v}(D^2 - a^2)DK - \left(\frac{2\Omega d^3}{v}\right)DZ = \left(\frac{gad^2}{v}\right)a^2\Theta, \quad (13)$$

$$(D^2 - a^2)[A(D^2 - a^2) - \sigma]K + \left(\frac{B_0 d}{v_m}\right)DW = \left(\frac{B_0 d}{\mu_0 \rho_0 v}\right)DX, \quad (14)$$

$$(D^2 - a^2 - \psi_F \sigma)\Theta = \left(\frac{\theta d^2}{x}\right)W, \quad (15)$$

$$(D^2 - a^2 - \psi_F \sigma)Z = \left(\frac{2\Omega d}{v}\right)DW - \left(\frac{B_0 d}{\mu_0 \rho_0 v}\right)DX, \quad (16)$$

**3. L'équation de dispersion.** Éliminant les fonctions  $K, \Theta, Z, X$  entre les équations (13)–(17) on obtient l'équation de dispersion

$$(D^2 - a^2 - p_1\sigma)\{(D^2 - a^2)[(D^2 - a^2 - p_2\sigma)(D^2 - a^2 - \sigma) - QD^2] + A(D^2 - a^2 - \sigma)[D^2 - a^2 - p_2\sigma] - QD^2\}W = -Ra^2[(D^2 - a^2 - p_2\sigma)(D^2 - a^2 - \sigma) - QD^2](D^2 - a^2 - p_2\sigma)W, \quad (18)$$

où  $R = \frac{g\alpha\beta d^4}{\nu^2}$  est le nombre de Rayleigh,  $T = \frac{4\Omega^2 d^2}{\nu^2}$  est le nombre de Taylor,  $Q = \frac{B_0^2 d^2}{\mu_0 \rho_0 \nu^2 m}$ .

**4 Cas particuliers.** Pour le cas d'un modèle de fluide en l'absence de l'effet visqueux-élastique ( $\lambda \rightarrow 0, \lambda_0 \rightarrow 0, A = 1$ ), l'équation de dispersion (18) se réduit à l'équation de dispersion obtenue par Chandrasekhar [1]

$$(D^2 - a^2)(D^2 - a^2 - p_1\sigma)\{(D^2 - a^2 - \sigma)[(D^2 - a^2 - p_2\sigma) - QD^2]^2\}W = -T\{(D^2 - a^2 - p_2\sigma)^2 D^2 + Ra^2[(D^2 - a^2 - p_2\sigma)(D^2 - a^2 - \sigma) - QD^2](D^2 - a^2 - p_2\sigma)\}W.$$

Pour le cas d'un modèle de fluide en l'absence de mouvement de rotation ( $\Omega = 0$ ), l'équation de dispersion (18) se réduit à l'équation de dispersion obtenue par Sharma [2].

$$(D^2 - a^2)(D^2 - a^2 - p_1\sigma)(D^2 - a^2 - p_2\sigma)[(1 + \sigma\Gamma)(D^2 - a^2) - \sigma(1 + \sigma F)]W - Q(1 + F\sigma)(D^2 - a^2)(D^2 - a^2 - p_1\sigma)D^2 W = -Ra^2(1 + F\sigma)(D^2 - a^2 - p_2\sigma)W.$$

(Manuscrit reçu le 3 mars 1985)

#### B I B L I O G R A P H I E

1. S. Chandrasekhar, *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*, Oxford, Clarendon Press, 1961, § 51
2. R. Sharma, Acta Physica Acad. Scient. Hungar., **38** (4), 293 (1975)
3. M. Vasiliu, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Physica, **29**, 74 (1984)

#### INSTABILITATEA MAGNETOHIDRODINAMICĂ A UNUI FLUID VISCO-ELASTIC IONIZAT, ÎN PREZENȚA UNUI EFECT DE CONDUCTIBILITATE TERMICĂ. ECUAȚIA DE DISPERSIE (Rezumat)

În lucrarea de față se stabilește ecuația de dispersie pentru cazul unui model de fluid visco-elastic, ionizat, cu conductivitate electrică finită, în prezența unui efect de conductibilitate termică. Fluidul se va considera în mișcare de rotație uniformă și se va găsi sub acțiunea accelerării gravitaționale și a unui câmp magnetic uniform. Ecuația de dispersie obținută generalizează ecuațiile de dispersie obținute de alții cercetători pentru modele particolare de fluide ionizate.

## RADON AND THORON EXHALATION MEASUREMENT FROM GROUND USING $\gamma$ -RAY SPECTROSCOPY

C. COSMA, I. MASTAN, V. CACOVEANU

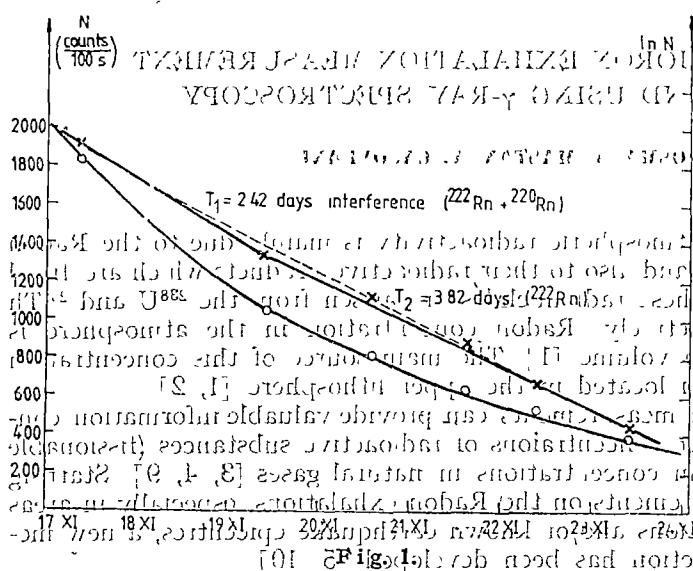
**1 Introduction.** The atmospheric radioactivity is mainly due to the Radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) and Thoron ( $^{220}\text{Rn}$ ) and also to their radioactive products which are fixed on the aerosol particles. These radionuclides are arisen from the  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  radioactive families, respectively. Radon concentration in the atmosphere is estimated at  $6 \cdot 10^{-18}\%$  in volume [1]. The main source of this concentration is the exhalation of Radon located in the upper lithosphere [1, 2].

The Radon exhalation measurements can provide valuable information concerning the areas with large concentrations of radioactive substances (fissionable materials) and large helium concentrations in natural gases [3, 4, 9]. Starting from the systematic measurements on the Radon exhalations, especially in areas with large tectonic dislocations and/or known earthquake epicentres, a new method for earthquake prediction has been developed [5–10].

**2 Experimental.** The half-lives of Radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) and Thoron ( $^{220}\text{Rn}$ ) are of 3,82 days, respectively 54 sec. These radionuclides decay only by  $\alpha$ -particle emission (no  $\gamma$ -emissions) but their decay products,  $^{214}\text{Pb}$  and  $^{214}\text{Bi}$  for Radon and  $^{212}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Tl}$  for Thoron, are strongly  $\gamma$ -emitters [6]. The radioactive deposit of Radon has a lifetime of about 40 min., while that of Thoron of about 10 hours. The Radon exhalation was gathered by adsorption on activated charcoal [7, 8]. The gathering operation was performed using special frame-boxes which were fixed on the earth surface for a well-determined period of time. In the first set of experiments we have used two kinds of activated charcoal, that is, medicinal (anthrax) and a specialized one, for ammonia adsorption. Radon was gathered from the Colina area (Mănișturi) in the West of Cluj-Napoca City. Colina area is characterized by a stony soil which was not cultivated in the last 10 years. The measurements were performed by using a spectrometer equipped with a great scintillation detector of the type ND 424 [9]. For the  $\gamma$ -spectrum calibration the radioactive sources of  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , and  $^{60}\text{Co}$  were used.

In order to obtain the photopeaks for both the Radon deposit (242 keV, 295 keV, 352 keV and 610 keV) and the Thoron one (580 keV), in the first set of experiments the activity measurements were performed in a large energy range, that is, between 180 keV and 650 keV. The counting rates were averaged between 10 measurements each of 100 sec.

Sample No 1 was gathered in November 16/17, 1984. In Fig. 1 the counting rate variation has been shown. From Fig. 1, it can be seen that the activity decrease is faster than it might be due to the Radon half-life of 3,82 days. It can be concluded that the radioactivity is due to a mixture of two radionuclides, that is Radon and Thoron. A half-life of 2,42 days has been computed starting from the first part of the experimental curve shown in Fig. 1. This is an intermediary value between 3,82 days for Radon and 10 hours for Thoron.



On the basis of these experimental results a Radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) + Thoron ( $^{220}\text{Rn}$ ) flow of  $30 \cdot 10^{-18} \text{ Ci/cm}^2 \cdot \text{sec}$  has been estimated. This result is in a good agreement with the previously reported one [7].

**3.1. Conclusions.** Starting from our preliminary results on Radon exhalation the following conclusions can be drawn:

(a) In order to obtain a high efficiency for Radon adsorption systematic investigations concerning the activated charcoal produced in our country are necessary.

b) One can distinguish between Radon and Thoron contributions in the total emanated flow.

c) The systematic measurements concerning Radon exhalation can be developed in an efficient method for earthquake predictions in our country. In instance in Vrancea area.

(Received April 2, 1985)

- ### REFERENCES
- M. N. Filipescu, T. H. Iman, *Geochimia gazelor naturale*, Ed. Academiei, Bucuresti, 1979.
  - K. Rankama, *Progress in isotope geology*, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York, 1963.
  - King, Chitt, *Nature*, **271**, 516 (1978).
  - Cosma, I. Mastan, V. Zamfirovschi, O. Cozai, St. Cerc. Fiz., **37**, 339 (1985).
  - K. Katoh, K. Itoh, S. Nagatani, Spec. Rept. Geol. Surv. Japan, **7**, 70 (1979).
  - N. G. Gusev, P. P. Dimitriev, *Kvantovye izlucheniya radioraktivnykh nuklidov*, Atomizdat, Moscow, 1977.
  - K. Negami, T. Mamuro, J. Geophys. Res., **76**, 2052 (1972).
  - F. Kogchi, C. Cosma, The National Symposium On Physics of Amorphous Materials, May 30-31, 1981, pg. 121.
  - C. Cosma, I. Mastan, V. Zamfirovschi, N. Golopentza, St. Cerc. Fiz., **33**, 633 (1981).
  - A. N. Sultana, Khodzhaeva, S. Sh. Matiyorov, T. Zakirov, L. A. Khamidova, Uzb. (Geol.) Jurnal, **3**, 39 (1977).

## COMPORTAREA ELECTRICĂ ȘI MAGNETICĂ A FERITELOR GRANATE MIXTE $\text{Er}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$

OLIVIA POP, L. STĂNESCU, I. COSMA, A. GIURGIU și M. VANCEA

**Introducere** Prezenta lucrare are ca scop studiul proprietăților electrice și magnetice ale granatului  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  dopat cu  $\text{SnO}_2$ . Într-un studiu anterior [1] s-au prezentat rezultatele obținute referitor la comportarea granatului de holmiu dopat cu  $\text{SnO}_2$ , studiu din care s-a desprins concluzia că ionii  $\text{Sn}^{4+}$  substituie preferențial pozițiile octaedrice ale ionilor  $\text{Fe}^{3+}$  din rețea. Această substituție se face cu inducție de valență, în rețea apărînd o concentrație corespunzătoare de  $\text{Fe}^{2+}$ . Mecanismul de conducție este similar cu cel din magnetită, realizîndu-se prin saltul electronilor între ionii de  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  [2]. Pentru a stabili dacă mecanismul propus se regăsește și la alte ferite granate mixte, s-a studiat și granatul de erbiu.

**Tehnica experimentală.** Din oxizii  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{SnO}_2$  de puritate p.a. s-au preparat următoarele probe redate în tabelul de mai jos:

Probă	$\text{SnO}_2/\text{celula}$	Formulă
1	0,0	$\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
2	0,05	$\text{Er}_3\text{Fe}_{5-0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_{12}$
3	0,1	$\text{Er}_3\text{Fe}_{5-0,1}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_{12}$
4	0,5	$\text{Er}_3\text{Fe}_{5-0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_{12}$
5	1	$\text{Er}_3\text{Fe}_{5-1}\text{Sn}_1\text{O}_{12}$
6	0,07	$\text{Er}_3\text{Fe}_{5-0,07}\text{Sn}_{0,07}\text{O}_{12}$

Reacția, în fază solidă, s-a efectuat în două etape, o presinterizare la  $1100^{\circ}\text{C}$  timp de 2 ore a amestecului de oxizi impregnat umed cu 1–2% amestec de sulfat de sodiu și potasiu. A urmat apoi o "spălare" pînă la soluție liberă de ionul sulfat, uscare, presare și din nou sinterizare de 30 ore la  $1150^{\circ}\text{C}$ . Încercări de prelungire a timpului de sinteza finală și pastrelor (pînă la de 10 ori) nu au condus la modificarea rezultatelor măsurătorilor electrice și magnetice.

Măsurătorile electrice au fost făcute cu aparatura descrisă în [3], iar cele magnetice au fost efectuate cu o balanță de tip Faraday [4].

**Măsurători electrice.** S-au efectuat măsurători de rezistență funcție de temperatură în interval  $400$ – $800$  K; limita inferioară a temperaturii fiind condiționată de rezistență mare a probelor ( $10 \text{ M}\Omega$ ). În figura 1 se prezintă graficul dependenței rezistivității electrice funcție de inversul temperaturii, rezultînd o dependență liniară, fapt ce indică un caracter semiconductor al probelor studiate. Din panta dreptelor semilogaritmice s-a calculat energia de activare corespunzătoare, valori redate în figura 2. Pe același grafic s-a trasat izoterma rezistivității funcție de concentrația de oxid de staniu, luată la  $T = 600$  K. Din analiza izotermiei rezultă o micșorare a rezistivității granatului de erbiu pe măsură creșterii adaosului de  $\text{SnO}_2$ , pînă la fracția molală 0,05  $\text{SnO}_2$  unde atinge un minim.

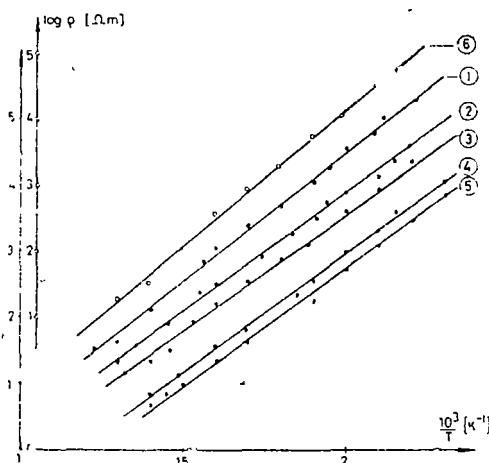


Fig. 1.

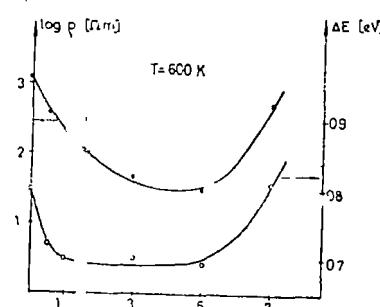


Fig. 2.

Efectul de mărire a conductibilității electrice pînă la conținutul de 0,05  $\text{SnO}_2$  este determinat de apariția ionilor  $\text{Fe}^{2+}$  care favorizează mecanismul de „hopping”. Pe de altă parte prezența ionilor  $\text{Sn}^{4+}$  în rețea constituie centri de împrăștiere ai purtătorilor de sarcină, care de la concentrații mai mari decît 0,05  $\text{SnO}_2$  prevalează asupra mecanismului de „hopping” avînd drept efect mărirea rezistivității, așa cum se vede în figura 2. Efectul dopării granatului cu  $\text{SnO}_2$  se manifestă și în variația energiei de activare, care prezintă o alură similară cu izoterma rezistivității.

Determinările de forță termoelectromotoare efectuate în intervalul de temperatură (400–800 K), au pus în evidență o conductibilitate de tip  $n$  a granatelor puri și dopati (fig. 3). În figura 4 este redată izoterma de concentrație a forței termoelectromotoare pentru 600 K.

Pentru granatul  $\text{Er}_3\text{Fe}_{5-0,005}\text{Sn}_{0,005}\text{O}_{12}$  s-a calculat mobilitatea purtătorilor conform relației  $\mu = \frac{1}{e \cdot \rho \cdot n}$ , în care concentrația purtătorilor s-a calculat cu formula

$$n = N_0 \exp\left(-\frac{e\alpha}{K}\right); \text{ unde } N_0 = 2,71 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$$

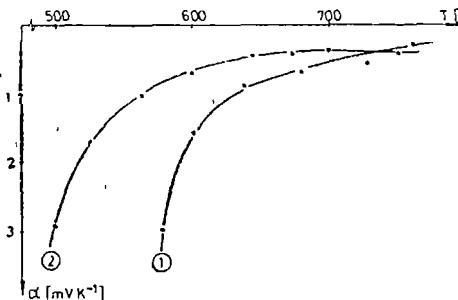


Fig. 3.

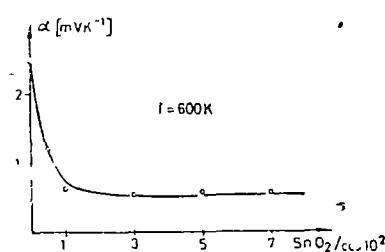


Fig. 4.

Pentru proba menționată s-a calculat:

$$n = 2,43 \cdot 10^{19} \text{ electroni/cm}^3 \text{ iar } \mu = 0,075 \text{ cm}^2/\text{V s}$$

Valoarea foarte mică a mobilității purtătorilor indică faptul că în granații studiați mecanismul de conducție are loc prin saltul electronilor de la ionii  $\text{Fe}^{2+}$  spre ionii  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Măsurători magnetice.** Sub aspect magnetic granații  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  au o compoziție metamagnetică [5], având o structură magnetică cu trei subrețele formată din ionii  $\text{Er}^{3+}$ , ionii  $\text{Fe}^{3+}$  dispuși în nodurile de simetrie tetraedrică, respectiv ionii  $\text{Fe}^{3+}$  aflați în nodurile cu simetrie octaedrică.

Pentru caracterizarea din punct de vedere magnetic a probelor din seria  $\text{Er}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$  au fost efectuate măsurători de magnetizare și susceptibilitate magnetică între 80–1200 K.

În figura 5 sunt prezentate rezultatele măsurătorilor efectuate în domeniul de ordine magnetică. Deoarece magnetizarea variază foarte puțin cu concentrația de impuritate s-a făcut o translație a curbelor pe verticală. Pe aceeași figură este redată și dependența temperaturii Curie de concentrație, mărime ce scade cu creșterea numărului de atomi de staniu substituți fierului. Această scădere a temperaturii Curie este datorată efectului de diluție produs de staniu, care este

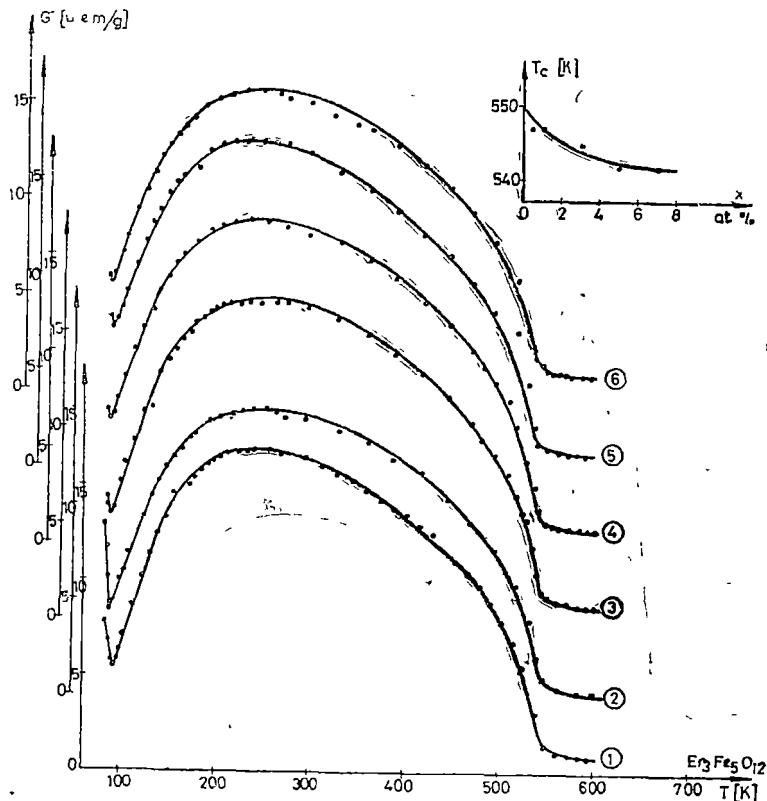


Fig. 5.

o impuritate nemagnetică. Tinând cont de faptul că la această temperatură critică se distrug ordonarea magnetică în cele două subretele de  $\text{Fe}^{3+}$ , putem conchide că Sn se substituie ionilor de  $\text{Fe}^{3+}$  în rețeaua granatului  $\text{Er}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ .

Din grafic se observă că punctul de compensare magnetică, specific metamagnetismului, apare în apropiere de 89 K la granatul pur și scade odată cu creșterea impurificării cu oxid de staniu, ajungind la 84 K pentru granatul  $\text{Er}_3\text{Fe}_{5-0,001}\text{Sn}_{0,01}\text{O}_{12}$ . Pentru concentrații mai mari de adăun, temperatura de compensare nu a putut fi definită cu claritate din motive de ordin experimental.

Pentru a elucida modul în care se substituie staniu în subretelele  $\text{Fe}^{3+}$ , au fost efectuate măsurători de susceptibilitate magnetică, în domeniul paramagnetic. Rezultatele acestor măsurători sunt prezentate în figura 6, în care se redă dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru compusii cu fractia molară 0,01 și 0,05  $\text{SnO}_2$ . Se observă comportarea caracteristică metamagnetismului, care este descrisă de legea lui Néel.

Pentru a evidenția rolul staniului în formarea metamagnetismului, se prezintă în figura 7 rezultatele măsurătorilor de susceptibilitate magnetică pentru compusii  $\text{Er}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$  și se observă că se obțin următoarele date:

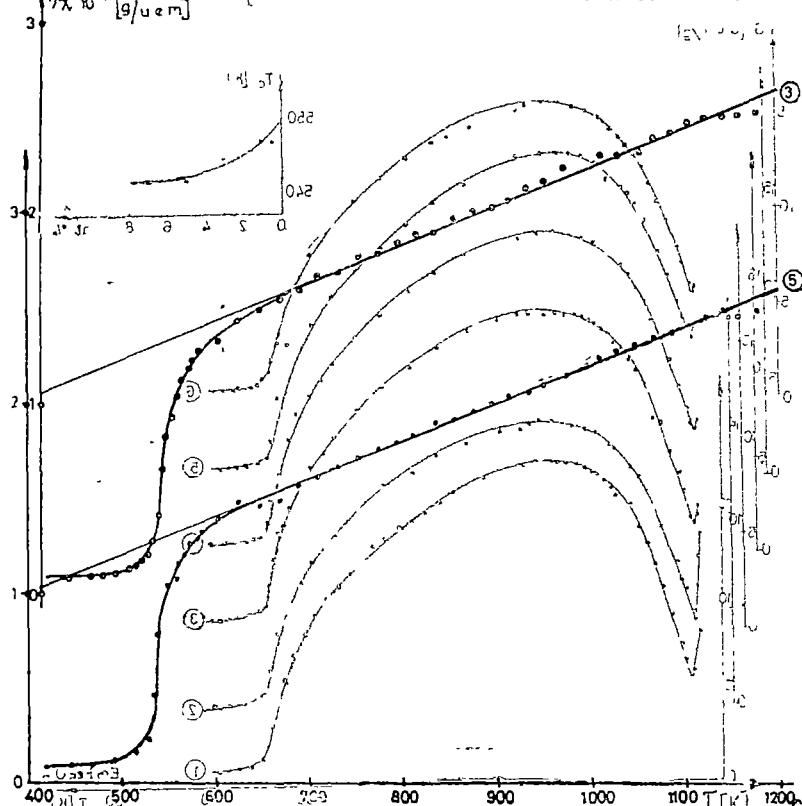


Fig. 6.

Folosind această relație s-au putut determina constantele  $\chi$ ,  $\sigma$ ,  $\theta$  cît și constanta Curie  $C$ , fapt ce a permis calcularea momentelor magnetice efective.

După cum se știe, momentul magnetic efectiv al unui amestec de ioni paramagnetic se obține prin mediere pătratică. Pentru cazul granațiilor analizați:

$$\mu_{ef}^2 = \frac{3}{20} \mu_{Er^{3+}}^2 + \frac{5-x}{20} \mu_{Fe^{3+}}^2$$

Dacă sistemul de ioni magnetogeni se află în fază ordonată, momentul magnetic efectiv este (pentru granatul pur)

$$\mu_{ef} = \frac{1}{8} [3\mu_{Er^{3+}} - (3\mu_{Fe^{3+}} - 2\mu_{Fe^{3+}}^*)]$$

Folosind valorile momentelor magnetice ale ionilor liberi  $\mu_{Er^{3+}} = 9,5\mu_B$  și  $\mu_{Fe^{3+}} = 5,9\mu_B$  se obține

$$\mu_{ef,para} = (4,72 - X \cdot 1,74)\mu_B$$

$$\mu_{ef,ordonat} = 2,83\mu_B$$

Rezultatele experimentale sunt  $\mu_{ef}(x=0) = 4,37\mu_B$ ,  $\mu_{ef}(x=0,01) = 4,38\mu_B$  și  $\mu_{ef}(x=0,05) = 4,42\mu_B$ . Se observă că valorile experimentale sunt mai apropiate de valoarea teoretică pentru regiunea paramagnetică, dar că sunt mai mici decât aceasta. Faptul acesta trebuie pus pe seama menținerii unor corelații antiferomagnetice de mică distanță chiar și peste temperatură Curie.

O a doua observație este că momentul magnetic crește linear cu concentrația de impuritate în loc să scadă. Acest lucru arată că prin impurificare cu staniu corelațiile antiferomagnetice din domeniul paramagnetic sunt slabite. Această observație demonstrează că Sn substituie preferențial ionii  $Fe^{3+}$  din nodurile cu simetrie octaedrică, astfel momentul magnetic efectiv pe subrețeaua de  $Fe^{3+}$  dat de expresia:

$$[3\mu_{Fe^{3+}} - (2-x)\mu_{Fe^{3+}}^*]$$

ar putea explica creșterea, proporțională cu concentrația de Sn, a momentului magnetic efectiv.

Pentru confirmarea acestor concluzii ar fi necesare măsurători de saturare magnetică la temperaturi joase.

(Intrat în redacție la 12 aprilie 1984)

#### B I B L I O G R A F I E

1. O. Pop, I. Pop, L. Stănescu și M. Vancea, Conferința națională de metalurgie pulberilor E15, 1975.
2. A. A. Samohvalov, I. C. Fakidov, *Ferrits*, Izd. Acad. Nauk BSSR, Minsk, 1960, p. 272.

3. Olivia Pop, Studia Univ. Babeş-Bolyai, s Math-Phys., 14 (1), 119 (1969)
4. I. Pop, V. I. Cecernicov, Príbori i tehnica experimenta, 5, 180 (1964)
5. I. Pop, Magnetismul pămînturilor rare, Ed Academiei, Bucureşti, 1968

ELECTRIC AND MAGNETIC BEHAVIOUR OF GARNET FERRITES  $\text{Er}_3\text{Fe}_{6-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$   
(Summary)

Magnetic and electric properties of garnet type ferrites  $\text{Er}_3\text{Fe}_6\text{O}_{12}$ , doped with  $\text{SnO}_2$ , are studied. The behaviour of electric-conductivity, of the thermoelectric power and magnetic properties indicates that  $\text{Sr}^{4+}$  ions substitute preferentially the  $\text{Fe}^{3+}$  ions in the sites of octahedral symmetry, producing the formation of  $\text{Fe}^{2+}$  ions. The conduction mechanism is shown to be the hopping of electrons from  $\text{Fe}^{2+}$  ions to  $\text{Fe}^{3+}$  ions.

RES A IONILOR  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{V}^{4+}$  ÎN STICLE FOSFO-SODICE

O. COZAR, I. ARDELEAN, L. BALATICI

**1. Introducere.** Studiile RES efectuate asupra ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  în sticle fosfatice au reținut în mod deosebit atenția datorită valorilor neobișnuite obținute pentru parametrii  $g$  și  $A$ . Astfel, Bogomolova și colab [1–3] au arătat că parametrii caracteristici ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  în aceste sticle sunt  $g_{||} = 2,40 - 2,45$ ,  $g_{\perp} = 2,05 - 2,08$ ,  $A_{||} = 110 - 130 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  și  $A_{\perp} \leq 20 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Valori similare au mai fost obținute de Bogomolova și colab. [4] și în cazul sticelor ( $30\% \text{ Na}_2\text{O} - 70\% \text{ SiO}_2$ ) +  $\text{CuO}$ , iradiate  $\gamma$ . Acești parametri ( $g_{||} = 2,41$ ,  $g_{\perp} = 2,05$ ,  $A_{||} = 110 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) au fost atribuiți unui nou centru paramagnetic  $\text{Cu}^{++}$  care constă dintr-un „gol” captat la ionul  $\text{Cu}^{1+}$ . Spre deosebire de aceste valori ale parametrilor RES, în cazul sticelor pe bază de  $\text{SiO}_2$  sau  $\text{B}_2\text{O}_3$  s-a obținut în general pentru  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $g_{||} \lesssim 2,36$  și  $A_{||} \gtrsim 140 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  [5–8].

Este de remarcat faptul că și în cazul ionilor  $\text{V}^{4+}$  parametrii RES au valori net diferite pentru sticile fosfatice [1, 9, 10] ( $g_{||} \lesssim 1,93$ ,  $g_{\perp} \gtrsim 1,98$ ,  $A_{||} \gtrsim 176 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  și  $A_{\perp} \gtrsim 67 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) față de cei obținuți în alte sticle oxidice unde  $g_{||} \geq 1,935$  și  $A_{||} \leq 170 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  [1, 11, 12]. De asemenea în cazul sticelor fosfatice cu Be, Mg, Zn și Cd [10, 13, 14] au fost evidențiate două seturi de structuri hiperfine ale ionilor de vanadiu.

În vederea obținerii de noi date, am investigat prin RES sistemele de sticle  $x\text{CuO}(1-x)[2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$  și  $\text{V}_2\text{O}_5(1-x)[2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$  cu  $0,5 \leq x \leq 50\%$  mol. Măsurările s-au efectuat cu o instalație de tip JEOL-JES-3B, în banda X (9,4 GHz) la 295 K.

**2. Rezultate și discuții.** a) Sistemul  $x\text{CuO}(1-x)[2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$ . Spectrele RES obținute pentru sticile cu  $x \leq 5\%$  mol CuO prezintă rezolvată numai structura hiperfină din banda paralelă (fig. 1). Parametrii caracteristici ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  izolați sunt dați în tabelul 1. Odată cu creșterea conținutului de CuO ( $x \geq 10\%$  mol) forma spectrelor se modifică. Aceasta constă în apariția unei linii largi la  $g = 2,19$  caracteristică ionilor asociați. Spectrele RES ale sticelor cu  $x \geq 30\%$  mol CuO constau numai dintr-o astfel de linie, fără structură, cu lărgimea  $\delta H \simeq 200 \text{ gs}$ .

Pentru explicarea valorilor mari ale lui  $g_{||}$  ( $\sim 2,426$ ) și mici ale despiciarilor hiperfine ( $A_{||} \leq 120 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) noi considerăm că în sticile fosfatice ionii  $\text{Cu}^{2+}$  sunt coordinați în mod esențial prin cîte patru atomi liganzi de oxigen

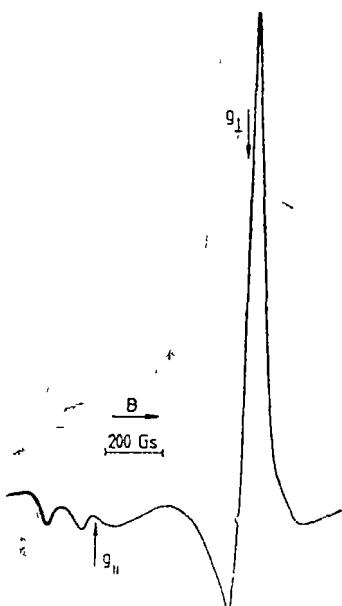


Fig. 1. Spectrul RES al ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  în sticile  $x\text{CuO}(1-x)[2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$ , pentru  $x = 1\%$  mol.

Tabel 1

Parametrii RES caracteristici ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  în sticlele  $[\text{2P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$ 

$\frac{x}{\% \text{ mol}}$	$g_{  }$	$g_{\perp}$	$A_{  } [10^{-4}\text{cm}^{-1}]$	$A_{\perp} [10^{-4}\text{cm}^{-1}]$
0,5	2,427	2,089	119,4	19
1	2,427	2,089	119,4	19
3	2,426	2,089	119,4	22,8
5	2,425	2,093	119,3	22,8

într-o configurație tetraedrică ( $Td$ ) și nu tetragonală ( $D_{4h}$  – octaedral alungită) aşa cum s-a presupus în lucrările anterioare [1–3].

În figura 2 este prezentată schema nivelelor energetice pentru  $\text{Cu}^{2+}$  într-un cîmp cristalin tetraedric. Nivelele de triplet ( $T_2$ ) și dublet ( $E$ ) sunt apoi despicate datorită prezenței unor distorsiuni tetragonale sau rombice [15]. Absența centrului de inversiune în simetria  $Td$  determină o comportare diferită a ionului paramagnetic față de cea din simetria octaedrică. Aceasta constă în faptul că configurația  $3d^84p$  se poate amesteca cu cea  $3d^9$ . Un alt punct de vedere constă în a presupune că „golul” paramagnetic nu este situat într-un orbital  $3d$  pur ci într-o starc care rezultă prin amestecarea funcțiilor de undă  $3d$  și  $4p$ .

Orbitalii moleculari caracteristici, în ordinea creșterii energetice, se pot scrie astfel [16–18]

$$|xy\rangle = \alpha d_{xy} + \alpha' \Phi_L(xy)_\sigma + \alpha'' p_x \quad (1)$$

$$|xz\rangle = \delta d_{xz} + \delta' \Phi_L(xz)_\sigma + \delta'' p_y \quad (2)$$

$$|yz\rangle = \delta d_{yz} + \delta' \Phi_L(yz)_\sigma + \delta'' p_z \quad (3)$$

$$|x^2 - y^2\rangle = \beta d_{x^2-y^2} + (1 - \beta^2)^{1/2} \Phi_L(x^2 - y^2)_\pi \quad (4)$$

$$|z^2\rangle = \beta' d_{z^2} + (1 - \beta'^2)^{1/2} \Phi_L(z^2)_\pi \quad (5)$$

Aici  $d$ ,  $p$  reprezintă orbitalii  $3d$  și  $4p$  ai ionului  $\text{Cu}^{2+}$ , iar funcțiile  $\Phi_L$  sunt orbitalii simetrizați de ligand corespunzători. Primele trei funcții aparțin reprezentării  $T_2$  a grupului punctual  $Td$ , iar celelalte două reprezentării  $E$ . În prezența unor distorsiuni diferențiale de configurația  $Td$ -pură, aceste funcții aparțin reprezentărilor indicate în figura 2.

Utilizând funcțiile (1–5) se obțin, în aproximarea de ordin II, următoarele relații între parametrii RES și coeficienții MO [16–18]:

$$g_{||} = 2 - \frac{8\lambda_d \alpha^2 \beta^2}{\Delta_{x^2-y^2}}, \quad (6)$$

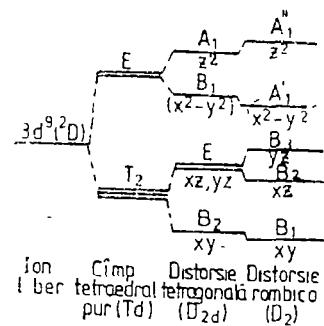


Fig. 2 Schema nivelelor energetice pentru  $\text{Cu}^{2+}$  într-o configurație tetraedrică

$$g_{||} = 2 - \frac{2\lambda_d \alpha^2 \delta^2}{\Delta_{xx}}, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} A_{||} = \theta + P_d \left[ -\frac{4}{7} \alpha^2 + \frac{8\lambda_d}{\Delta_{xy}} \alpha^2 \beta^2 + \frac{3}{7} \frac{2\lambda_d}{\Delta_{yy}} \alpha^2 \delta^2 \right] + \\ + P_p \left[ \frac{4}{5} (\alpha'')^2 + \frac{6}{7} \frac{\lambda_p}{\Delta_{yy}} (\alpha'')^2 (\delta'')^2 \right], \end{aligned} \quad (8)$$

$$A_{\perp} = \theta + P_d \left[ \frac{2}{7} \alpha^2 + \frac{22}{14} \frac{\lambda_d \alpha^2 \delta^2}{\Delta_{yy}} \right] + P_p \left[ -\frac{2}{5} (\alpha'')^2 - \frac{13}{5} \frac{\lambda_p}{\Delta_{yy}} (\alpha'')^2 (\delta'')^2 \right] \quad (9)$$

unde

$$\theta = -K_0(\alpha^2 P_d + \alpha'' P_p) \quad (10)$$

și

$$P_{d,p} = 2\gamma_n \mu_0 \mu_n \langle r^{-3} \rangle^{3d, 4p} \quad (11)$$

Aici  $\langle r^{-3} \rangle$  se mediază pe funcțiile  $3d$  și  $4p$  ale ionului  $\text{Cu}^{2+}$  liber. Valorile uzuale pentru termenul de interacție dipolară sunt  $P_d = 0,036 \text{ cm}^{-1}$  și  $P_p = 0,0402 \text{ cm}^{-1}$  [18].  $\lambda_d$  și  $\lambda_p$  reprezintă constantele de cuplaj spin-orbită pentru un electron în orbitalul  $3d$ , respectiv  $4p$  al  $\text{Cu}^{2+}$  și au valorile  $\lambda_d = -828 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda_p = -925 \text{ cm}^{-1}$  [18];  $K_0 = 0,43$  și reprezintă termenul de contact Fermi pentru ionul  $\text{Cu}^{2+}$  liber. Prin  $\Delta_{xx}$  și  $\Delta_{xy-yx}$  s-au notat tranzițiile optice  $d-d$  dintre stările  $|xy\rangle - |xz\rangle, |yz\rangle$ , respectiv  $|xy\rangle - |x^2 - y^2\rangle$ .

Bogomolov și colab. [1-2] au găsit pentru sticlele fosfatice conținând ioni de cupru (II) o singură bandă de absorbție optică având poziția maximului între  $10\,500 - 12\,000 \text{ cm}^{-1}$ . De asemenea Yotsimirska și colab. [19] au evidențiat, în cazul complexului  $\text{CuL}_2\text{Cl}_2$ , unde  $L = [(C_4H_9)_2PO]_2(CH_2)_6$ , două benzi de absorbție la  $9\,270 \text{ cm}^{-1}$  și  $11\,500 \text{ cm}^{-1}$ . Menționăm totodată că parametrii RES caracteristici acestui complex ( $g_{||} = 2,422$ ,  $g_{\perp} = 2,103$ ,  $A_{||} = 118 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) au valori foarte apropiate de cele obținute pentru  $\text{Cu}^{2+}$  în sticle fosfatice. În general, aşa cum s-a arătat în lucrările [15, 16, 18], tranzițiile  $d-d$  au valori mici ( $\lesssim 10\,000 \text{ cm}^{-1}$ ) pentru complexul de cupru (II) cu simetrie tetraedrică.

Acste date optice împreună cu acuzațiile (6) și (7) explică valorile mari ale lui  $g$  obținute pentru  $\text{Cu}^{2+}$  în cimp cristalin tetraedric, în particular pentru sticlele fosfatice.

Menționăm de asemenea că pe lîngă termenul de contact  $\theta$ , contribuția cea mai importantă la  $A_{||}$  și  $A_{\perp}$  (ec. 8, 9), provine de la primii termeni din fiecare paranteză multiplicată cu  $P_d$  și  $P_p$ , iar contribuția datorată orbitalilor  $p$  este de semn opus celui dată de orbitalul  $d$ . Astfel, un amestec foarte mic al orbitalului  $4p$ , în starea fundamentală  $3d_{xy}$ , are ca efect reducerea considerabilă a despărărilor hiperfine [15, 16]. Sharioff. [16] a arătat că în cazul ionului tetraedric  $\text{CuCl}_4^{2-}$  în monocrystal de  $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4$  unde despărăurile hiperfine sunt mai mici de  $51 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , electronul paramagnetic își petrece 12% din timp în orbitalul  $4p$ , al cuprului și 70% în orbitalul  $3d_{xy}$ . De asemenea în cazul  $\text{Cu}^{2+} [\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{ZnCl}_2]$  pentru care  $A_{||} = 123 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  s-a obținut un amestec de 3% al orbitalului  $4p$ , în starea fundamentală  $3d_{xy}$ .

Comparind valorile parametrilor RES obtinuti de noi cu cele din literatura de specialitate, putem considera pentru sticlele studiate ca  $\Delta_{x^2-y^2} = 11\ 500\ \text{cm}^{-1}$  si  $\beta^2 = 0,90$ . Astfel, din ecuația (6) rezultă  $\alpha^2 = 0,82$  în bună concordanță cu valorile raportate de Bogomolova și colab [1, 2]. În plus, din (8) și considerind  $A_{||} = -119\ 10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$  s-a estimat că parametrul  $\alpha''^2 \approx 0,05$ , sugerind faptul că pentru ionii  $\text{Cu}^{2+}$  din sticlele fosfatice există un amestec de ~5% al orbitalului  $4p_z$  în starea fundamentală  $3d_{xy}$  a electronului paramagnetic.

b) Sistemul  $x\text{V}_2\text{O}_5(1-x)[2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$ . Pentru sticlele cu  $x \leq 1\%$  mol  $\text{V}_2\text{O}_5$  se obțin semnale RES foarte slabe, indicând prezența unei cantități reduse de ioni  $\text{V}^{4+}$ .

Probele cu  $x = 3-10\%$  mol prezintă însă spectre RES cu o structură hiperfină foarte bine rezolvată (fig. 3), tipică ionilor  $\text{VO}^{2+}$  într-o coordinație  $\text{C}_{4v}$ . Atât parametrii RES obținuți pentru aceste sticle (tabel 2) cât și termenul de contact Fermi ( $K \approx 0,80$ ) sunt în concordanță cu cei atribuiți de Hosono și colab. [10] setului de structură hiperfină notată ca  $A$ , caracteristic ionilor  $\text{VO}^{2+}$  într-o coordinație cu tetragonalitate nici scăzută.

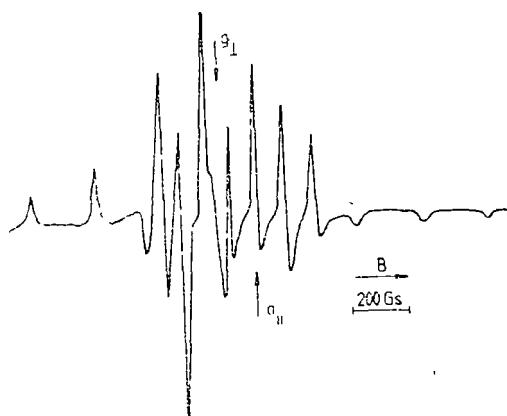


Fig. 3 Spectrul RES al ionilor  $\text{V}^{4+}$  în sticlele  $x\text{V}_2\text{O}_5(1-x)[2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$ , pentru  $x = 5\%$  mol.

Tabel 2  
Parametrii RES caracteristici ionilor  $\text{V}^{4+}$  în sticlele  $[2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$

$x$ [% mol]	$g_{  }$	$g_{\perp}$	$A_{  }$ [ $10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$ ]	$A_{\perp}$ [ $10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$ ]	$K$
3	1,930	1,997	184,7	69,2	0,799
5	1,931	1,997	184,8	69,2	0,799
10	1,937	2,000	185,3	69,3	0,797

Odată cu creșterea conținutului de  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x \geq 20\%$  mol) în spectrele RES apare o linie largă la  $g = 1,96$  tipică ionilor asociați. Spre deosebire de sticlele boro-plumbice [12] la care spectrele RES prezintă urme de structură hiperfină chiar și pentru  $x = 50\%$  mol  $\text{V}_2\text{O}_5$ , în sticlele fosfatice aceasta dispare complet cind  $x \geq 30\%$  mol. Lărgimea liniei caracteristică ionilor asociați scade de la 235 Gs (pentru  $x = 30\%$  mol) la 117 Gs (pentru  $x = 50\%$  mol) indicând astfel prezența unor puternice interacțiuni de schimb între ioni paramagnetic. Aceste interacțiuni conduc în cazul sistemului  $x(\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5)(1-x)[2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$  chiar la formarea unor clusteri trigonali de ioni paramagnetic cind  $x \geq 20\%$  mol [19].

**3 Concluzii.** Studiile RES efectuate asupra ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  în sticlele fosfosodice arată că aceștia se află într-o configurație tetraedrică ( $Td$ ) și nu octaedral-alungită ( $D_{4h}$ ) aşa cum s-a presupus anterior de către alți autori.

Analiza LCAO-MO a parametrilor hamiltonianului de spin explică valorile mari ale tensorului  $g$  și mici ale despărțirilor hiperfine printr-un amestec de ~5% al orbitalului  $4p_z$  în starea fundamentală  $3d_{xy}$  a electronului paramagnetic.

În cazul sticlelor cu vanadiu, atât parametrii RES cât și termenul de contact Fermi indică faptul că aceștia se află sub formă de  $\text{VO}^{2+}$  într-o coordinație  $C_{4v}$  cu tetragonalitate scăzută. Spectrele RES ale sticlelor cu conținut mare de ioni paramagnetic ( $x \geq 30\%$  mol) indică prezența unor puternice interacțiuni de schimb între aceștia, interacțiuni care în sistemul  $x(\text{CuO})\text{V}_2\text{O}_5(1-x)[2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$  duc chiar la formarea unor clusteri trigonali.

(Intrat în redacție la 14 martie 1985)

#### B I B L I O G R A F I E

- 1 L D Bogomolova, T F Dolgolenko, V A Jachkin, V N Lazukin, J Mag Res, **15**, 283 (1974)
- 2 L D Bogomolova, A G Fedorov, V A Jachkin, V N Lazukin, T K. Pavlushkina, J Non-Cryst Solids, **44**, 191 (1981)
- 3 L D Bogomolova, A G Fedorov, V A Jachkin, V N Lazukin, J Non-Cryst Solids, **38-39**, 159 (1980)
- 4 L D Bogomolova, A G Fedorov, V A Jachkin, V N Lazukin, J Non-Cryst Solids, **37**, 381 (1980)
- 5 H Imagawa, Phys Stat Solidi, **30**, 469 (1968)
- 6 H Hosono, H Kawazoe, T Kanazawa, J Non-Cryst Solids, **33**, 103 (1979).
- 7 H Hosono, H Kawazoe, T Kanazawa, J Non-Cryst Solids, **34**, 339 (1979).
- 8 I Ardelean' O Cozar, Gh Ilonca, J Non-Cryst Solids, **68**, 33 (1984)
- 9 A Paul, F Assabghy, J Mater Sci, **10**, 613 (1975)
- 10 H Hosono, H Kawazoe, T Kanazawa, J Non-Cryst Solids, **37**, 427 (1980).
- 11 H Hosono, H Kawazoe, T Kanazawa, J Non-Cryst Solids, **38**, 125 (1979).
- 12 O Cozar, I Ardelean', Gh Ilonca, Mater Chemistry, **7**, 755 (1982).
- 13 L D Bogomolova, N V Jachkin, V N Lazukin, T K. Pavlushkina V A Shmuckler, J Non-Cryst Solids, **28**, 375 (1978)
- 14 L D Bogomolova, T K Pavlushkina, A V Roshchina, J. Non-Cryst. Solids, **58**, 99 (1983)
- 15 C A Bates, W S Moore, K J Standley, K W H Stevens, Proc Phys. Soc, **79**, 73 (1962)
- 16 M Sharnoff, J Chem Phys, **42**, 3383 (1965)
- 17 G F Kokoszka, C W Reimann, H C Allen Jr, J Phys Chem, **71**, 121 (1967)
- 18 H Yokoi, A W Addison, Inorg Chem, **16**, 1341 (1977).
- 19 K B Yotsimirski, Z A Sheka, E I Sinyavskaya, M A Konstantinovskaya, Zh Neorg. Khim, **19**, 1180 (1974)
- 20 O Cozar, I Ardelean, rezultate în curs de publicare

#### ESR OF $\text{Cu}^{2+}$ AND $\text{V}^{4+}$ IONS IN SODIUM-PHOSPHATE GLASSES

(Summary)

The  $x\text{CuO}(1-x)[2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$  and  $x\text{V}_2\text{O}_5(1-x)[2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$  glasses have been investigated by ESR method. The  $g$  and  $A$  parameters obtained for  $\text{Cu}^{2+}$  ions suggest that these are in an unusual tetrahedral ( $Td$ ) configuration. It has also been estimated that there exists an admixture of ~5% of the  $4p_z$  ( $\text{Cu}$ ) orbital in the  $3d_{xy}$  ground state of paramagnetic electron.

The vanadium ions are present in the studied glasses as  $\text{VO}^{2+}$  — complexes with a low tetragonalility. For  $x \geq 30\%$  mol, the strong exchange interactions occur between paramagnetic ions.

## STUDIUL PROPRIETĂȚILOR MAGNETICE ALE UNOR ALIAJE DE CROM-FIER

VASILE IUȘAN și IULIU POP

**1. Introducere.** Proprietățile magnetice ale cromului și aliajelor sale au fost mai intens studiate după ce în 1953 Shull și Wilkinson [1] au pus în evidență antiferomagnetismul cromului prin difracție de neutroni. În cazul cromului fenomenul de ordonare antiferomagnetică are loc în sistemul electronilor itineranți sub forma undelor de densitate de spin (S.D.W.), în acest sens fiind făcute numeroase investigații experimentale pentru determinarea tipului undelor și perioadei lor [2–4].

Alierea cromului cu alte metale de tranziție a permis un studiu mai amănunțit al proprietăților sale magnetice [5]. Un interes deosebit prezintă aliajele de crom-fier deoarece în fază  $\alpha$  și cei doi compoziți au aceeași structură cristalină (c.v.c) și aproape aceeași perioadă a rețelei. Structurile magnetice ale cromului și fierului diferă. Astfel, în timp ce fierul este fero-magnetic în fază  $\alpha$ , cromul este antiferomagnetic.

Anomalii relevante pe curbele de variație a rezistențăii electronice [6, 7] și căldurii specifice [8] cu temperatură, au permis determinarea temperaturii Néel pentru aliaje de crom-fier cu concentrații pînă la 20% Fe. Extrapolarea diagramei de fază magnetică indică prezența fazei antiferomagnetică în aceste aliaje pînă la concentrații echitomice. După Matthew și Morton [9] este posibilă coexistența fazei feromagnetică cu faza antiferomagnetică pentru concentrații de 20% Fe în crom, fenomenul de coexistență putîndu-se extinde și la concentrații mai mari, pînă la concentrații echitomice.

Studiul proprietăților magnetice ale aliajelor de crom-fier s-a făcut, pînă în prezent, în special în domeniul concentrațiilor mici de fier în crom [7, 10, 11, 12] și a concentrațiilor mici de crom în fier [13], mai ales la temperaturi joase unde faza  $\alpha$  este stabilă. Faza  $\sigma$  a fost studiată prin măsurători de susceptibilitate magnetică de către Read, Thomas și Forsythe [14] tot în domeniul temperaturilor joase.

Aci se prezintă o parte din rezultatele studiului efectuat prin măsurători de susceptibilitate magnetică pe aliaje de crom-fier cu concentrații de fier între 70% și 97%, măsurătorile fiind făcute în domeniul temperaturilor înalte de la temperatura Curie feromagnetică pînă la 1500 grade Kelvin.

**2. Procedeul experimental.** Măsurările de susceptibilitate magnetică au fost făcute cu o instalație de tip Weiss-Forrer [15] cu compensare electromagnetică, avînd sensibilitatea de  $10^{-8}$  u.e.m./g. Probele au fost preparate din crom cu puritatea 99,999% și fier cu puritatea 99,99%, prin topire în arc electric sub atmosferă controlată de argon. După preparare, probele au fost tratate termic timp de 12 zile la o temperatură de 1200°K pentru omogenizare. În vederea măsurătorilor de susceptibilitate magnetică probele au fost dimensionate și capsulate în vid de  $10^{-4}$  torr în tuburi de quart pentru a evita oxidarea în timpul măsurătorilor.

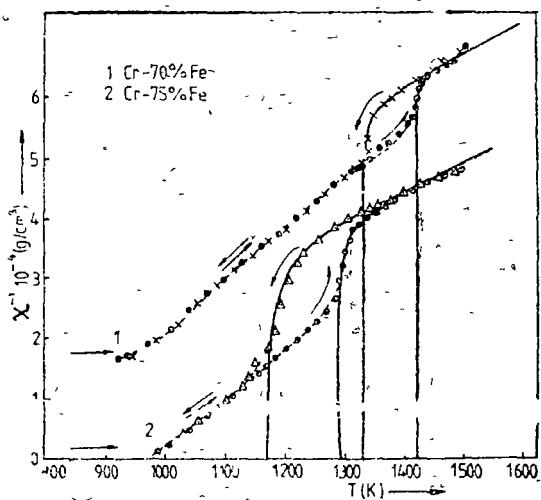


Fig. 1.

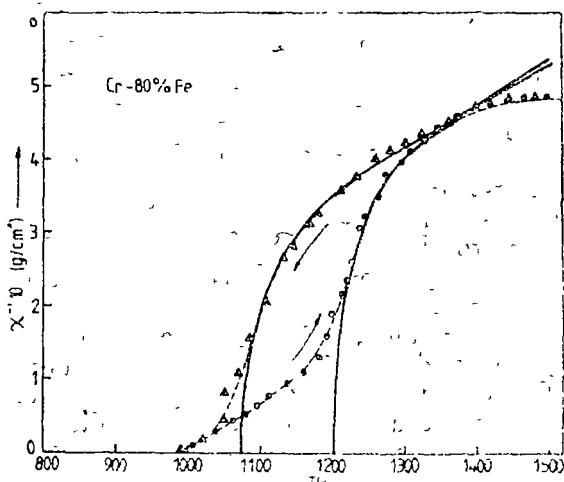


Fig. 2.

**3. Rezultate experimentale și interpretarea lor.** În condițiile susmenționate, noi am studiat dependența de temperatură a susceptibilității magnetice pentru un set de aliaje de crom-fier cu concentrații de fier mai mari de 70%.

În figura 1 poate fi urmărită dependența de temperatură a susceptibilității reciproce pentru probele Cr - 70% Fe și Cr - 75% Fe. Anomalia prezentă la ambele curbe  $\chi^{-1}(T)$  la creșterea și scăderea temperaturii relevă fenomenul de thermo-histerezis, dar la temperaturi diferite indică prezența unei tranziții de fază.

Natura acestei tranziții de fază este sugerată de forma curbei  $\chi^{-1}(T)$ , mai ales pentru proba Cr - 80% Fe, reprezentată în figura 2. Această curbă ca și cele din figura 1 se fitează destul de bine cu curbele teoretice, trase cu linie continuă pe figuri și care sunt descrise de o lege de tip Néel, de forma

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{T}{C} - \frac{\sigma}{T - \theta} \quad (1)$$

specifică tranziției din faza ferimagnetică în faza paramagnetică. Așadar aici este posibilă o tranziție de fază de natură magnetică, datorită localizării parțiale a momentului magnetic al atomului de crom

În figurile 3 și 4 am reprezentat variația cu temperatura a susceptibilității magnetice reciproce pentru probele Cr - 88% Fe și Cr - 91% Fe, respectiv Cr - 94% Fe și Cr - 97% Fe (fig. 3 și 4).

Cu linie întreruptă sunt trase curbele experimentale iar cu linie continuă, ca și în figurile 1 și 2, sunt trăsate curbele teoretice descrise de legea Néel.

Este important de observat că pentru curbele  $\chi^{-1}(T)$  corespunzătoare concentrațiilor de 91, 94 și 97 procente de fier, saltul în dependența de temperatură a susceptibilității magnetice reciproce este brusc, iar temperatura la care acest lucru coincide cu temperatura de tranziție din faza  $\alpha$  în faza  $\gamma$  datează de

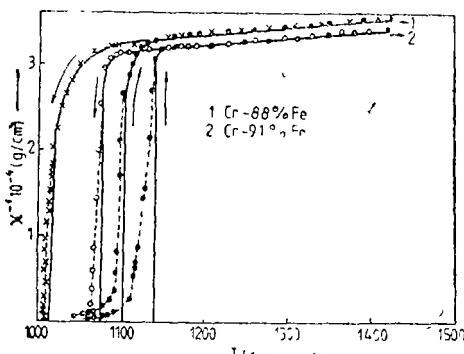


Fig. 3.

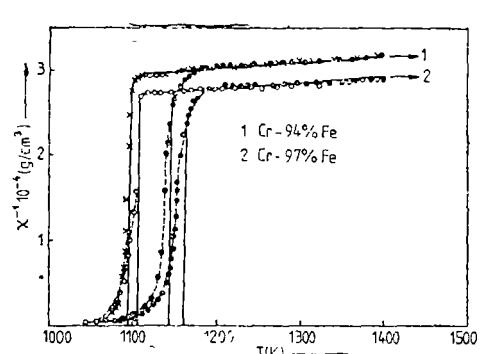


Fig. 4

Hansen [16] în diagrama de echilibru pentru aliajele binare de crom-fier. Așadar, pentru aceste concentrații avem de-a face și cu o tranziție de natură cristalină.

Curbele 1 și 2 din figura 5 reprezintă variația momentului magnetic efectiv pe atom de aliaj, respectiv pe atom de fier, în funcție de concentrația de fier.

Aceste momente au fost calculate din panta curbelor  $\chi^{-1}(T)$  sub temperatura de tranziție. Curbele 1' și 2' reprezintă momentele magnetice pe atom de aliaj și pe atom de fier deasupra temperaturii de tranziție, calculate cu ajutorul legii Néel, iar curbele 1'' și 2'' reprezintă valoarea momentelor magnetice pe atom de aliaj, respectiv fier în faza  $\gamma$  în funcție de concentrația de fier.

Momentele magnetice efective pe atom de aliaj, respectiv pe atom de fier obținute de noi prin această metodă se coreleză cu cele obținute de alți autori iar valoarea lor poate fi explicată sub temperatura de tranziție, în baza modelelor cunoscute. Valoarea momentelor magnetice deasupra temperaturii de tranziție este foarte mare și nu poate fi explicată decât în mod simplu.

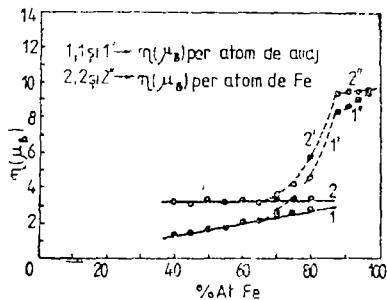


Fig. 5.

(Intrat în redacție la 15 martie 1985)

#### BIBLIOGRAFIE

- 1 C. Shull and M. K. Wilkinson, Rev. Mod. Phys., **25**, 100 (1953).
- 2 L. Corliss, J. Hastings and R. Weiss, Phys. Rev. Letters, **3**, 211 (1959).
- 3 G. Shirane and W. Takei, J. Phys. Soc. Jap. Suppl., **17**, 35 (1962).
- 4 S. Werner, A. Arrott and H. Kendrik, Phys. Rev., **155**, 528 (1967).
- 5 A. Barker and J. Ditzemberger, Phys. Rev. B, **1**, 4378 (1970).
- 6 N. Rajan, R. Waterstrat and P. Beck, J. Appl. Phys., **31**, 731 (1960).
- 7 M. Newmann and K. Stevens, Proc. Phys. Soc., **74**, 290 (1959).
- 8 C. Wei and C. Cheng, Phys. Rev., **124**, 722 (1961).
- 9 J. Matthews and M. de Morton, Proc. Phys. Soc., **85**, 343 (1965).

10. M. Nevitt and A. Aldred, J Appl. Phys., **34**, 463 (1963).
11. S Arajs and G. Dunmyre, J Appl. Phys., **37**, 1017 (1966)
12. Y Ishikawa, S Hoshito and Y Endoh, J Appl. Phys., **22**, 1221 (1967)
13. J. Noakes, N Tornberg and A Arrott, J Appl. Phys., **37**, 1264 (1966)
14. D. Read, E Thomas and Forsythe, J Phys. Chem. Solids, **29**, 1569 (1968)
15. I Pop, V I Chechernicov, Pribori i tech. exp., **5**, 180 (1964).
16. M. Hansen, K Anderko, *Binary Alloys*, London, 1955

## MAGNETIC BEHAVIOUR OF SOME Cr-Fe ALLOYS

(Summary)

A study of the temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility of some Cr-Fe alloys with high iron concentration (70, 75, 80, 88, 91; 94, 97% Fe) in the paramagnetic region was made.

The temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility was fitted with the Néel hyperbolic relation for the ferrimagnetics. The thermal variation of the reciprocal magnetic susceptibility presents a thermohysteresis loop, corresponding to the phase of the Cr-Fe alloys.

# CONTRIBUȚII LA CALCULUL SUSCEPTIBILITĂȚII PARAMAGNETICE VAN VLECK LA HALOGENURI ALCALINE ÎN REȚEA CRISTALINĂ

I. GH. POP\*, I. POP, AL. M. IMBROANE\*

**1. Introducere.** Compușii cu legătură ionică de formă  $A^+B^-$  se prezintă ca o totalitate de ioni cu configurație de gaz inert, având moment magnetic nul în starea fundamentală  ${}^1S_0$ . Susceptibilitatea magnetică este dată de suma a doi termeni [1]

$$\chi = \chi_d + \chi_p, \quad (1)$$

unde  $\chi_d$  este susceptibilitatea diamagnetică Langevin, dependentă de dimensiunile învelișurilor electronice ale ionilor și  $\chi_p$  reprezintă susceptibilitatea paia magnetică van Vleck, determinată de deformarea orbitală a învelișurilor electronice

Determinarea experimentală a lui  $\chi_p$  separat de  $\chi_d$  este practic imposibilă, deoarece ambele termeni sunt independenți atât de temperatură, cât și de cîmpul magnetic aplicat, rezultatul măsurării fiind valoarea globală  $\chi$  ( $\chi_d < 0$ ,  $\chi_p > 0$ ). Cunoscind valoarea susceptibilității totale  $\chi$  din măsurători [2] și calculind pe  $\chi_d$  prin diferite metode [3, 4, 5], se poate determina  $\chi_p$  pentru sistemul ionic considerat. Valorile obținute depind de precizia determinării lui  $\chi_d$ . Datorită [6] presupune existența unei relații între  $\chi_p$  și polarizabilitatea dipolară  $\alpha$  a sistemului ionic în rețea cristalină, în timp ce Deltour [7] obține pentru  $\chi$  valoarea  $\chi = 0,89 (\chi_{d+} + \chi_{d-})$ . Ruffa [8] stabilește o relație de calcul pentru  $\chi_p$  în funcție de  $\chi_d$ , obținând pentru halogenuri alcaline  $\chi_p = 0,11 \chi_d$ .

Lucrarea de față propune un model de calcul a susceptibilității paramagnetice  $\chi_p$  în funcție de energia de coeziune a retelei și de susceptibilitatea magnetică măsurată  $\chi$ .

**2 Calculul susceptibilității paramagnetice Van Vleck.** Expresia analitică a susceptibilității paramagnetice de polarizare  $\chi_p$  este dată de teoria lui Van Vleck [1]

$$\chi_p = \frac{Ne^2\mu_0}{4m^2} \sum_{n'l' \neq nl} \frac{|\langle nl | \hat{L}^{(0)} | n'l' \rangle|^2}{E_{n'l'}^{(0)} - E_{nl}^{(0)}} \quad (2)$$

Folosind regula sumei [8] și funcția de undă  $\psi_\Gamma$  adaptată simetriei cristaline [9], în locul funcțiilor de undă ion liberi  $\psi_0$  se obține [10]

$$\chi_p = \frac{Ne^2\mu_0}{4m^2} \cdot \frac{1}{\Delta E} \cdot \langle \psi_\Gamma | \hat{L}^2 | \psi_\Gamma \rangle \quad (3)$$

---

\* Politehnical Institute of Cluj-Napoca

Cu ajutorul matricii de densitate uniparticulă [11] se definește amplitudinea de probabilitate uniparticulă ion liber  $\gamma_0$  și ion în rețea  $\gamma_\Gamma$  prin relațiile

$$\gamma_0^*(x_1) \gamma_0(x_1) = \gamma_0(x_1, x_1) = N \int \psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi_0^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \quad (4a)$$

respectiv

$$\gamma_\Gamma^*(x_1) \gamma_\Gamma(x_1) = \gamma_\Gamma(x_1, x_1) = N \int \psi_\Gamma(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi_\Gamma^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \quad (4b)$$

cu condiția

$$\int \gamma^*(x_1) \gamma(x_1) dx_1 = N, \quad (5)$$

$N$  fiind numărul total de electroni ai sistemuluiionic. Se observă că  $N^{-1/2} \gamma(x_1)$  reprezintă analogul funcției de undă uniparticulă normată la unitate. La trezarea ionului din stare liberă în rețea cristalină are loc o deformare radială a învelișurilor electronice exterioare ale ionilor, precum și o modificare a simetriei orbitalilor, astfel că amplitudinea de probabilitate uniparticulă pentru ionul în rețea cristalină este dată de expresia

$$\gamma_\Gamma(x_1) = \bar{\gamma}_0(x_1) + f(x_1) \sum_{l,m} \bar{b}_{l,m} y_{l,m}(\theta_1, \phi_1) \quad (6)$$

Înlocuind pe  $\psi_\Gamma$  prin  $\gamma$  dat de (6) rezultă

$$\chi_p = \frac{Ne^2 \mu_0}{4m^2} \frac{1}{\Delta E} \left\langle \gamma_\Gamma \left| \left( \sum_{j=1}^N \hat{l}_j^{(0)} \right)^2 \right| \gamma_\Gamma \right\rangle \quad (7)$$

și folosind aproximarea [12]

$$\frac{\left\langle \gamma_\Gamma \left| \left( \sum_{j=1}^N \hat{l}_j \right)^2 \right| \gamma_\Gamma \right\rangle}{\left\langle \gamma_\Gamma \left| \sum_{j=1}^N \hat{l}_j^2 \right| \gamma_\Gamma \right\rangle} = \frac{\left\langle \gamma_\Gamma \left| \left( \sum_{j=1}^N \hat{r}_j \right)^2 \right| \gamma \right\rangle}{\left\langle \gamma_\Gamma \left| \sum_{j=1}^N \hat{r}_j^2 \right| \gamma_\Gamma \right\rangle} = \frac{\bar{E}_v}{\bar{E}_s} \quad (8)$$

se obține

$$\chi_p = \frac{Ne^2 \mu_0}{4m^2} \frac{\epsilon}{\bar{E}_v} \cdot \left\langle \gamma \left| \sum_{j=1}^N \hat{l}_j^2 \right| \gamma_\Gamma \right\rangle, \quad (9)$$

unde  $\epsilon = \bar{E}_v^2 / \bar{E}_s$ ,  $\Delta E$  reprezintă un coeficient energetic adimensional, iar  $\bar{E}_v$  este dată de expresia

$$\sum_{\gamma_\Gamma \neq \gamma} E_{\gamma_\Gamma \gamma_\Gamma} \cdot \left\langle \gamma_\Gamma \left| \sum_{j=1}^N \hat{r}_j^2 \right| \gamma_\Gamma \right\rangle = \frac{3N\hbar^2}{2m} \quad (10)$$

Acoperirea orbitală a învelișurilor electronice atrage după sine modificarea energiei cinetice a electronilor din zona de acoperire, egală și opusă ca semn cu energia de coeziune  $E_c$  a rețelei. Deformarea radială a învelișurilor electronice nu contribuie la modificarea energiei totale, astfel că

$$-2mE_c = \left\langle \gamma_\Gamma \left| \sum_{j=1}^N \frac{\hat{l}_j^2}{\gamma_j^2} \right| \gamma_\Gamma \right\rangle = \left\langle \gamma_\Gamma \left| \sum_{i=1}^{N\tau_k} \frac{\tau_p}{\tau_k - \tau_i} \frac{\hat{l}_{\tau_k, i}^2}{r_{\tau_k, i}^2} \right| \gamma_\Gamma \right\rangle, \quad (11)$$

unde  $\tau_k$  este indicele speciei ionice ( $\tau_1$  se referă la ionii pozitivi, iar  $\tau_2$  la ionii negativi) și  $N\tau_k$  reprezintă numărul de electroni ai speciei  $\tau_k$ . Efectuând o mediere după funcțiile de undă radiale în partea de suprapunere a ionilor, se obține

$$\chi_p = \frac{Ne^2 \mu_0}{4m^3} (-E_c) \quad w_r \cdot \varepsilon = \frac{3N\hbar^2}{\overline{E}_v}, \quad (12)$$

cu

$$\overline{E}_v = \frac{3N\hbar^2}{2m} \left[ \sum_{i=1}^{N\tau_k} \sum_{\tau_k = \tau_i}^{\tau_p} \left\langle \gamma_\Gamma \left| \frac{\hat{l}_{\tau_k, i}^2}{r_{\tau_k, i}^2} \right| \gamma_\Gamma \right\rangle \right]^{-1}. \quad (13)$$

Folosind expresia pentru susceptibilitatea diamagnetică Langevin [1]  $\chi_d$  se obține expresia finală pentru calculul contribuției paramagnetice de polarizare la susceptibilitatea sistemelor ionice în discuție,

$$\frac{\chi_p / \chi}{(1 - \chi_p / \chi)^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (-E_c) \quad \frac{w_r \cdot \varepsilon}{N^*} \cdot \frac{\chi}{\chi_d}, \quad (14)$$

unde  $N^*$  reprezintă numărul total efectiv de electroni, iar  $w_r$  depinde de gradul de acoperire al funcțiilor de undă  $\psi$  în rețea

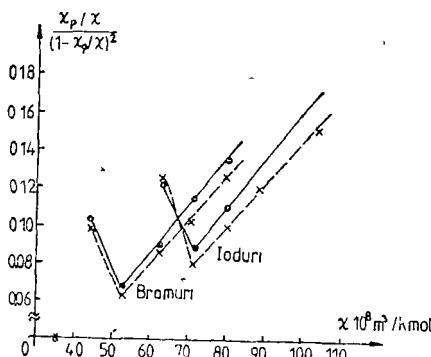


Fig. 1. Graficul variației  $\chi_p/\chi / (1 - \chi_p/\chi)^2 = f(\chi)$  pentru bromuri și ioduri alcaline (metoda propusă — + — + —, metoda indirectă — · — — —)

**3. Rezultate și discuții.** Utilizând valoile măsurate pentru  $\chi$  [2],  $E_c$  [13], calculând numărul total efectiv de electroni  $N^*$  [14] și aproximând  $\varepsilon = 1$ ,  $w_r = 0,33$ , se obțin valorile  $\chi_p$  la halogenuri alcaline. În tabelul 1 sunt prezentate comparativ rezultatele lui Deltour, Ruffa, prin metoda indirectă și cele obținute cu relația (14). Reprezentând grafic (fig. 1)  $(\chi_p/\chi) / (1 - \chi_p/\chi)^2 = f(\chi)$  pentru bromuri și ioduri ale metalelor alcaline, rezultatele date de metoda indirectă și cele obținute prin calcul în lucrare, se observă o bună concordanță, abaterile fiind explicabile prin aproximările făcute în ambele metode. Susceptibilitatea paramagnetică  $\chi_p$  crește cu creșterea numărului total de electroni ai gru-

Tabel 1

Valori calculate ale susceptibilității paramagnetice Van Vleck la halogenuri alcaline

Sistem ionic	$\chi \cdot 10^8$ m <sup>3</sup> /kmol	$\chi_p \cdot 10^8$ m <sup>8</sup> /kmol	Metoda indirectă	Metoda propusă
Li F	12,695	1,569	0,377	1,490
Na F	20,615	2,548	0,000	1,898
K F	29,665	3,667	0,126	2,982
Rb F	40,098	4,956	3,394	4,962
Cs F	55,936	6,913	5,028	7,289
Li Cl	30,545	3,775	0,000	3,582
Na Cl	37,710	4,661	0,377	4,148
K Cl	49,400	6,106	0,126	6,297
Rb Cl	57,822	7,147	6,285	7,952
Cs Cl	71,282	8,810	10,895	10,433
Li Br	43,618	5,391	5,656	5,447
Na Br	51,537	6,370	4,148	3,942
K Br	61,719	7,628	6,109	6,481
Rb Br	70,895	8,762	10,810	9,939
Cs Br	84,470	10,440	16,088	14,823
Li I	62,850	7,768	10,433	11,029
Na I	71,469	8,855	8,798	6,877
K I	80,197	9,912	12,192	10,186
Rb I	87,487	10,813	21,870	14,176
Cs I	103,828	12,833	23,128	23,377

părții ionice Halogenurile litiuului se comportă diferit din punct de vedere magnetic față de halogenurile ionilor  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ , datorită dimensiunilor reduse și a numărului mic de electroni, ceea ce determină-o foarte slabă deformare orbitală și radială a ionului de litiu și o puternică deformare a ionului de halogen.

**4 Concluzii.** Relația obținută de autori înlocuiește suma infinită din (1) și permite calculul lui  $\chi_p$  în funcție de  $\chi$ , rezultatele fiind comparabile cu cele obținute prin metoda indirectă în cazul bromurilor și iodurilor alcaline. Metoda propusă poate fi aplicată și la alte sisteme ionice.

(Intrat în redacție la 18 martie 1985)

## B I B L I O G R A F I E

1. J H Van Vleck, *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford University Press, 1932
- 2 Y a. G Dorfman, *Diamagnetism i himiceskaja svjaz*, Izdatelstvo mir, Moskva, 1961.
- 3 J G Kirkwood, Physik Z., 33, 37 (1932)
- 4 J C Slater, Phys Rev., 81, 385 (1951).

- 5 A. Yu Kancerjavicius, Liet Phys. Rink, XXIII | (6), 23 (1983)
- 6 Ya G Dorfman, DAN SSSR, 134, 4 (1960)
- 7 J. Deltour, Physica, 51, 292 (1971)
- 8 A. R. Ruffa, Phys Rev, A 159, 742 (1967).
- 9 M I Petrašen, I V Abarenkov, N. N. Kristofel, Vestnik Len. Univ., 16, 7 (1960)
- 10 I Gh Pop, Lucrări științifice I IS Oradea, Seria A Fizică, pag. 97 (1976).
11. Anjuli S Bamzai, B. M Deb, Rev. Mod. Phys., 53, 95 (1981).
12. A. R. Ruffa, Phys Rev., A 130, 1412 (1963).
13. I. P. Sharma, H P. Sharma, P. S. Bakhshi, Jai Shanker, Indian J Phys. 54 A, 318 (1980)
14. Jai Shanker, V P Gupta, Indian J. Phys., 54 A, 425 (1980).

CONTRIBUTIONS TO THE DETERMINATION OF THE VAN VLECK PARAMAGNETIC SUSCEPTIBILITIES IN THE CRYSTALLINE ALKALI HALIDES

(S u m m a r y)

In this paper we present a relation available in the numerical determinations of the Van Vleck susceptibilities instead of the infinite series formula. Comparatively with the indirect method's data, the results obtained for the crystalline alkali halides (bromides and iodides) seem to be correct

## DETERMINĂRI DE PURITATE A MINERALELOR PRIN METODA ACTIVĂRII CU NEUTRONI (I). CUARȚUL

V. ZNAMIROVSCHI, M. SĂLĂGEAN\*, A. PANTELICĂ\*, I. MÎRZA, C. GHEVREA

**1. Introducere.** Tehnologiile actuale din cele mai variate domenii reclamă materiale de înaltă puritate, ceea ce impune rezolvarea problemei determinării impurităților într-o gamă largă de substanțe minerale (metale și nemetale), știindu-se că proprietățile fizice sau chimice sunt puternic afectate de existența, chiar și în urme, a impurităților. Investigațiile noastre au avut ca obiect cristalele de cuarț, alegere motivată de multitudinea aplicațiilor industriale pe care acestea le au, urmărindu-se totodată stabilirea posibilităților de valorificare a resurselor interne de cuarț.

În natură cuarțul este forma cea mai frecvență de apariție a  $\text{SiO}_2$ , fiind cristalizat trigonal,  $\alpha$ -cuarț (stabil sub 573°C, la presiunea atmosferică) sau hexagonal,  $\beta$ -cuarț (stabil peste 573°C). Dimensiunile celulei elementare sunt:  $a_0 = 4,913 \text{ \AA}$  și  $c_0 = 5,505 \text{ \AA}$  pentru  $\alpha$ -cuarț, respectiv  $a_0 = 5,010 \text{ \AA}$  și  $c_0 = 5,470 \text{ \AA}$  pentru  $\beta$ -cuarț [1]. Sub aspect genetic cuarțul se formează în toate procesele geologice endogene (magmatice, metamorfice) și exogene, explicând și pe această cale frecvența sa în natură. Cristalele de cuarț cercetate de noi sunt de geneză hidrotermală și provin din umerătoarele ocurențe Baia Sprie, Tarna Mare, Valea Sărată.

**2. Aspecte mineralogice.** Cuarțul de la Baia Mare (jud. Maramureș) este incolor, semitransparent, aceasta pierzîndu-se de la vîrf spre bază. Mineralogic formează o parageneză cu sulfuri (pirit, calcopirit, sfalerit, galenit) și carbonați (calcit, dolomit). Geotermometric se înscrie în grupa mexothermală. Dimensiunile exemplarului analizat sunt  $3 \times 0,8 \text{ cm}$ .

Cuarțul de la Tarna Mare (jud. Maramureș) este incolor, perfect transparent. În zăcămînt se află dispersat în masa argilitică a unui andezit brecifiat de formă columnară (pipe) mineralizat cu sulfuri comune (pirit, sfalerit, galenit) și barit.

Cuarțul de pe Valea Sărată (Luna de Sus, jud. Cluj) provine dintr-un filon de cca 10 cm grosime la suprafață, bogat în cristale ce străbate argilele vărgate eocene. Cristalele (de dimensiuni  $5,5 \times 2,5 \text{ cm}$  pentru cele mai dezvoltate) sunt dispuse în druze cu aspect „pietros”, total lipsite de transparență. Genetic se leagă de magmatismul făramanic.

**3. Procedeul experimental.** Pentru determinarea concentrațiilor elementelor existente în probele de cuarț s-a folosit metoda activării cu neutroni termici [2], efectuîndu-se două seturi de iradiere la reactorul VVR-S al I.F.I.N. — București.

Iradieră lungă s-a efectuat timp de 30 ore la un flux de  $8 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$ . Probele analizate avînd mase de ~ 200 mg au fost iradiate împreună cu etaloanele Soil-5, SL-1, GSP-1 (roci standard) și cu un etalon de Au, măsurate fiind după timpii de răcire de 10 zile și 20 zile.

\* Institutul de Fizică și Inginerie Nucleară, București.

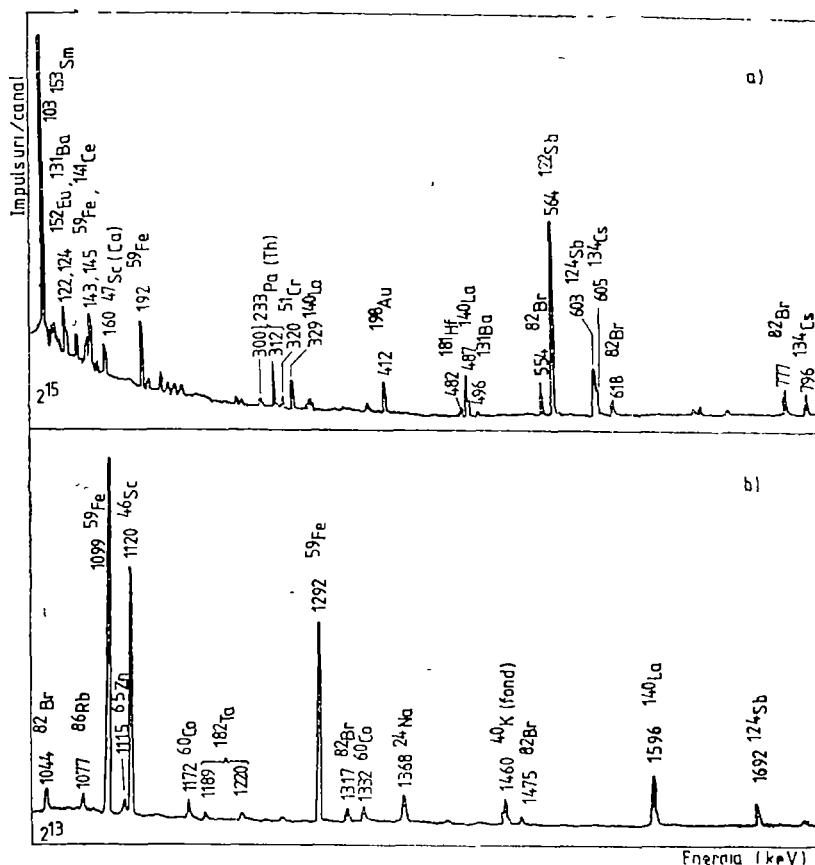


Fig. 1. Spectrul gama al cuarțului din Valea Sărătă (iradiere lungă)

Iradierea scurtă s-a efectuat timp de 30 minute la un flux de  $10^{12}$  n/cm<sup>2</sup> și împreună cu etaloanele G2 (rocă standard) și  $Dy_2O_3$ , respectiv  $KMnO_4$ . Probele analizate au fost măsurate după timpuri de răcire de 2 ore și 24 ore.

În ambele seturi de iradiere, înregistrarea spectrelor s-a efectuat cu ajutorul unui detector de Ge(Li) având rezoluția energetică de 2 keV la  $^{60}Co$ , cuplat la un analizor de energie multicanal.

**4 Rezultate și discuții.** Din primul set de iradieri s-au determinat concentrațiile a 20 elemente cu timpi de înjumătățire lungi: Fe, Sb, Zn, Rb, Ce, Th, Cr, Ba, Ca, Ta, Co, La, Br, Cs, Sm, Eu, Sc, Au, iar din setul al doilea concentrațiile a 5 elemente cu timpi de înjumătățire scurți: Dy, Mn, Na, K, As.

În fig. 1 s-a reprezentat, ca exemplu, spectrul gama al probei de cuarț din Valea Sărătă în urma iradiierii lungi, iar în fig. 2 o porțiune din spectrul gama al probei de cuarț din Baia Sprie în urma iradiierii scurte.

În tabelul 1 sunt prezentate caracteristicile nucleare ale elementelor mai sus menționate [3, 4], în ultima coloană fiind date energiile gama utilizate în calculul concentrațiilor.

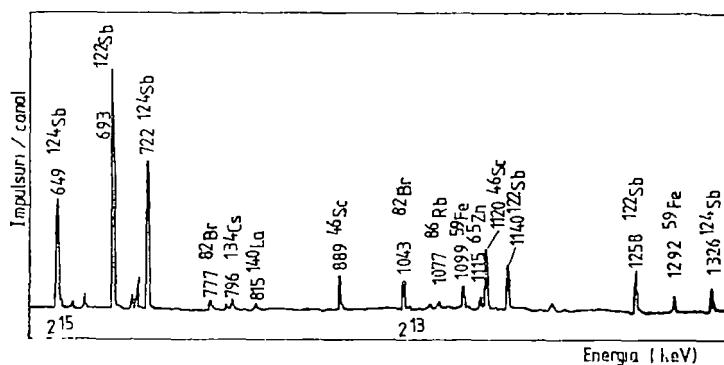


Fig. 2. Portiune din spectrul gama al cuarțului din Baia Sprie (iradiere scurtă).

Tabel 1

Elementul	Radionuclidul	Albundența (%)	Secțiunea (barn)	$T_{1/2}$	Energia gama (keV)
As	$^{76}\text{As}$	99,99	4,3	26,4 ore	559
Au	$^{198}\text{Au}$	99,99	98,8	2,695 zile	412
Ba	$^{131}\text{Ba}$	0,1	11	11,6 zile	496
Br	$^{82}\text{Br}$	49,31	2,7	35,34 ore	554, 777
Ce	$^{141}\text{Ce}$	88,48	0,57	32,5 zile	145
Co	$^{60}\text{Co}$	99,99	37,2	5,272 ani	1173, 1332
Cr	$^{51}\text{Cr}$	4,31	15,9	27,7 zile	320
Cs	$^{134}\text{Cs}$	99,99	29	2,06 ani	796
Dy	$^{165}\text{Dy}$	28,18	2700	2,35 ore	94
Eu	$^{154}\text{Eu}$	47,77	5900	12,7 ani	1408
Fe	$^{59}\text{Fe}$	0,31	1,15	45 zile	1099; 1292
Hf	$^{181}\text{Hf}$	35,22	12,7	42,5 zile	482
K	$^{40}\text{K}$	6,70	1,46	12,36 ore	1524
La	$^{140}\text{La}$	99,91	9,0	40,23 ore	1596
Mn	$^{59}\text{Mn}$	99,99	13,3	2,58 ore	847
Na	$^{24}\text{Na}$	99,99	0,53	15,03 ore	1368
Rb	$^{88}\text{Rb}$	72,17	0,46	18,7 zile	1077
Sc	$^{46}\text{Sc}$	99,99	26,5	83,9 zile	889
Sm	$^{158}\text{Sm}$	26,63	206	46,8 ore	103
Sb	$^{124}\text{Sb}$	42,75	4,3	60,3 zile	603, 1692
Ta	$^{180}\text{Ta}$	99,998	21	115,1 zile	1221
Th	$^{228}\text{Ra}$	99,99	7,4	27 zile	312
Zn	$^{65}\text{Zn}$	49,89	0,78	244 zile	1115
Zr	$^{95}\text{Zr}$	17,40	0,056	65,5 zile	724, 756

Rezultatele obținute în determinarea concentrațiilor celor 25 elemente dețelate în cuarțurile naturale provenind din diferite ocurențe sunt prezentate în Tabelul 2.

În ultima coloană a acestui tabel sunt prezentate pentru comparație datele experimentale rezultate din analiza bioxidului de siliciu, obținut prin sinteză de Mallinckrodt Chemical Works și comercializat sub denumirea de ARCC-4. Acesta

Tabel 2

Elementul	Cuarț Baia Sprie	Cuarț Tarna Mare	Cuarț Valea Sărătă	Cuarț C W M.
As(ppm)	10,0±0,5	7,0±0,5	0,66±0,15	—
Au(ppb)	8±3	19±5	11±3	1,8±0,5
Ba(ppm)	—	7±1	—	—
Br(ppm)	0,8±0,2	0,5±0,1	0,9±0,2	1,4±0,2
Ca(ppm)	67±30	—	190±20	97±25
Ce(ppm)	0,82±0,09	1,72±0,17	0,77±0,05	—
Co(ppm)	—	—	0,11±0,01	0,35±0,03
Cr(ppm)	0,5±0,2	0,5±0,3	0,50±0,06	0,40±0,06
Cs(ppm)	0,18±0,02	0,21±0,04	0,30±0,02	0,02±0,01
Dy(ppm)	0,24±0,02	0,30±0,03	0,24±0,02	—
Eu(ppb)	—	78±31	15±3	—
Fe(ppm)	205±20	210±32	1138±56	—
Hf(ppm)	—	0,10±0,03	0,06±0,01	1,96±0,05
K(ppm)	172±17	185±18	206±21	11±2
La(ppm)	0,31±0,02	0,95±0,05	0,35±0,02	0,05±0,01
Mn(ppm)	6,6±0,1	3,5±0,2	14,0±0,2	0,51±0,05
Na(ppm)	224±3	164±2	166±2	59±2
Rb(ppm)	2,7±0,5	1,5±0,7	1,9±0,2	—
Sc(ppb)	49±3	80±5	85±4	2,0±0,5
Sm(ppb)	56±2	113±3	65±2	—
Sb(ppm)	22±2	86±9	0,59±0,06	0,04±0,01
Ta(ppm)	—	—	0,03±0,01	—
Th(ppm)	0,19±0,02	0,15±0,04	0,17±0,02	—
Zn(ppm)	6±1	45±3	2,8±0,4	—
Zr(ppm)	—	—	—	40±7

conține ca impuritate doar 14 elemente în concentrații foarte mici în raport cu cuarțurile naturale, excepție făcând doar Hf și Zr. Se observă totodată existența unor concentrații mari de Zn, Sb și Ba în cuarțul provenit de la Tarna Mare, precum și Fe mult în cuarțul pietros de la Valea Sărătă.

5. **Concluzii.** Caracteristicile microchimice ale cuarțului furnizează indicații prețioase asupra mediului chimic de cristalizare al acestuia. Astfel, cuarțul provenit din zăcămintele de sulfuri polimetale de la Baia Sprie și Tarna Mare se caracterizează prin valori mai ridicate ale concentrațiilor de Zn, As și Sb, iar cele din Valea Sărătă printr-o concentrație mare de Fe, luat cu siguranță din argilele vărgate feruginoase prin care a circulat. Elementele pământurilor rare (Ce, Dy, La, Sm) apar în schimb într-o cantitate aproximativ egală, indiferent de proveniență.

Analiza prin activare cu neutroni, datorită înaltei sale sensibilități, se profilează tot mai mult drept o cale de stabilire a chimismului global al mediului în care au cristalizat, sugerind conținutul posibil (metalic, nemetalic) al ocurenței cercetate și de asemenea stabilirea fazei metalogenetice în funcție de asociația microchimică a elementelor.

(Intrat în redacție la 21 martie 1985)

## B I B L I O G R A F I E

- 1 V Ianovici, V Stiopol, E Constantinescu, *Mineralogie*, Ed Didactică și Pedagogică, București, 1979.
2. D De Soete, R Gijbels, J Hoste, *Chemical Analysis Series*, vol. 34, Wiley Interscience, 1972.
- 3 G Erdtmann, *Neutron Activation Tables*, Verlag Chemie, Weinheim, N.Y., 1976.
- 4 W W Bowman, K. W. Mac Murdo, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 13, 89 (1974)

## PURITY DETERMINATION OF MINERALS BY NEUTRON ACTIVATION METHOD (I).

## Quartz

## (Summary)

It was performed an analytical investigation by neutron activation method on some geological quartz samples from Romania. By this method the abundance of 25 of minor and trace elements in natural quartz crystals have been determined. From a comparative analysis of quartz composition interesting conclusions concerning their nature and origin have been drawn.

SPECTRELE RPE IZOTROPE ALE IONILOR  $3d^5$  ÎN COMPUŞI  
DEZORDONAȚI

ELEONORA TRIF, AL. NICULA

**1. Introducere.** În ultimii ani s-a acordat o mare atenție [1—9] explicării absorbției RPE izotrope cu  $g_{ef} \approx 4,3$  și  $3,3$  observate pentru compuși total diferiți care conțineau ionii  $3d^5$  distribuiți haotic. În aceste substanțe nu există un număr limitat de vecinătăți bine definite ale ionilor paramagnetic și rezonanțele cu  $g_{ef}$  izotrop pot proveni de la ionii cu vecinătăți total diferite. Spectrele obținute experimental sunt independente de compozitia compușilor și de orientarea cîmpului magnetic static, atîta timp cît compusul prezintă un anumit grad de dezordine. Lucrarea prezintă o nouă metodă teoretică de explicare a semialor RPE *izotrope* ale ionilor cu  $S = 5/2$ . Metoda se bazează pe următoarele presupuneri

1) spectrul RPE izotrop este privit ca o suprapunere a unui număr mare de lini de absorbție [10] care pot fi descrise fiecare separat printr-un hamiltonian de spin rombic, conținînd un set diferit de parametri  $B_n^m$ , în spectru rămîn vizibile numai acele tranziții care sunt independente de parametru  $B_n^m$

2) dezordinea impune o izotropie globală [11] a compușilor, iar această proprietate „universală” duce la independența despiciărui dubletelor Kramers în raport cu cîmpul magnetic static.

**2 Teorie.** În lucrare se consideră că, pentru explicarea trăsăturilor spectrelor RPE ale ionilor  $3d^5$  conținîți ca impurități paramagnetică în materiale dezordonate, în hamiltonianul de spin rombic trebuie considerați toți termenii ( $n=4$ ). S-a utilizat aproximarea cîmpului magnetic slab, adică hamiltonianul de cîmp zero,  $\mathcal{H}_0$  este mare în comparație cu termenul Zeeman, iar cuanta de microonde,  $h\nu$ , este mai mică decât energiile despiciărilor în cîmp nul. Hamiltonianul de cîmp zero cel mai general, cînd axa  $z$  coincide cu axa unui cub, are forma:

$$\mathcal{H}_0 = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 \quad . \quad (1)$$

Diagonalizarea lui  $\mathcal{H}_0$  în spațiul de  $2S + 1 = 6$  ori degenerat conduce la două matricei  $h$  identice de forma

$h$	$\left  \pm \frac{5}{2} \right\rangle$	$\left  \pm \frac{1}{2} \right\rangle$	$\left  \mp \frac{3}{2} \right\rangle$	
$\left  \pm \frac{5}{2} \right\rangle$	$h_{11}$	$h_{12}$	$h_{13}$	(2)
$\left  \pm \frac{1}{2} \right\rangle$	$h_{21}$	$h_{22}$	$h_{23}$	
$\left  \mp \frac{3}{2} \right\rangle$	$h_{31}$	$h_{32}$	$h_{33}$	

unde :

$$\begin{aligned} h_{11} &= 10 B_2^0 + 60 B_4^0 & h_{12} = h_{21} &= \sqrt{10} B_2^2 + 9 \sqrt{10} B_4^2 \\ h_{22} &= -8 B_2^0 + 120 B_4^0 & h_{13} = h_{31} &= 12 \sqrt{5} B_4^4 \\ h_{33} &= -2 B_2^0 - 180 B_4^0 & h_{23} = h_{32} &= 3 \sqrt{2} B_2^2 - 15 \sqrt{2} B_4^2 \end{aligned} \quad (3)$$

Se observă că funcțiile proprii vor fi trei dubleți Kramers de forma :

$$\psi_k(\pm) = a_k \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + b_k \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle + c_k \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \quad (k = 1, 2, 3) \quad (4)$$

$$\text{cu } a_k^2 + b_k^2 + c_k^2 = 1$$

Dacă termenul Zeemian acționează ca o perturbație asupra stărilor  $\psi_k(\pm)$ , tranzițiile de rezonanță vor avea loc numai între nivelele fiecărui dublet în parte. De obicei, linile de rezonanță sunt identificate în termeni de factori  $g$  „efecțiivi”,  $g_{ef} = \frac{\hbar v}{\mu_B B}$ , care pentru dubleții Kramers se calculează cu relațiile

$$g_k(i) = \frac{E_k(+) - E_k(-)}{\mu_B B_i} = \frac{\hbar v}{\mu_B B_i} \quad (i = x, y, z) \quad (5)$$

unde  $E_k(+)$  și  $E_k(-)$  sunt energiile stărilor  $\psi_k(+)$ , respectiv  $\psi_k(-)$  în cîmp magnetic static, iar  $B_i$  sunt valorile de rezonanță ale cîmpului magnetic static în direcțiile principale ale cîmpului cristalin.

Nu s-a rezolvat ecuația seculară corespunzătoare matricii  $h$ , ci s-a ales un set ortonormat de funcții proprii căruia i se cere să diagonalizeze matricea. Acest set s-a luat de forma

$$\begin{aligned} \psi_1(\pm) &= (\cos \alpha \cos \gamma - \sin \alpha \cos \beta \sin \gamma) \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + (\sin \alpha \cos \gamma + \\ &\quad + \cos \alpha \cos \beta \sin \gamma) \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle + \sin \beta \sin \gamma \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \\ \psi_2(\pm) &= (-\cos \alpha \sin \gamma - \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma) \left| \mp \frac{5}{2} \right\rangle + (-\sin \alpha \sin \gamma + \\ &\quad + \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma) \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle + \sin \beta \cos \gamma \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \\ \psi_3(\pm) &= \sin \alpha \sin \beta \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \cos \alpha \sin \beta \left| \frac{1}{2} \right\rangle + \cos \beta \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad (6)$$

Parametrii  $\alpha, \beta, \gamma$  nu sunt considerați ca unghiuri de rotație, valoarea lor fiind de fapt determinată de rapoartele elementelor matricii  $h$ .

Calcularea valorilor factorilor  $g$  izotropi a fost efectuată numai pentru dubletul  $\psi_3(\pm)$  care are doi parametri independenți, suficienți să acopere toate valoările posibile ale componentelor principale ale factorului  $g$  efectiv.

S-au găsit [11] următoarele expresii pentru componente ale  $g_3(i)$

$$g_3(z) = g_0(4 \sin^2 \beta \sin^2 \alpha + 4 \sin^2 \beta - 3)$$

$$g_3(y) = g_0(3 \sin^2 \beta \cos^2 \alpha + 2\sqrt{5} \sin \beta \cos \beta \sin \alpha - 4\sqrt{2} \sin \beta \cos \beta \cos \alpha) \quad (7)$$

$$g_3(x) = g_0(3 \sin^2 \beta \cos^2 \alpha + 2\sqrt{5} \sin \beta \cos \beta \sin \alpha + 4\sqrt{2} \sin \beta \cos \beta \cos \alpha)$$

unde  $g_0 = 2$  pentru ionii în starea  $S = 5/2$

Valorile izotrope ale factorilor  $g_3$  și formele particulare ale funcțiilor proprii  $\psi_3(\pm)$ , în cazul izotropiei, au fost determinate printr-un procedeu care constă în doi pași, întîi se obțin funcțiile proprii care rezultă dacă se presupune  $|g_x| = |g_y| = g_{\perp}$ , iar în final acestor funcții proprii li se impune condiția

$|g_x| = g_{\parallel} = g_{\perp}$ . Aceste două cerințe vor conduce la funcții proprii cu valori, bine determinate ale parametrilor  $a_K, b_K, c_K$  și vor determina ca între parametrii  $B_n''$  să existe anumite relații de dependență.

Condiția  $|g_x| = |g_y|$  conduce la următoarea ecuație

$$\sin \beta \cos \beta \cos \alpha = 0 \quad (8)$$

În continuare se consideră separat soluțiile posibile

$$1) \sin \beta = 0. \text{ Funcțiile proprii sunt } \psi_3(\pm) = \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \text{ cu } g_x = g_y = 0, \text{ și } g_{\parallel} = 6$$

Această soluție nu este în acord cu datele experimentale.

2)  $\cos \beta = 0$ . Funcțiile proprii  $\psi_3(\pm)$  vor fi

$$\psi_3(\pm) = \sin \alpha \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \cos \alpha \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \quad (9)$$

Condiția  $g_{\parallel} = g_{\perp}$  conduce la ecuația

$$5 \sin^2 \alpha = 2 \cos^2 \alpha \quad (10)$$

cu soluțiile

$$\tan \alpha = \pm \sqrt{\frac{2}{5}} \quad (11)$$

pentru care  $g_{ef} = \frac{30}{7}$ , valoare care este în acord cu cele observate experimental

Cu soluțiile  $\cos \beta = 0$  și  $\tan \alpha = \pm \sqrt{\frac{2}{5}}$  matricea unitară corespunzătoare funcțiilor proprii (6) va fi

$$U_1 = \begin{pmatrix} \pm \sqrt{\frac{5}{7}} \cos \gamma & \sqrt{\frac{2}{7}} \cos \gamma & \sin \gamma \\ \pm \sqrt{\frac{5}{7}} \sin \gamma & \sqrt{\frac{2}{7}} \sin \gamma & \cos \gamma \\ \sqrt{\frac{2}{7}} & \mp \sqrt{\frac{5}{7}} & 0 \end{pmatrix} \quad (12)$$

Transformarea unitară

$$U_1 h U_1^{-1} = h' \quad (13)$$

trebuie să diagonalizeze matricea  $h$  astfel încât

$$h'_{ij} = 0 \quad (i \neq j) \quad (14)$$

Condiția (14) conduce la următoarele relații între elementele matricii  $h$

$$\sqrt{5} h_{23} \mp \sqrt{2} h_{13} = 0 \quad (15a)$$

$$h_{12} = \pm \frac{\sqrt{10}}{3} (h_{11} - h_{22})$$

$$\tan 2\gamma = \frac{6 \left( \sqrt{\frac{2}{7}} h_{23} \pm \sqrt{\frac{5}{7}} h_{13} \right)}{5h_{11} - 2h_{22} - 3h_{33}} \quad (15c)$$

iar valorile proprii vor fi

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= h'_{11} = \frac{5h_{11} - 2h_{22} - 3h_{33}}{3} \frac{\cos^2 \gamma}{\cos 2\gamma} + h_{33} \\ \varepsilon_2 &= h'_{22} = \frac{5h_{11} - 2h_{22} - 3h_{33}}{3} \frac{\sin^2 \gamma}{\cos 2\gamma} + h_{33} \\ \varepsilon_3 &= h'_{33} = \frac{5h_{22} - 2h_{11}}{3} = -20 B_2^0 + 160 B_4^0 \end{aligned} \quad (16)$$

Examinînd relația (15a) se constată că ea este echivalentă cu

$$\frac{h_{23}}{h_{13}} = \pm \sqrt{\frac{2}{5}} = \tan \alpha$$

sau

$$\frac{3\sqrt{2}(B_2^0 - 5B_4^0)}{12\sqrt{5}B_4^0} = \pm \sqrt{\frac{2}{5}} = \tan \alpha \quad (17)$$

Înseamnă că parametrul  $\alpha$  este independent de parametrii  $B_n^m$  dacă este îndeplinită condiția

$$B_2^0 - 5B_4^0 = |B_4^0| \text{ sau } B_2^0 \approx B_4^0 \approx |B_4^0| \quad (18)$$

Acesta este cazul rombicității totale a vecinătății ionilor paramagnetici și rezultatul este prezentat în lucrare ca o noutate. Funcția de stare în cazul rombicității totale va fi

$$\psi_3(\pm) = \sqrt{\frac{2}{7}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle \mp \sqrt{\frac{5}{7}} \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \quad (19)$$

care are coeficienți bine definiți, independenți de valorile lui  $B_n^m$ .

3)  $\cos \alpha = 0$ . Funcțiile proprii  $\psi_3(\pm)$  vor fi:

$$\psi_3(\pm) = \sin \beta \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \cos \beta \left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle \quad (20)$$

Condiția  $g_{||} = g_{\perp}$  conduce la ecuațiile:

$$5 \operatorname{tg}^2 \beta \mp 2\sqrt{5} \operatorname{tg} \beta - 3 = 0 \quad (21)$$

care au soluțiile:

$$\operatorname{tg} \beta_1 = \sqrt{\frac{9}{5}}; \quad \operatorname{tg} \beta_2 = -\sqrt{\frac{1}{5}}$$

și respectiv

$$\operatorname{tg} \beta_3 = \sqrt{\frac{1}{5}}; \quad \operatorname{tg} \beta_4 = -\sqrt{\frac{9}{5}}.$$

Pentru soluțiile

$$\operatorname{tg} \beta = \pm \sqrt{\frac{9}{5}} \quad (22)$$

se obține  $g_{eff} = \frac{30}{7}$ , în acord cu rezultatele experimentale.

Matricea unitară corespunzătoare funcțiilor proprii (6) va fi

$$U_2 = \begin{pmatrix} \mp \sqrt{\frac{5}{14}} \sin \gamma & \cos \gamma & \sqrt{\frac{9}{14}} \sin \gamma \\ \mp \sqrt{\frac{5}{14}} \cos \gamma & -\sin \gamma & \sqrt{\frac{9}{14}} \cos \gamma \\ \sqrt{\frac{9}{14}} & 0 & \sqrt{\frac{5}{14}} \end{pmatrix} \quad (23)$$

Transformarea

$$U_2 h U_2^{-1} = h'' \quad (24)$$

diagonalizează matricea  $h$  astfel încât

$$h'_{ij} = 0 \quad (i \neq j) \quad (25)$$

Condiția (25) determină să fie îndeplinite următoarele relații între elementele matricii  $h$ :

$$\sqrt{5} h_{23} \pm \sqrt{9} h_{21} = 0 \quad (26a)$$

$$h_{13} = \pm \frac{3\sqrt{5}}{4} (h_{11} - h_{33}) \quad (26b)$$

$$\tan 2\gamma = \frac{8 \left( \sqrt{\frac{9}{14}} h_{23} \mp \sqrt{\frac{5}{14}} h_{21} \right)}{5h_{11} + 4h_{22} - 9h_{33}} \quad (26c)$$

Valorile proprii vor fi

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= h''_{11} = \frac{1}{4} [5h_{11} + 4h_{22} - 9h_{33}] \frac{\sin^2 \gamma}{\cos 2\gamma} + h_{22} \\ \varepsilon_2 &= h''_{22} = -\frac{1}{4} [5h_{11} + 4h_{22} - 9h_{33}] \frac{\cos^2 \gamma}{\cos 2\gamma} + h_{22} \\ \varepsilon_3 &= h''_{33} = \frac{1}{4} [9h_{11} - 5h_{33}] = 25B_2^0 + 360 B_4^0 \end{aligned} \quad (27)$$

Se observă că relația (26a) este echivalentă cu

$$\frac{h_{23}}{h_{21}} = \mp \sqrt{\frac{9}{5}} = -\tan \beta \quad (28)$$

sau

$$\frac{3\sqrt{2}(B_2^0 - 5B_4^0)}{\sqrt{10}(B_2^0 + 9B_4^0)} = \mp \sqrt{\frac{9}{5}} \quad (29)$$

Relația (29) este îndeplinită dacă

$$a) B_2^0 = B_4^0 = 0 \quad (30a)$$

$$b) B_4^0 = -\frac{1}{2} B_2^0 \quad (30b)$$

$$c) B_4^0 = 0, B_2^0 \neq 0 \quad (30c)$$

În primul caz termenul nediagonal dominant în hamiltonianul de spin este  $B_4^0 O_4^0$ . În acest caz  $\tan 2\gamma = 0$ , iar funcțiile de stare vor fi

$$\begin{aligned} \psi_1(\pm) &= \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\ \psi_2(\pm) &= \mp \sqrt{\frac{5}{14}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{9}{14}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \\ \psi_3(\pm) &= \sqrt{\frac{9}{14}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle \pm \sqrt{\frac{5}{14}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad (31)$$

Aceste soluții sunt independente de parametrii  $B_4^4, B_2^0, B_4^0$ , și corespund unei vecinătăți tetragonale distorsionate rombic, cu  $B_2^2, B_4^2 \ll B_4^4$ .

În al doilea caz parametrul  $B_2^2$  poate avea orice valoare, dar în semnalul izotrop de la  $g_{ef} = \frac{30}{7}$  rămîn vizibile numai tranzițiile provenite de la acei ioni paramagnetic care au vecinătăți pentru care  $B_4^2 = -\frac{1}{2}B_2^2$ .

Al treilea caz apare cu o probabilitate mai mare și este similar cu cel prezentat de Castner și colab. [1] cînd în hamiltonianul de cîmp nul este dominant termenul  $B_2^2 O_2^0$ . Dacă  $\operatorname{tg} 2\gamma = \infty$ , ceea ce este echivalent cu  $5h_{11} + 4h_{22} - 9h_{33} = 0$ , se obțin într-adevăr soluțiile lui Castner

$$\begin{aligned}\psi_1(\pm) &= \mp \sqrt{\frac{5}{28}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{2}} \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{9}{28}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \\ \psi_2(\pm) &= \mp \sqrt{\frac{5}{28}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}} \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{9}{28}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \\ \psi_3(\pm) &= \sqrt{\frac{9}{14}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle \pm \sqrt{\frac{5}{14}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle\end{aligned}\quad (32)$$

Dacă  $B_4^2 \neq 0$  și  $B_4^2 \ll B_2^2$  semnalele de rezonanță sunt distribuite în jurul valorii  $g_{ef} = \frac{30}{7}$  astfel că lărgimea și forma liniei de rezonanță este funcție de parametrul  $K = B_4^2 B_2^2$ .

Prin urmare, tranziția izotropă de la  $g_{ef} = \frac{30}{7}$  provine de la ioni paramagnetic cu o vecinătate rombică. În spectre rămîn vizibile acele tranziții pentru care a)  $B_2^2 \approx B_4^2 \approx |B_4^4|$ , b)  $B_4^4 \neq 0$ ,  $B_2^2$  și  $B_4^2 \ll B_4^4$ ; c)  $B_4^2 = -\frac{1}{2}B_2^2$ ; d)  $B_2^2 \neq 0$ ,  $B_4^2 = 0$ .

Pentru soluțiile :

$$\operatorname{tg} \beta = \mp \sqrt{\frac{1}{5}}$$

factorul  $g$  izotrop are valoarea  $\frac{10}{3}$ .

Transformarea unitară

$$U_3 h U_3^{-1} = h''$$

unde

$$U_3 = \begin{pmatrix} \pm \sqrt{\frac{5}{6}} \sin \gamma & \cos \gamma & \sqrt{\frac{1}{6}} \sin \gamma \\ \pm \sqrt{\frac{5}{6}} \cos \gamma & -\sin \gamma & \sqrt{\frac{1}{6}} \cos \gamma \\ \sqrt{\frac{1}{6}} & 0 & \pm \sqrt{\frac{5}{6}} \end{pmatrix} \quad (35)$$

trebuie să diagonalizeze matricea  $h$  astfel încât să avem:

$$h_{ij}' = 0 \quad (i \neq j) \quad (36)$$

Condiția (36) conduce la următoarele relații între elementele matricii  $h$ :

$$\sqrt{5} h_{23} \mp h_{21} = 0 \quad (37a)$$

$$h_{13} = \pm \frac{\sqrt{5}}{4} (h_{11} - h_{33}) \quad (37b)$$

$$\tan 2\gamma = - \frac{8 \left( \sqrt{\frac{1}{6}} h_{23} \pm \sqrt{\frac{5}{6}} h_{21} \right)}{5h_{11} - 4h_{22} - h_{33}} \quad (38)$$

Valorile proprii vor fi

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= h_{11}'' = - \frac{1}{4} [5h_{11} - 4h_{22} - h_{33}] \frac{\sin^2 \gamma}{\cos^2 \gamma} + h_{22} \\ \varepsilon_2 &= h_{22}'' = \frac{1}{4} [5h_{11} - 4h_{22} - h_{33}] \frac{\cos^2 \gamma}{\sin^2 \gamma} + h_{22} \\ \varepsilon_3 &= h_{33}'' = \frac{1}{4} [5h_{33} - h_{11}] = -20B_2^0 - 960B_4^0 \end{aligned} \quad (39)$$

Se observă că relația (37a) este echivalentă cu

$$\frac{3\sqrt{2}(B_2^2 - 5B_4^2)}{\sqrt{10}(B_2^2 + 9B_4^2)} = \pm \sqrt{\frac{1}{5}} \quad (40)$$

care poate fi îndeplinită dacă

$$B_4^2 = \frac{2}{3} B_2^2 \quad (41a)$$

$$B_4^2 = \frac{1}{12} B_2^2 \quad (41b)$$

Rezultă că, pentru o distribuție largă a parametrilor  $B_2^2$  și  $B_4^2$  în tranziția izotropă de la  $g = \frac{10}{3}$  rămân vizibile numai acele tranziții pentru care sunt îndeplinite relațiile (41).

Dacă este îndeplinită relația (37b) avem

$$|B_4^2| = - \frac{1}{4} B_2^0 + 5B_4^0$$

care pentru  $B_2^0 \ll B_4^0$ , conduce la

$$|B_4^2| \approx 5B_4^0 \quad (42)$$

relația care este valabilă pentru o vecinătate cubică a ionilor paramagnetic.

Prin urmare, matricea unitară (35) este asociată cu vecinătăți cubice distorsionate rombice

Dacă  $B_2^2 \approx B_4^4$ ,  $\text{tg } 2\gamma = 0$  și valorile proprii vor fi

$$\begin{aligned}\psi_1(\pm) &= \pm \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\ \psi_2(\pm) &= \pm \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \\ \psi_3(\pm) &= \sqrt{\frac{1}{6}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle \pm \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle\end{aligned}\quad (43)$$

Aceste funcții proprii corespund unor vecinătăți cubice distorsionate tetragonală ( $B_2^0 \neq 0$ ) ale ionilor paramagneticăi

**3 Concluzii.** Metoda prezentată mai sus confirmă ideea că în spectrele RPE izotrope ale ionilor  $3d^5$  prezintă ca impurități în materiale dezordonate rămîn vizibile numai acele tranziții care sunt independente de parametrul de despicare în cîmp nul precum și de orientările cîmpului magnetic static. Semnalul RPE de la  $g_{ef} = \frac{30}{7}$  este asociat cu vecinătăți rombice ale ionilor și acela de la

$g_{ef} = \frac{10}{3}$  este asociat cu vecinătăți cubice distorsionate rombice sau axial. Rezultatele prezentate nu exclud o distribuție largă a parametrilor  $B_n^m$ , dar semnalele izotrope apar cu o probabilitate mai mare. Se știe [13] că semnalul izotrop de la  $g_{ef} = \frac{10}{3}$  este vizibil numai pentru anumite materiale dezordonate, de exemplu, anumite sticle cu un anumit conținut de ioni  $Mn^{2+}$ . Aceasta arată că, în materialele dezordonate, vecinătățile pentru care domină termenii rombici apar cu o probabilitate mai mare decît cele pentru care domină termenii cubici. Spectrele observate la  $g_{ef} = \frac{30}{7}$  și  $\frac{10}{3}$  sunt un rezultat al izotropiei globale a stării dezordonate care prezintă multe vecinătăți diferite pentru ionii paramagneticăi. Prin urmare, ideea că ar exista un număr limitat de poziții bine definite, cum se face frecvent pentru compuși dezordonati, trebuie părăsită. Teoria prezentată arată că vecinătățile rombice care duc la semnale izotrope apar cu cea mai mare probabilitate, rezultat care este în acord cu ideea lui Cizek [11]. Din nefericire, numai cu ajutorul măsurătorilor RPE nu se poate stabili valoarea absolută a parametrilor  $B_n^m$  și nu se poate construi un anumit model structural plauzibil pentru microstrucrura vecinătății ionilor paramagneticăi.

(Intrat în redacție la 22 martie 1985)

#### B I B L I O G R A F I E

1. T Castner, Jr., G. S Newell, W C Holton, C. P. Slichter, J. Chem. Phys., **32** (3), 668 (1960)
2. J. S. Griffith, Molec. Phys., **8** (3), 213 (1964).
3. R. W Kedzie, D H Lyons, M Kestigian, Phys. Rev., **138** (31), 918 (1965)

4. H. H. Wikman, M. P. Klein, O. A. Shirley, J. Chem. Phys., **42** (6), 2113 (1965)
5. I. V. Chepelova, N. V. Lazukin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **226** (2), 311 (1976).
6. C. M. Brodbeck, R. R. Buckley, Phys. Rev., B 24 (5), 2334 (1981)
7. J. G. Kliava, J. J. Purans, Phys. Stat. Sol. (a) **55**, K 59 (1979)
8. Al. Nicula, E. Trif, S. Simon, Bull. Magn. Reson., **5** (3/4), 209 (1983)
9. J. R. Pilkbow, J. Magn. Resonance, **31**, 479 (1978)
10. H. J. A. Koopmans, M. M. A. Perik, B. Nieuwerhuse, P. J. Gellings, Phys. Stat. Sol. (b) **120**, 745 (1983)
11. G. Czjzek, Intern. Conf. Amorph. Sist., Budapest, I, 93, 1981
12. E. Trif, S. Petrișor, D. Strugariu, D. Vass, Al. Nicula, Proc. XXII-th Congress AMPERE, Zurich, p. 214, 1984
13. M. Peteanu, Al. Nicula, Stud. și cerc. de fizică, **34** (1), 15 (1982)

THE ISOTROPIC EPR SPECTRA OF 3d<sup>5</sup> IONS IN DISORDERED COMPOUNDS  
(Summary)

The paper presents a method of finding the isotropic  $g_{eff}$  values of the EPR transitions for  $S = 5/2$  state ions. The "fully" rhombic Hamiltonian ( $n = 4$ ) is taken, of which matrix is diagonalised by unitary transformations corresponding to the isotropic value of the  $g_{eff}$  components. The method confirms our opinion that in the EPR spectra remain visible only those transitions which are independent of the zero field splitting parameters and also of the static magnetic field orientation. Therefore, the idea that there exists a limited number of well defined sites, as frequently is made for disordered compounds, must be rejected.

## R E C E N Z I I

E Lohrmann, *Hochenergiephysik*,  
B. G Teubner, Stuttgart, 1981, ediția 2-a,  
248 p, 98 figure

Cartea profesorului din Hamburg, E. Lohrmann, cu titlul *Introducere în fizica energiilor mari* cuprinde o serie de teme din fizica particulelor elementare acceleratori moderni, legile de conservare și simetrie, verificarea și limitele electrodinamicii cuantice, cuarcu, gluonii, fizica neutriniilor etc.

Scrisă cu îndemnare didactică, mai ales pentru studenți, presupune cunoștințe de bază din fizica atomică și nucleară și mecanică cuantică. Cartea este destinată fizicienilor nespecialiști pentru a le da o privire generală asupra problemelor actuale din acest domeniu. Autorul lucrând și la CERN (Geneva) a avut prilejul

să culeagă informații directe privind descoperirile recente legate de „cărămizile” de bază ale materiei leptonu și cuarcu, se însearcă să se dezvolte fizica energiilor mai deductiv, forțele nucleare fiind prezentate ca forțe între cuarcu.

Cartea are patru capitoare introducere, interacțiunea-electromagnetică, tare și slabă

După publicarea acestei cărți, autorul a mai scris o carte cu titlul *Introducere în fizica particulelor elementare* (1983), unde abordează, pentru publicul larg, aspecte legate de bozonul  $W^{\pm}$  și  $Z^0$ , descoperiți recent de C. Rubbia (Geneva). Desi nu avem, încă, o traducere detaliată a acestor cărți, ele pot fi de un real folos pentru studenți și cercetători.

F KOCH

**Vibrational spectroscopy of phase transitions**, Edited by ZAFAR IQBAL, FRANK J OWENS, Academic Press, Inc, 1984, 316 pp 126 figures

Some aspects are presented in the book, on infrared, Raman Brillouin and neutron spectroscopy employed in the study of phase transitions — field largely spread during the last ten years.

Each of the five chapters of the book, being written by other authors and including one of the mentioned spectral methods, can be read independently. Chapter 1, written by Z. Iqbal, briefs the reader with the basic theoretical notions as regards the phase transition. In Chapter 2, J. Petzelt and V. Dvořák, after reviewing some general aspects on infrared spectroscopy and other corresponding experimental techniques, present the results obtained by employing this technique in the study of phase transition for various types of ferro-electrics and liquid crystals, insisting on the disadvantages of the method as to Raman spectroscopy. Chapter 3, written by G. A. Wang, deals with the study of the phase transitions of molecular and ionic crystals by Raman and Brillouin spectroscopy. As light diffusion is brought about by the variation of the tensor polarizability

of the material — variation which is high in the vicinity of the phase transition points — the author considers that high sensitivity in the study of these phenomena is obtained by using Raman and Brillouin spectroscopy.

Chapter 4, by Z. Iqbal and E. Weidenkam, presents phase and conformation transitions in various biological systems — lipids, polypeptides, nucleotides — by infrared and Raman spectroscopy. Some advantages of Raman spectroscopy in the study of biological systems as to the infrared one are mentioned — advantages entailed by the weak diffusion of the water molecules that mould these systems.

A separate chapter, Chapter 5 written by W. Bührer and Z. Iqbal, is allotted to the study of slow neutron diffusion used in evidencing the phase transitions. The authors point out the advantages offered by this method, as to others, in obtaining information on vibration in solids.

In each chapter the material is gradually presented by the authors, starting from general aspects, and an up to date bibliography in the respective field is given in the end.

The book is very useful to those dealing with the spectroscopy of the solid state and of the biological systems, due to both the presented problems and the rich references.

T. ILIESCU

INTreprinderea Poligrafică CLUJ  
Municipiul Cluj-Napoca, Cd. nr 354/1985



În cel de al XXX-lea an (1985) *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* apare în specialitățile:  
matematică  
fizică  
chimie  
geologie-geografie  
biologie  
filozofie  
științe economice  
științe juridice  
istorie  
filologie

На XXX году издания (1985) *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* выходит по следующим специальностям:

математика  
физика  
химия  
геология-география  
биология  
философия  
экономические науки  
юридические науки  
история  
филология

Dans sa XXX-e année (1985) *Studia Universitatis Babeș-Bolyai*. paraît dans les spécialités:  
mathématiques  
physique  
chimie  
géologie-géographie  
biologie  
philosophie  
sciences économique  
sciences juridiques  
histoire  
philologie

43 904

Abonamentele se fac la oficiile poștale, prin factorii poștali și  
prin difuzorii de presă, iar pentru străinătate prin „ROMPRES-  
FILATELIA”, sectorul export-import presă, P.O. Box 12-201  
telex 10376, prsfir, București, Calea Griviței nr. 64-66.

Lei 35