

# STUDIA

UNIVERSITATIS BABES-BOLYAI

PHYSICA

1984

CLUJ-NAPOCA

**REDACTOR ȘEF: Prof. I. VLAD**

**REDACTORI ȘEFI ADJUNCȚI: prof. I. HAIDUC, prof. I. KOVÁCS, prof. I. A. RUS**

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

# STUDIA

## UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

### PHYSICA

---

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

---

#### SUMAR — CONTENTS — SOMMAIRE

E CULEA, AL, NICULA, M CULEA, Electrical properties of $V_2O_5$ - $As_2O_3$ glasses • Proprietăți electrice ale sticlelor $V_2O_5$ - $As_2O_3$ . . . . .	3
E TRIF, E BARTOK, Metallic complexes of humic acid studied by EPR • Complecși metalici ai acidului humic studiați prin RPE . . . . .	8
R I CÂMPEANU, On the accuracy of the Hartree-Fock-Slater approximations • Asupra preciziei aproximațiilor Hartree-Fock-Slater . . . . .	11
V MILITARU, AL, NICULA, Base transformations through the technique of the structural numbers • Schimbări ale bazei prin tehnica numerelor structurale . . . . .	16
D DĂDĂRLAT, R M CÂNDEA, M BĂRLEA, M CHIRTOC, The behavior of the carrier concentration and the quasi-Fermi levels for $Pb_{1-x}Sn_xTe$ single and double heterostruc- ture diode lasers • Comportarea numărului de purtători și a quasi-nivelelor Fermi pentru o simplă și o dublă heterostructură pe bază de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ . . . . .	21
I. POP, R. POP, M COLDEA, The crystalline structure of the intermetallic compounds $CeCu_{5-x}Ni_x$ • Structura cristalină a compușilor intermetalici $CeCu_{5-x}Ni_x$ . . . . .	27
L. COCIU, E HĂLMĂGEAN, R FODOR, AL, NICULA, Hall effect measurements on neu- tron irradiated p-type silicon • Măsurători de efect Hall în Si- tip p iradiat cu neutroni . . . . .	31
C COSMA, I MASTAN, V ZNAMIROVSKI, O COZAR, Cercetări sistematice asupra radio- activității gazelor naturale emanate din sursele geotermale din Valea Cerneli și Valea Mehadica • Systematical radioactivity investigations of natural gases emanated from Cerna Valley and Mehadica Valley geothermal springs . . . . .	35
I BARBUR, L. BABOS, Măsurători de constantă dielectrică în cristale de $N_2H_6SO_4$ • Dielec- tric measurements on $N_2H_6SO_4$ crystals . . . . .	43
Z. GÁBOS, J SZÉN, Mișcarea unui corp sferic în rotație în câmpul gravitațional • Le mou- vement d'un corps sphérique en rotation sous l'influence d'un champ gravitationnel . . . . .	46
Z GÁBOS, A PÁSZKÁN, Variația polarizării unui fascicul de electroni împrăștiat într-un câmp gravitațional • La variation de la polarisation d'un faisceau d'électrons diffusé par le champ gravitationnel . . . . .	52
L. ONIȚIU, S TINCU, Proprietățile acustice ale unor soluții apoase de hidroxizi • Les propriétés acoustiques de quelques solutions aqueuses des hydroxides . . . . .	55
I MILEA, Spectrele de absorbție, fluorescență și fosforescență ale $\alpha$ și $\beta$ -metilnaftalinelor la 77 K II • The absorption fluorescence and phosphorescence spectra of the $\alpha$ and $\beta$ -methylnaphthalenes at 77 K II . . . . .	58

S. CUNA, C. CUNA, Transferul de sarcină indus prin ciocnire la ionii de tipul $[C_6H_5X]^{2+}$ ● Collision-induced charge transfer of the $[C_6H_5X]^{2+}$ ions	64
C. ȘTEȚIU, The potential depth of primary alcohols and their mixtures ● Bariera de potențial în alcooli primari și amestecuri de alcooli	69
M. VASIU, Instabilitatea Rayleigh-Taylor a unui fluid visco-elastic cu conductivitate electrică finită. Ecuația de dispersie ● L'instabilité magnétohydrodynamique de type Rayleigh-Taylor d'un fluide visqueux-élastique avec une conductivité élec- trique finie. L'équation de dispersion	74
Note — Notes	
S. SELINGER, Thermal properties of some cholesterol derivatives ● Proprietățile termice ale unor esteri colesterici	77
Recenzii — Books — Livres parus	
A. N. Matveev, <b>Molecularnaia fizica</b> (Fizica moleculară) (GH. CRISTEA, I. BARBUR)	80

ELECTRICAL PROPERTIES OF  $V_2O_5 - As_2O_3$  GLASSES

E. CULEA, AL. NICULA, M. CULEA

1. **Introduction.** The semiconducting properties of vanadate glasses have been extensively studied since the pioneering work of Denton et al [1]. A comprehensive theoretical model has been published by Mott [2, 3]. According to this model the electrical properties of such glasses arise from a hopping process of unpaired electrons between  $V^{4+}-O-V^{5+}$  pairs [4-12]. It was established that the electrical properties of vanadate glasses depend both on the  $V_2O_5$  content (respectively the  $V^{4+}/V^{5+}$  ratio) and on the nature of glass former.

In order to obtain more information on the electrical properties of vanadate glasses and on the influence of the glass former on these properties we have studied  $x\% V_2O_5-(100-x)\% As_2O_3$  glass system with  $40 < x < 91$  (in molar %) We note that only a few data on vanadate-arsenate glasses have been published till now [9, 10 and 12].

2. **Experimental.** Glass samples were prepared from reagent grade chemicals ( $V_2O_5$  and  $As_2O_3$ ). The mixtures of each composition were melted in quartz ampoules at  $800^\circ C$  for 90 min and the melts were quenched by plunging the ampoules in water.

Table 1 gives the composition of the samples obtained by chemical analysis.

Table 1

Sample	Analysed composition (mol %)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
1	90.2% $V_2O_5$ -9.8% $As_2O_3$	—
1*	—	—
2	80.8% $V_2O_5$ -19.2% $As_2O_3$	3.35
2*	—	—
3	71.1% $V_2O_5$ -28.9% $As_2O_3$	3.40
4	61.2% $V_2O_5$ -38.6% $As_2O_3$	—
5	52.3% $V_2O_5$ -47.7% $As_2O_3$	3.60
6	41.7% $V_2O_5$ -58.3% $As_2O_3$	—

Electron microscopy and X-ray measurements reveal that an incipient phase separation occurs in some of our samples [13]. No crystallinity was revealed.

In order to obtain informations about the influence of crystallisation on the electrical properties of vanadate-arsenate glasses, partially crystallized samples were obtained too (samples 1\* and 2\*), by heat-treatment (1h at  $400^\circ C$ ).

Electrical conductivity was measured between 300 and  $500^\circ K$  by using the two electrodes method. Sample 1, 2 and 3 were measured between 78 and  $500^\circ K$  too using a cryogenic unit. The sample chamber consisted of a doubly

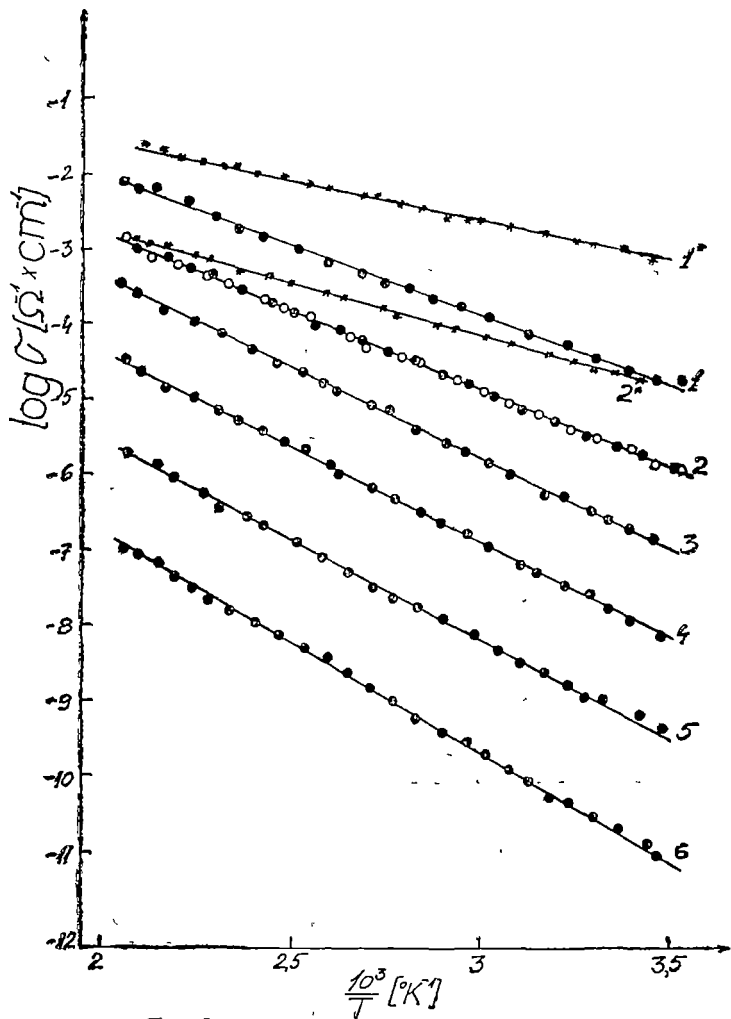


Fig. 1.  $\text{Log } \sigma$  vs  $\frac{10^3}{T}$  in the temperature range 300–500° K.

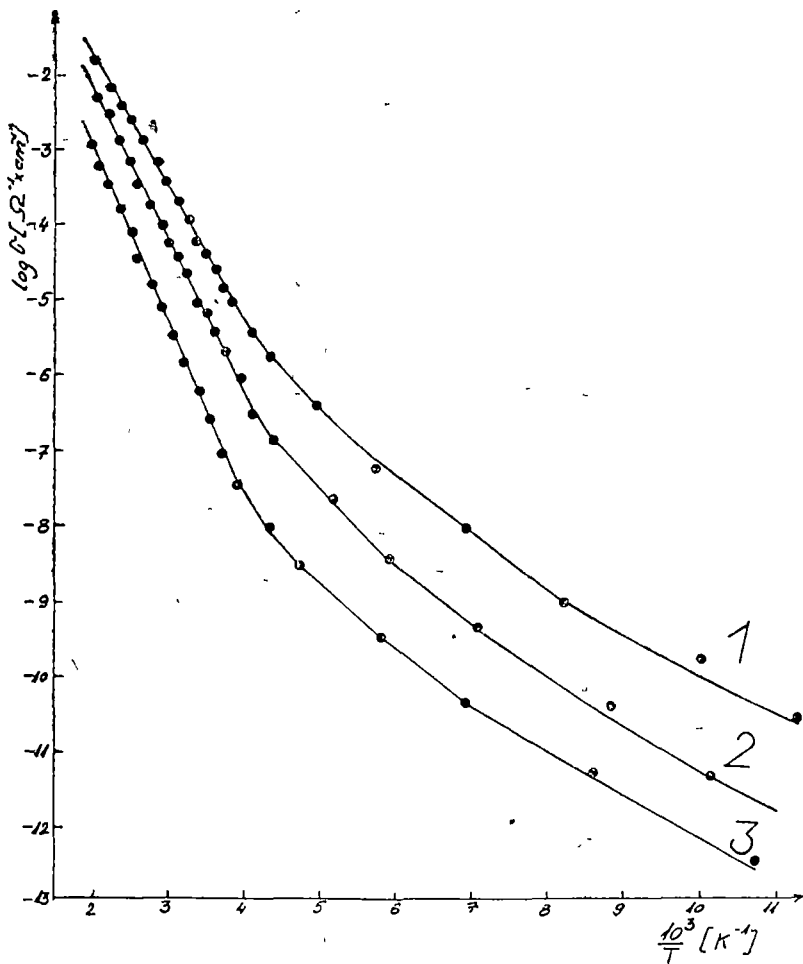


Fig 2  $\log \sigma$  vs  $\frac{10^3}{T}$  in the temperature range 78–500°K.

shielded stainless-steel enclosure into which coaxial lines were introduced. The measurements were performed with a TR 2201 type megaohmmeter. The samples were polished in parallelepipedic forms of 2–3 mm thickness and 25–30 mm<sup>2</sup> contact area. With painted colloidal platinum electrodes good ohmic contacts were founded.

EPR measurements were carried out in X band on powder samples with a standard JEOL equipment.

**3 Results and discussion.** Fig 1 and fig 2 show the  $\log \sigma$  as function of  $10^3/T$  for the glasses of  $V_2O_5-As_2O_3$  system where we note the conductivity with  $\sigma$  and the temperature with  $T$ .

In the case of the sample 2 the measurements were performed at both increasing (●) and decreasing (○) temperatures. The results were reproducible. No polarisation of the samples was revealed during the measurements.

In the studied glass formation range of the  $V_2O_5-As_2O_3$  system the conductivity increase when the content of  $V_2O_5$  (and consequently the content of  $V^{4+}$  ions) increases (fig 3). The effect of the increasing  $As_2O_3$  becomes evident in this way. A similar behaviour has been reported for other vanadate glasses [4–12].

It was established that the conductivity of vanadate glasses with different glass network formers (but with the same  $V^{4+}/V^{5+}$  ratio) decreases in the order  $V_2O_5-TeO_2 \rightarrow V_2O_5-GeO_2$  [10] and  $V_2O_5-P_2O_5$  [4] by 2,5–3 orders of magnitude. The conductivity of our glasses is slightly lower than that of  $V_2O_5-P_2O_5$  glasses [4] (fig 3).

By EPR measurements it was not possible to evidence vanadium ions in lower valence state than  $V^{4+}$ .

The conduction mechanism was considered to be the small polaron hopping between  $V^{4+}-O-V^{5+}$  pairs as proposed by Mott [2, 3]. According to this model the conductivity is given by

$$\sigma = \frac{\nu_{ph} e^2 \cdot C(1-C)}{hTR} \exp(-2\alpha R) \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (1)$$

where  $\nu_{ph}$  = phonon frequency,  $e$  = electronic charge,  $\alpha$  = the rate of the wave function decay,  $C = V^{4+}/V^{5+}$  ratio,  $R$  = the average hopping distance,  $k$  = Boltzmann constant,  $T$  = temperature. The activation energy is given by

$$W = W_H + \frac{1}{2} W_D \quad (2)$$

where  $W_H$  = the hopping energy and  $W_D$  = the disorder energy arising from the energy difference of neighbours between two hopping sites [2, 3].

The activation energy decreases with the temperature. Evidence of two different activation energies is observed (fig 2). Above a critical temperature the small polaron theory indicates that the hopping thermally activated is the predominant mechanism. In the present work for vanadate-arsenate glasses the critical temperature was estimated at  $\theta/2 = 250 - 290^\circ K$ , in good agreement with [9]. Below this critical temperature the polaron band conduction



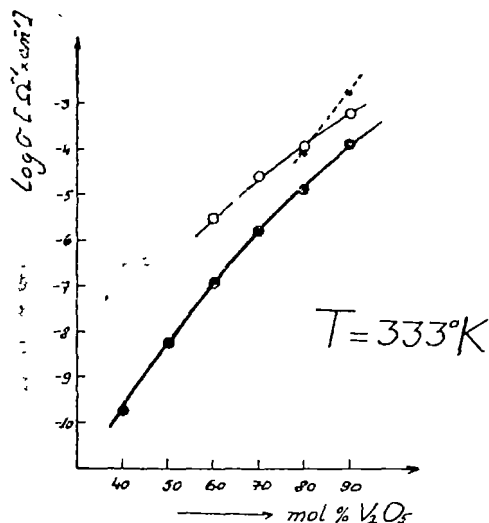


Fig 3 The  $\log \sigma$  as function of  $V_2O_5$  content a)  $V_2O_5-As_2O_3$  (● amorphous samples and \* partially crystallized samples, present work),  $V_2O_5-P_2O_5$  (○ amorphous samples [4])

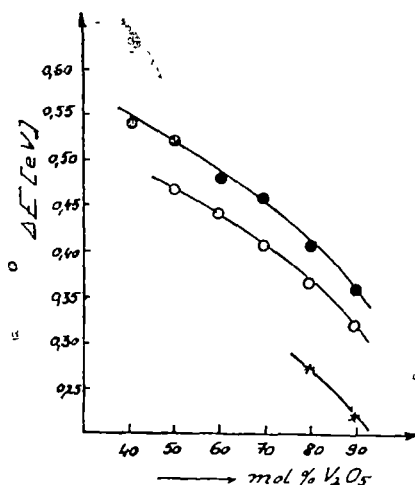


Fig 4 The activation energy  $\Delta E$  vs  $V_2O_5$  content

a)  $V_2O_5-As_2O_3$  (● amorphous samples and \* partially crystallized samples, present work),  $V_2O_5-P_2O_5$  (○ amorphous samples [4])

mechanism prevails. A typical value of  $W_D$  is about 0,1 eV for  $V_2O_5-P_2O_5$  glasses and usually less than 0,1 eV for other glasses [6].

The activation energies of vanadate glasses increase in the order  $V_2O_5-TeO_2 \rightarrow V_2O_5-GeO_2 \rightarrow V_2O_5-P_2O_5$  [4, 7 and 10]. The activation energies of our vanadate-arsenate glasses are higher than those of  $V_2O_5-P_2O_5$  glasses (fig 4).

Table 2 summarizes the average distance between vanadium ions  $R$  (calculated from the experimentally determined density), the polaron radius  $\gamma_p$  and the experimental and theoretical hopping activation energy  $W_H$  for  $V_2O_5-As_2O_3$  glasses.

The hopping activation energy  $W_H$  can be calculated from [3] with the equation

$$W_H = e^2/4\epsilon_p \left( \frac{1}{\gamma_p} - \frac{1}{R} \right) \quad (3)$$

Table 2

Sample	$R$ (Å)	$\gamma$ (Å)	$W_{\text{teor}}$ (eV)	$W_{\text{exp}}$ (eV)
22	3,84	1,55	0,38	0,41
3	4,00	1,61	0,41	0,46
5	4,37	1,76	0,48	0,52

where  $\epsilon_p = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s}$  and  $\epsilon_s$  and  $\epsilon_\infty$  are the static and high frequency dielectric constants of the glass, respectively  $\gamma_p$  is the polaron radius

$$\gamma_p = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{6} \right)^{1/3} R \quad (4)$$

Theoretical  $W_H$  was calculated using measured values for  $\epsilon_\infty$  and considering  $\epsilon_p \simeq \epsilon_\infty$  [13] These values are in agreement with the experimentally determined values (see Table 2)

The conductivity and activation energy of the partially crystallized samples (1\* and 2\*) were lower than those of the amorphous samples (1 and 2) and approach to the values evidenced in crystalline systems (fig 3 and fig 4).

**4 Conclusion.** The glasses of  $x\%$   $V_2O_5-(100-x)\%$   $As_2O_3$  system with  $40 < x < 91$  manifest semiconducting properties Their conductivity and activation energy increases, respectively decreases, with the  $V_2O_5$  content Two activation energies were evidenced in the studied temperature range A certain discrepancy between theoretical and experimental hopping activation energies can be explained by the fact that Mott's theory was developed under the assumption of a continuous random network in the glass structure while some of our samples evidence an incipient phase separation

(Received February 2, 1983)

#### REFERENCES

- 1 E P Denton, H Rawson, J E Stanworth, *Nature*, **173**, 1030 (1954)
- 2 N F Mott, *J Non-Cryst Solids*, **1**, 1 (1968)
- 3 I G Austin, N F Mott, *Adv Phys*, **18**, 41 (1969)
- 4 G S Linsley, A E Owen, F M Hayate, *J Non-Cryst Solids*, **4**, 208 (1970)
- 5 F R Landsberger, P J Bray, *J Chem Phys*, **53**, 2757 (1970)
- 6 M Sayer, A Mansingh, J M Reyes, G Rosenblat, *J Appl Phys*, **42**, 2875 (1971)
- 7 B W Flynn, A E Owen, J M Robertson, 7th Int Conf on Amorphous and Liquid Semiconductors, ed W E Spear, CIGL, Edinburgh, 1977, 678
- 8 L Murawski, C H Chung, J D Mackenzie, *J Non-Cryst Solids*, **32**, 91 (1979).
- 9 J R Jurado, J M Navarro, *J Non-Cryst Solids*, **38-39**, 365 (1980)
- 10 C H Chung, J D Mackenzie, *J Non-Cryst Solids*, **42**, (1-3), 317 (1980)
- 11 C H Chung, D Lezal, J D Mackenzie, *J Mater Sci* **16** (2), 422 (1981)
- 12 L Stănescu et al, *Conf on Amorphous Semiconductors*, București, 1982
- 13 E Culea, Al Nicula, I Biriș, to be published

#### PROPRIETĂȚI ELECTRICE ALE STICLELOR $V_2O_5-As_2O_3$

(Rezumat)

Lucrarea prezintă proprietățile semiconductoare ale sticlelor din sistemul  $x\%$   $V_2O_5-(100-x)\%$   $As_2O_3$ , unde  $40 < x < 91$ . A fost măsurată conductibilitatea electrică în funcție de temperatură pe domeniul 78-500°K. Sticlele studiate conțin ioni de vanadiu în 2 stări de valență  $V^{4+}$  și  $V^{5+}$ . Transportul de curent se realizează prin saltul electronilor de la  $V^{4+}$  la  $V^{5+}$ . Conductibilitatea și energia de activare a probelor se modifică o dată cu modificarea conținutului de  $V_2O_5$  (respectiv a raportului  $C = V^{4+}/V^{5+}$ ). Pe domeniul de temperatură investigat au fost puse în evidență două energii de activare. Existența unei anumite diferențe între valorile calculate și cele experimentale ale energilor de activare este considerată ca fiind o urmare a unui proces incipient de separare în microfaze care apare la unele probe.

## METALLIC COMPLEXES OF HUMIC ACID STUDIED BY EPR

ELEONORA TRIF, ECATERINA BARTOK

**1 Introduction.** The formation of the metallic cations-humic acid complexes has a great importance on the soil formation and on the plant nutrition. It is known that the structure and properties of the humic acid and of its metallic complexes are not yet understood. The EPR spectroscopy is one of the modern method for the investigation of the properties of these materials.

The first EPR study of soils [1] has evidenced the presence of a semi-quinone stable free radical. Later, Schnitzer and Skinner [2] have proposed the type of reaction between humic acid fraction of soil and certain metallic ions as being analogous with the reaction of salicylic acid with metallic ions. Steelink and Tollin [3] have suggested that the humic acid would be itself one type of free radical, or a mixture of several types of free radicals.

**2 Results and discussions.** The samples were prepared by shaking and then filtering a mixture of Fluka type humic acid (AH) with salts solutions containing a certain concentration of  $\text{CuSO}_4$ , respectively  $\text{ZnSO}_4$ .

By spectrophotometric method was measured the quantity of metallic ions remaining in solution after filtration, and, hence it was possible to calculate the quantity of metal ions ( $\text{Me}_R$ ) which forms complexes with humic acid.

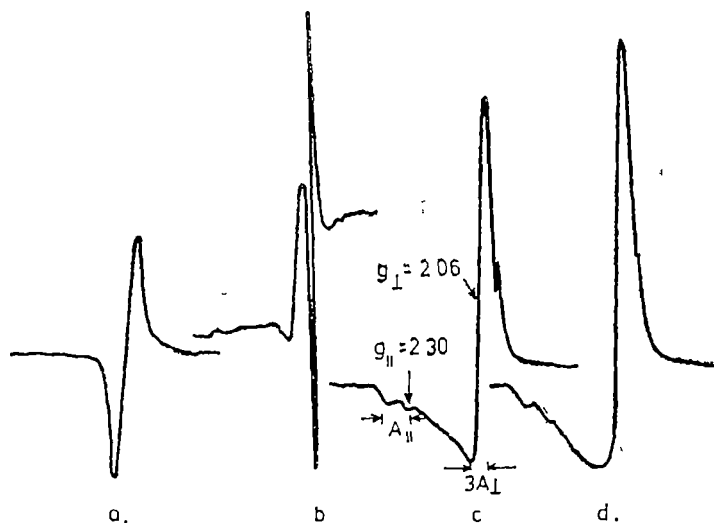


Fig. 1 The EPR signals of the pure humic acid and, respectively, of the samples containing  $\text{Cu}^{2+}$  ions

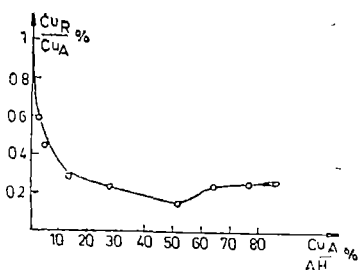


Fig 2 The variation of the  $(\text{Cu}_R/\text{Cu}_A)\%$  parameter versus  $(\text{Cu}_A/\text{AH})\%$  parameter

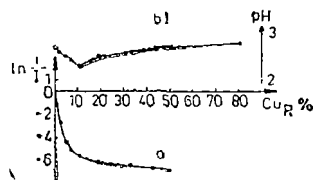


Fig 3 The dependence of the  $\ln \frac{z}{I}$  parameter, respectively of the pH versus  $\text{Cu}_R\%$

The EPR spectra were recorded at liquid nitrogen temperature, at X band, using a JES-3B spectrometer.

The pure humic acid presents an EPR signal (Fig 1. a) which, according to Riffaldi and Schnitzer [4] corresponds to free radicals, having  $\Delta H = 7$  gauss and  $g = 2.003 \pm 0.0001$ .

The samples containing  $\text{Cu}^{2+}$  ions (Fig. 1.b, c, d) present an EPR signal typical for free radicals, as well as one typical for powdered samples containing  $\text{Cu}^{2+}$  ions in an axial environment.

By subsequent addition of  $\text{Cu}^{2+}$  ions to humic acid it may be seen that the intensity of free radical signal decreases gradually. We have evidenced [5] that for high concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in solution ( $\text{Cu}_A$ ), not all the quantity of  $\text{Cu}^{2+}$  ions reacts with humic acid as in Fig 2 one may be seen.

Fig 3 a shows the dependence of the  $\ln \frac{z}{I}$  parameter versus  $\text{Cu}_R$ , where  $\frac{z}{I}$  is the ratio between the free radical signal intensity and the perpendicular band signal intensity of  $\text{Cu}^{2+}$  ions.

By EPR and pH measurements (Fig 3) we have established that for concentrations of  $\text{Cu}_R^{2+}$  ions lower than 2% the chelatic complexes formation predominates, the EPR parameters being  $g_{\parallel} = 2.30$ ,  $g_{\perp} = 2.06$ ,  $A_{\parallel} = 175$  gauss and  $A_{\perp} \approx 30$  gauss. The phenolic free radicals are annihilated according to reaction of salicylic acid with metal ions proposed by Schnitzer [6] for fulvic acid.

That is the explanation for the pH - losing and for the diminution of the free radicals concentration. At higher concentrations ( $\text{Cu}_R > 2\%$ ), the salts formation is evidenced. According to Khan [7], in this reaction the rest of carboxylic groups or the others types of free radicals which differ from phenolic ones will be active.

For concentrations greater than 50%  $\text{Cu}_A/\text{AH}$ , a mixture of  $\text{CuSO}_4$  and  $\text{AH-Me}$  complexes formation is probable.

The properties of  $\text{Zn-AH}$  complexes differ from that of  $\text{Cu-AH}$  complexes. The  $\text{Zn}^{2+}$  ions being diamagnetic, the  $\text{Zn-AH}$  complexes present only the EPR signal corresponding to free radicals. We have established that from

0.14% to 4.6% concentration of  $Zn_R$  the g factor of signals diminishes. We assume that until 4.6% concentration of  $Zn_R$  the phenolic groups are annihilated by chelation. By subsequent addition of the  $Zn^{2+}$  ions one observed that the quantity of  $Zn_R$  increases until 5.6%. The rising of pH value point out the increasing of the basic character of the complexes, the g value of EPR signal remaining constant. All these facts prove the formation of the carboxylic salts in the range of 4.6–5.6% concentration of  $Zn_R$ .

At higher concentration of  $Zn_A$ , remain yet free radicals unannihilated. That proves the formation of salts, but in the same time proves the regeneration of semiquinone type free radicals.

**3 Conclusions.** The purpose of our investigation was to evidence the  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  humic acid complexes formation by means of EPR spectroscopy, pH measurements and by spectrophotometry.

We consider that the cations were retained by chelation until 2% concentration of  $Cu_R^{2+}$  ions and until 4.6% of  $Zn_R^{2+}$  ions. At higher concentrations of  $Me_R$  the salts have been formed.

(Received May 9, 1983)

#### REFERENCES

- 1 R W Rex, *Nature* **188**, 1186 (1960)
- 2 M Schnitzer, S I Skinner, *Soil Sci Proc*, **99** (4), 278 (1963)
- 3 C Steelink, G Tollin, *Soil Biochemistry*, **147** (1967)
- 4 R Riffaldi, M Schnitzer, *Soil Sci Proc*, **36** (2), 301 (1972)
- 5 K Bartok, E Trif, *XIII-th Simp Nat of Bioph*, Cluj-Napoca, 70, 1978
- 6 M Schnitzer, *Soil Sci Proc*, **33** (1), 75 (1969)
- 7 S N Khan, *Soil Sci Proc*, **33** (6), 851 (1969)

#### COMPLECȘI METALICI AI ACIDULUI HUMIC STUDIATI PRIN RPE

(Rezumat)

Scopul studiului nostru a fost de a pune în evidență formarea complexelor acidului humic cu ionii metalici  $Cu^{2+}$  și  $Zn^{2+}$  prin metoda RPE, măsurători de pH și spectrofotometrie.

Considerăm că ionii metalici au fost reținuți de către acidul humic prin reacții de chelatare pînă la concentrații de 2% pentru  $Cu_R^{2+}$  și pînă la 4,6% pentru  $Zn_R^{2+}$ . Pentru concentrații mai mari de  $Me_R$  s-a constatat formarea sărurilor metalice.

## ON THE ACCURACY OF THE HARTREE-FOCK-SLATER APPROXIMATIONS

R. I. CĂMPEANU

**1 Introduction.** The Hartree-Fock selfconsistent field method (HF) is one of the most useful approximations in the description of the atomic structure and was proven to give accurate binding energies for a large variety of configurations, even if one employs the simplified „frozen core” (FC) version [1]. Although a large number of calculations provided many atomic data of interest for fields like astrophysics or Tokamak plasma research, there are still more data required, particularly for heavy well-stripped atomic ions. For such cases the HF scheme becomes quite complicated and on the other hand even the HF results can be inaccurate if effects like the orbital polarization, configuration mixing and the relativistic effects are not taken into account. For Mo, W and the other heavy elements of practical interest, all with a large number of ions, it was recommended [2], at least in the first stage, the use of the Hartree-Fock-Slater approximation (HFS).

The complexity of the HF equations arises from the exact treatment of the nonlocal exchange potential. Slater [3] found a local approximation of this potential, which was successfully employed in many atomic, molecular and solid state energy band calculations. The initial atomic nonrelativistic computer program [4] was refined by several authors (e.g. [5]), but remained essentially the same. In this work we modified this program to allow the multiplication of the local exchange potential with a parameter chosen to yield the experimental ground state total energy; we denoted this modified version of the HFS program by MHFS. A second modified HFS program was obtained by using different parameters for each orbital and by including the core polarization under the influence of the valence electrons, this approximation is denoted as HFSPO. Both new approximations take about the same computing time as the initial HFS computer program. The purpose of this paper is to test the three HFS approximations against the experiment and the HF method for B I and consequently to show which of the HFS approximations is to be used in the future calculations on more complex atoms and ions.

**2 The HFS theory.** The radial Hartree-Fock-Slater equations for a free atom or ion can be written in the following form

$$\frac{d^2 R_{nl}(r)}{dr^2} = \left[ 2V(r) - 2E_{nl} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{nl}(r) \quad (1)$$

where  $R_{nl}(r)$  is the radial part of the orbital wave function with the normalization condition

$$\int_0^{\infty} [R_{nl}(r)]^2 dr = 1 \quad (2)$$

$V(r)$  is the sum of the nuclear potential, the central electronic repulsive potential and the exchange potential. If  $Z$  and  $N$  are the atomic number and the number of electrons respectively,  $V(r)$  can be written as

$$\begin{aligned} V(r) &= V_1(r) \text{ if } V_1(r) < -\frac{Z-N+1}{r} \\ V(r) &= -\frac{Z-N+1}{r} \text{ otherwise} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{where } V_1(r) = \frac{1}{r} \left\{ -Z + \int_0^r \rho(u) du \right\} + \int_r^\infty \rho(u) du / u - \left[ \frac{81\rho(r)}{32r^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

with  $\rho(r) = \sum_{n,l} q_{nl} [R_{nl}(r)]^2$ ,  $q_{nl}$  being the occupation number for the orbital  $nl$ .

The form (3) of the potential is due to the failure of the free electron exchange approximation to properly treat the selfconsistent potential at large values of  $r$ , the use of the form (3) instead of (4) has however a small effect on the orbital energies. The last term in (4) is the local exchange potential, which is the major source of error in the HFS approach. In the modified versions proposed in this paper this term was multiplied by parameters chosen by trial and error to give total (MHFS) or orbital (HFSPO) ground state energies in agreement with the experimental findings.

**3 Some numerical considerations.** The radial Schrodinger equations (1) were integrated by Noumerov method. To have a finer mesh of points near the nucleus the integration range was divided in unequal intervals, with the mesh being doubled every 10 points [4]. A better choice, also compatible with the Noumerov method, is the use of the logarithmic mesh, which reduces the number of integration points from 440 to 250 [5].

The inward Noumerov integration was carried out from a value of  $r$  given by the condition  $[V(r) - E_{nl}]r^2 \geq 300$ , to the classical turning point. The outward integration was started near the nucleus (considered as a point charge) using initial values calculated by power series

$$R_{nl}(r) = r^{l+1} \sum_i c_i r^i \quad (5)$$

Given the final value of the potential  $V_f^m(r)$  for the  $m$ -th iteration, the initial value for the next iteration can be calculated in two different ways, both designed [4] to improve convergence of the iterative process

$$\text{— the arithmetic scheme } V_{i+1}^{m+1} = \frac{1}{2} V_i^m + V_f^m \quad (6)$$

$$\text{— the scheme of Pratt } V_{i+1}^{m+1} = dV_i^m + (1-d)V_f^m \quad (7)$$

where we have omitted the  $r$  dependence of  $V$  and  $d$  and where

$$\begin{aligned} d(r) &= d_1(r) \text{ if } 0 \leq d_1(r) \leq 0.5 \\ d(r) &= 0.5 \text{ if } d_1(r) < 0.5 \\ d(r) &= 0 \text{ if } d_1(r) < 0 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\text{with } d_1(r) = \frac{V_f^m(r) - V_f^{m-1}(r)}{V_i^{m-1}(r) + V_f^m(r) - V_i^m(r) - V_f^{m-1}(r)} \quad (9)$$

**4 Results and discussion.** Our test case is neutral boron (B I) for which both experimental and HF results are available. We used the experimental ground state total energy,  $-24.659$  a.u., to fit the MHFS total ground state energy and we obtained the value of the parameter  $a = 1.196$ . Table 1 shows that also the MHFS orbital energies are in a better agreement with the HF energies than the results given by the unmodified HFS calculation (i.e. for  $a = 1$ ). The agreement between the HF theory and the experiment is good only for the valence orbital  $2p$ , the theoretical errors in the description of the core orbitals being due mainly to the omission of the configurations interaction.

Although the MHFS choice of  $a$  for excited configurations should be in principle different from the value for the ground state configuration, table 1 shows that the use of  $a = 1.196$  for excited states yields total energies in very good agreement with the experiment. As far as the excited states orbital energies are concerned the agreement MHFS-HF is better than HFS-HF for the core orbitals and worse for the valence orbital.

The use of different  $a_{nl}$  in the consideration of the local exchange potential for each orbital does not yield the HF or the experimental energies because of the strong coupling between the  $2s$  and  $2p$  states. This fit can be however made if one considers apart from  $a_{nl}$  the inclusion of a polarization poten-

Table 1

## Orbital and total energies in B I (in a. u.)

The HF and FC results are taken from ref. [1], the experimental  $1s$  and  $2s$  energies from ref. [6] and the other experimental energies from ref [7]

Orb.	Approx	$1s^2 2s^2 2p$	$1s^2 2s^2 3p$	$1s^2 2s^2 4p$
1s	HFS	- 7.1866	- 7.5002	- 7.5719
	MHFS	- 7.5477	- 7.9137	- 7.9899
	HFSP0	- 7.0587	- 7.3923	- 7.4737
	HF	- 7.6953	- 8.0388	- 8.1097
	Experiment	- 7.0588	-	-
2s	HFS	- 0.4619	- 0.6623	- 0.7303
	HMHFS	- 0.5225	- 0.7471	- 0.8186
	HFSP0	- 0.4757	- 0.4876	- 0.5145
	HF	- 0.4947	- 0.7359	- 0.8009
	Experiment	- 0.4754	-	-
val.	HF	- 0.3099	- 0.0787	- 0.0399
	HFS	- 0.2448	- 0.0890	- 0.0453
	HFSP0	- 0.3049	- 0.0881	- 0.0461
	MHFS	- 0.2914	- 0.0923	- 0.0475
	FC	- 0.2759	- 0.0786	- 0.0399
	Experiment	- 0.3049	- 0.0834	- 0.0416
tot.	HF	-24.529	-24.316	-24.277
	HFS	-24.052	-23.846	-23.801
	MHFS	-24.659	-24.428	-24.383
	FC	-24.513	-24.315	-24.277
	Experiment	-24.659	-24.437	-24.396



Table 2

The values of  $\langle r^k \rangle$  for the valence orbital in B I.  
The HF and FC results are taken from [1]

Val orb	Approx	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^{-1} \rangle$	$\langle r^{-3} \rangle$
2p	HFS	2 2563	6 7062	0 6188	0 9296
	MHFS	2 0203	5 2974	0 6758	1 1336
	HF	2 2048	6 1461	—	0 7756
	FC	2 3199	6 8363	—	0 6947
3p	HFS	7 6457	67 0507	0 1692	0 0853
	MHFS	7.3298	61 8269	0 1763	0 0941
	HF	8 7509	87 6537	—	0 0700
	FC	8 7632	87 9039	—	0 0700
4p	HFS	15 6624	278 9291	0 0900	0 0385
	MHFS	14 9302	253 5388	0 0947	0 0454
	HF	17 9392	364 2220	—	0 0251
	FC	17 9452	364 4640	—	0 0251

tial in the valence electron radial equation

$$V_{pol} = -\frac{\alpha}{2r^4} [1 - \exp(-x^p)] \quad (10)$$

where  $x = r/s$ ,  $s$  and  $p$  being arbitrary parameters and  $\alpha$  the atomic polarizability. For B I ground state  $\alpha = 12.55$  a.u. and the parameters are chosen as  $a_{1s} = 0.945$ ,  $a_{2s} = 0.29$ ,  $a_{2p} = 1.6$ ,  $s = 2.67$  and  $p = 6$  to yield the experimental orbital energies. Table 1 shows that the HFSPO approximation, which reproduces perfectly the ground state energy spectrum, gives a poor description of the excited configurations, the orbital energies for these configurations being in worse agreement with experiment of HF than the other HFS methods. The conclusion is that MHFS provides the best energies for the atomic excited configurations.

In table 2 we compare the values of the integrals  $\langle r^k \rangle$  calculated with the MHFS valence orbital radial wave functions with the HF and HFS theoretical values. It is interesting to note that the MHFS-HF agreement is worse than for HFS-HF, this meaning that although the MHFS modifications in HFS improve the energy predictions, this change deteriorates rather than improves the accuracy of  $R_{nl}(r)$ .

Also shown in tables 1 and 2 are the results given by HF frozen core approximation (FC), which are in very good agreement with the HF results. This method seems to be the best choice for the calculation of the excited configurations, although for very heavy atoms or ions even FC becomes too time-consuming.

**5. Conclusions.** This analysis for a rather simple atomic system can be used to draw some general conclusions to be used when one wishes to calculate complex cases. From the two modified versions of the HFS program only MHFS proved to be useful as it predicted improved total and orbital energies not only for the atomic ground state but also for the excited configurations. However, the MHFS computer program does not give improved

descriptions of the electron distributions and implicitly the values of the integrals  $\langle r^k \rangle$ , important in the calculation of various effects and transitions in the atomic energy structure, are worse than the corresponding HFS values.

Thus, in choosing between HFS and MHFS one has to bear in mind the purpose of the calculation. Both HFS approximations take very little computing time and yield apart from energies and radial wave functions, the central atomic potential which can be easily employed in various applications.

(Received October 26, 1983)

#### REFERENCES

- 1 M Cohen, R P McEachran, *Adv At Mol Phys*, **16**, 1 (1980)
- 2 A Lorenz, J Phillips, J J Schmidt, J R Lemley, *Survey of Atomic and Molecular Data Needs for Fusion*, IAEA, Jan 1976, p 14
- 3 J C Slater, *Phys. Rev*, **35**, 210 (1930)
- 4 F Herman, S. Skillman, *Atomic Structure Calculations*, Prentice Hall (N J), 1963.
- 5 J P Desclaux, *Comp Phys Commun*, **1**, 216 (1969).
- 6 W Lotz, *J Opt Soc Am*, **60**, 206 (1970)
- 7 G A Odintzova, A R Striganov, *J. Phys. Chem Ref Data*, **8**, 63 (1979).

#### ASUPRA PRECIZIEI APROXIMAȚILOR HARTREE-FOCK-SLATER

(Rezumat)

Se analizează precizia a trei variante ale aproximației HFS, luându-se ca și criteriu apropierea de rezultatele experimentale și HF. Concluzia studiului efectuat pe B I este că aproximația MHFS este superioară metodei HFS nemodificate în prezicerea energilor orbitale și totale atât pentru starea fundamentală cât și pentru stările excitate, în timp ce pentru calculul funcțiilor radiale electronice este preferabilă metoda HFS.

# BASE TRANSFORMATIONS THROUGH THE TECHNIQUE OF THE STRUCTURAL NUMBERS

V. MILITARU and AL. NICULA

**1 Introduction.** One of the problems which frequently appears in the applications of the topological methods in physics and technology is that of identifying a special tree of the graph, usually called the normal tree. For instance, in the analysis of a network through the method of cut-sets, the normal tree is that which contains the greatest number of transimpedances and the smallest number of transadmittances. As these numbers are not known a priori, the methods of identification appeal to the ensemble of all the trees of the graph. That is why the main effort in this field has been directed to the elaboration of the faster possible methods of generating all the trees of the graph which describes the problem.

Following the identification of the normal tree there appear a series of problems typical of all the applications, such as

— the identification, without the direct appeal to the graph, of the set of the fundamental cut-sets with respect to the normal tree.

— the determination of the elements of the f-cut-set matrix with respect to the new tree.

— the determination of the trees and the sign factors for the graph resulting through short-circuiting some twigs of the normal tree, by short-circuiting we mean bringing to coincidence of the nodes adjacent to the branch which must be eliminated in this way.

All these problems, as we are going to demonstrate further can be solved easily and operatively by means of the algebra of structural numbers, through completing the procedures in [2] and [5]. These items of information turn into full account the ensemble of all the trees initially generated only for the identification of the normal tree.

**2 The Trees of the Graph with Short-circuited Twigs.** Let us take a connected graph  $G$  with  $n + 1$  nodes and  $b$  branches, and let us watch its structural modifications caused by the short-circuiting of a twig of the reference tree.

The procedures developed in [2] and [5] are based on the oriented one-row structural numbers:

$$P_i = (t_i, l_{i1}, l_{i2}, \dots) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

in which  $t_i$  is a twig of the reference tree and  $l_{ij}$  are the links making up the f-cut-set of the twig  $t_i$ . The orientation of the structural number, that renders the orientation of the graph, is based on the convention of multiplying the index of each branch by +1 if in the cut-set this has the same orientation as the twig  $t_i$ , or, otherwise, by -1.

Two of the properties [4] of the branches of a cut-set will be further useful.

— Any cut-set, fundamental with respect to a tree of a connected graph, is made up of a twig of the tree and those links whose fundamental loops contain the respective twig

— The same link belongs to the f-cut-set of all the twigs which form the path through the tree of the f-loop of the respective link, and only to it.

It follows these properties that the sign of a branch  $l \in P_k$ , any  $k$ , will be positive if  $l$  and  $t_k$  have contrary directions in the fundamental loop of  $l$  or negative, otherwise

Let us eliminate twig  $t_k$ . The path through the tree of the basic loop of link  $l$  is interrupted, but it is restored if we overlap the nodes which were interconnected by  $t_k$  (the adjacent nodes of  $t_k$ ). Except  $t_k$ , the rest of the branches remain further in the new basic loop of  $l$  and have the same arrangement and mutual orientation. Based on these properties we infer that all f-cut-sets, and hence the structural numbers (1), remain unchanged except the cut-set described by  $P_k$ , which disappears from the graph. The new graph  $G'$ , formed through short-circuiting twig  $t_k$  will therefore be described by the set of structural numbers (1), except  $i = k$

Then the set of all the trees of the new graph  $G'$  is given, based on the demonstration in [4], by the columns of the structural number

$$N' = (P_1 \cdot P_2 \cdot \dots \cdot P_n)' \quad (2)$$

in which the prime index of the paranthesis indicates the absence in the multiplication of the structural number  $P_k$ . The product of the structural numbers being commutative, the structural number  $N$  is

$$N = N' \cdot P_k \quad (3)$$

and will give the set of all the trees of the initial graph  $G$  in its columns. As  $t_k$  belongs to  $P_k$  exclusively, we notice in (3) that the only trees of the original graph  $G$ , containing twig  $t_k$  are the trees obtained adding this twig to the columns of  $N'$ . And the other way, knowing all the trees of  $G$ , selecting the subset of the trees with  $t_k$  and eliminating this twig we obtain the set of all the trees of  $G'$ . This operation [7] is called the derivative of the structural number  $N$  with respect to  $t_k$ .

$$N' = \frac{\partial N}{\partial t_k} \quad (4)$$

and the property just demonstrated above, confers an important utility to this operation included in the algebra of structural numbers

If we mark with  $S_f$  the f-cut-set matrix of  $G$  with respect to the chosen reference tree, be it  $a_0$ , the aforesaid facts make us conclude that the similar  $S'_f$  matrix of  $G'$  is obtained through the elimination from  $S_f$  of the row corresponding to cut-set  $P_k$  of  $t_k$ . Short-circuiting  $t_k$ , this and all the branches which interconnect the same two nodes (branches in parallel with  $t_k$ ) disappear from the graph. In  $S'_f$  the corresponding columns have only one nonzero element, on the row of  $t_k$  and hence in  $S'_f$  in their place there appear columns of zero which are eliminated by themselves.

The necessity of identifying the normal tree of the problem and especially the necessity of knowing the sign factor for pairs of trees make the generating of the set of all the trees of  $G$  compulsory. Then, if we want to generate the set of all the trees of  $G'$ , it is much more advantageous to appeal to the derivative (4) that implies simple operations of selection, instead of repeating for  $G'$  as well the procedure of multiplication implicated in (2).

Starting from the same necessity of knowing the sign factor for the pairs of trees of  $G'$ , let us identify now a method of generating the sign, simultaneously with the operation of derivation.

The matrix method of identifying the trees [6, 8] appeals to the majors of the f-cut-set matrix which is unimodular. The only nonzero majors, of the value  $\pm 1$ , have columns which correspond to the branches of each of the trees of the graph. Let us select, according to the significance of (4), a tree  $a_k$  of  $G$ , containing twig  $t_k$  which is to be short-circuited. We shall mark  $A_k$  the square matrix made up of the columns of  $S_f$  corresponding to the twigs of the tree  $a_k$ , arranged in increasing order. The determinant of  $A_k$  is exactly the major of  $S_f$  corresponding to  $a_k$ . Let  $m$  be the order number of the twig  $t_k$  in the tree  $a_k$ , and, therefore, the column index of the same twig in  $A_k$ . The only nonzero element of this column, of the value  $+1$ , is to be found on the line  $k$ , corresponding in  $S_f$  to  $P_k$  f-cut-set. Let also  $a'_k$  be the tree of  $G'$ , obtained by eliminating through short-circuit of  $t_k$ , the tree which is the derivative of  $a_k$ . Selecting as reference tree of the graph  $G'$  the derivative  $a'_0$ , with respect to  $t_k$ , of  $a_0$ , the matrix  $A'_k$ , extract of  $S'_f$ , corresponds to  $a'_k$  and is obtained of  $A_k$  by the elimination of the line  $k$  and of column  $m$ . Developing then the major determinant  $|A_k|$  with respect to the column  $m$  with only one nonzero element, we obtain:

$$|A'_k| = (-1)^{k+m} |A_k| \quad (5)$$

As it is proposed in [5], the determinants of the aforesaid formula give us just the sign factors attributed to each of the trees in the basis of f-cut-sets of the reference tree, with the agreement of setting the twigs in an increasing order. Using for sign factors the symbol  $S$  we can then write:

$$S'_k = (-1)^{k+m} S_k \quad (6)$$

**3. The Trees of the Graph with Deleted Branches.** The deletion in the graph  $G$  of a branch leaves the adjacent nodes unconnected, generating a new graph  $G''$ . In applications it is only the links of the reference tree (usually the normal tree) that are to be deleted. The effect of the deletion from the graph is the elimination of the respective link, be it  $l$ , from all structural numbers  $P_i$  defined by (1). As the result of generating the trees of  $G''$  by the product of structural numbers modified in this way, no tree containing  $l$  is to be formed. Then, instead of doing the multiplication, we shall only select of the trees of  $G$  those which do not contain  $l$ . This is equivalent to the elimination from  $N$  of all the columns containing  $l$ , which exactly represents obtaining the inverse derivative of this structural number [3, 7]

$$N'' = \frac{\delta N}{\delta l} \quad (7)$$

So we discover the significance of the operation of forming the inverse derivative included in the algebra of structural numbers. We also conclude that the effect of eliminating  $l$  is also deleting the column of this branch in  $S_f$ .

**4. Generating the Base of the Normal Tree.** Following the identification of the normal tree, through selection from the set of all the trees, there appears the necessity of identifying the new basic cut-sets and their matrix, which we shall further mark by  $S_f$ . In order to carry out this change of the basis of f-cut-sets we shall make use of the following property [4]:

— The only branches of a graph which can replace a twig of a tree so that it may result in the trees of the same graph are the elements of the fundamental cut-set of the respective twig

Suppose we are looking for the f-cut-set of the twig with the index  $r$ . From the set of all the trees we must select all those containing the set of  $n - 1$  twigs of the normal tree different from  $r$ . The  $n^{\text{th}}$  twig of each represents a link of f-cut-set of  $r$ . Be it  $l$  one of these branches and  $s = l/|l|$  the sign factor, unknown yet, which gives the orientation of  $l$  in the f-cut-set of  $r$  according to the definition in section 2. We notice that  $s$  will be, at the same time, the element of matrix  $S_f$  on the line of  $r$  and the column of  $l$ . Let us replace in the diagonal major of the normal tree the column of  $r$  with the column in  $S_f$  of  $l$ . We shall obtain the intermediary major.

$$|A'_1| = r \left| \begin{array}{cccc} 1 & & r & \\ & \cdot & | & \\ & & \cdot & 0 \\ & & & s \\ & 0 & | & \cdot \\ & & & \cdot \\ & & & | \\ & & & 1 \end{array} \right| \tag{8}$$

in which the discontinuous vertical line suggests the presence on the column of  $l$  of other nonzero elements as well besides  $s$ . Developing by this column, all the minors, except that of  $s$ , will have only zeros on the line of  $r$ . So that:

$$|A'_1| = s \tag{9}$$

In order to obtain from  $|A'_1|$  the major  $|A_1|$ , extracted from  $S_f$ , corresponding to the tree  $a_1$ , obtained from the normal tree by having substituted  $r$  with  $l$ , we must do a number of  $p$  permutations so that we may bring the index  $l$  to its place in the increasing order of the twigs of  $a_1$ . Then.

$$S_{a_1} = |A_1| = (-1)^p \cdot s$$

hence:

$$s = S_{a_1} \cdot (-1)^p \tag{10}$$

the formula completing the process of identifying the oriented f-cut-set of  $r$  and hence finding the line  $r$  of  $S_f$ . The application of the procedure is based on knowing all the trees as well as their signs ([5]

In applications there sometimes appears the necessity of determining only a column of  $S_f$  without determining the whole matrix. Suppose we are looking for the column of the branch  $l$ . Having as the starting point the same observations as above we must select all those trees of the graph containing, besides branch  $l$ ,  $n - 1$  twigs of the normal tree. The missing  $n^{\text{th}}$  twig has been replaced by  $l$  and so  $l$  belongs to the f-cut-set of the missing twig, be it  $r$ . It is (10) that gives the looked for element of line  $r$  and column  $l$  of  $S_f$ .

(Received November 11, 1983)

#### REFERENCES

- 1 R E Kalman, N DeClaris, *Aspects of Network and System Theory*, Holt, Rinehart and Winston, N Y 1971
- 2 V Militaru, *Rev Roum Phys*, **26**, 1, 3 (1981)
- 3 B R M Gandhi and colab, *Int J Electronics*, **32** (6), 601 (1972)
- 4 V Militaru, *Studia Univ B B, Physica*, **29** (1983)
- 5 V Militaru, to be published, *Rev Roum Phys*
- 6 M Preda, P Cristea, I Dorobanțu, *Analiza topologică a circuitelor electrice*, E.T., București, 1979
- 7 S Bellert, *J Franklin Inst*, **274** (6), 425 (1962)
- 8 W H Kim, H E Meadows, *Modern Network Analysis*, Wiley, N Y, 1971

#### SCHIMBĂRI ALE BAZEI PRIN TEHNICA NUMERELOR STRUCTURALE

(R e z u m a t)

Lucrarea extinde domeniul de aplicabilitate al numerelor structurale orientate, perfecționate de autori în lucrări anterioare, la determinarea prin procedee simplificate a arborilor și factorilor de semn ce rezultă prin scurtcircuitarea sau prin eliminarea prin gol a unor laturi ale unui graf liniar orientat. Se mai prezintă procedeul de identificare a elementelor matricii secțiunilor fundamentale față de arborele normal al problemei fizice modelate prin graf.

THE BEHAVIOR OF THE CARRIER CONCENTRATION AND THE  
QUASI-FERMI LEVELS FOR  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  SINGLE AND DOUBLE  
HETEROSTRUCTURE DIODE LASERS

D. DĂDĂRLAT\*, RODICA M. CÂNDEA, M. BĂRLEA, M. CHIRTOC

**1 Introduction.** The recent interest in the tunable long-wavelength diode lasers stimulated an increased experimental and theoretical work especially on the ternary lead-salt materials  $PbSnTe$ ,  $PbSnSe$ ,  $PbSSe$ , these mixed semi-conducting crystals having a narrow and controlled energy gap. The experimental and technological efforts were focused on making diode lasers with large tunability, good efficiency, high resolution, low threshold current density, operating at high temperature. A number of papers have presented theoretical calculations on the band structure [1–3], gain characteristic [4], absorption constant [5], and on the carrier concentration for intrinsic [6] or extrinsic [4, 7] material.

Recently Anderson [4] derived a gain-frequency-current relationship for  $PbSnTe$  DH laser considering an ideal DH diode laser. Based on Anderson's model we extend the calculations of the carrier concentration and on the quasi-Fermi levels for a single heterostructure and a non-ideal double heterostructure. In this paper the term „non-ideal” for a DH is used when it is allowed for a part of the injected carriers to exit from the active region. The study of the influence of this number of carriers (electrons in our case) on the quasi-Fermi levels and on the carrier concentration is the purpose of the paper.

**2. Theoretical model and results.** We start with the following relations for the hole,  $p(x)$ , and electron,  $n(x)$ , concentrations, for the quasi-Fermi levels,  $Q_n(x)$ ,  $Q_p(x)$ , and for the hole  $J_p(x)$  and electron  $J_n(x)$  current, across the active region [4].

$$n(x) = N_c \exp\left(\frac{Q_n(x)}{kT}\right) \quad (1)$$

$$p(x) = \frac{4N_v}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{Q_p(x)}{kT}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$J_n(x) = \mu_n n(x) \frac{\partial Q_n(x)}{\partial x} \quad (2)$$

$$J_p(x) = -\mu_p p(x) \frac{\partial Q_p(x)}{\partial x}$$

where  $\mu_n$  and  $\mu_p$  are the electron and the hole mobility and  $N_c$ ,  $N_v$  are the conduction and the valence band effective density of states

---

\* Institute of Isotopic and Molecular Technology R-3400 Cluj-Napoca 5, P O Box 700, Cluj-Napoca



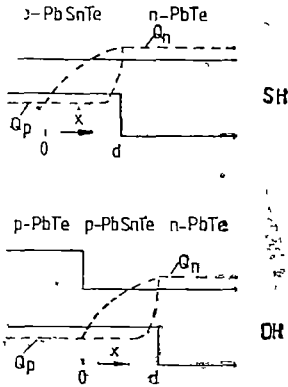


Fig. 1. The single and the double heterostructures considered.

The meaning of  $x$  can be inferred from Fig. 1. As one can see from (1) our model considers the hole concentration degenerated and the electron concentration non-degenerated across the active region. Keeping also Anderson's simplifying assumption that the recombination rate is determined by a constant minority carrier lifetime,  $\tau_n$ , we can write:

$$\frac{\partial J_n(x)}{\partial x} = -\frac{\partial J_p(x)}{\partial x} = \frac{qn(x)}{\tau_n} \quad (3)$$

For an ideal DH diode laser no electron injected across the p-n heterojunction at  $x = d$  can exit at  $x = 0$  due to a large electron potential barrier at the  $x = 0$  p-p junction. For a SH diode laser or for a non-ideal DH this fact is not valid anymore, a number of electrons injected across the active region being able to exit at  $x = 0$ .

In the following we denote the electron current density leaving at  $x = 0$  by  $J(0)$ .

Based on the above mentioned assumptions the solutions of (1)–(3) for a non-ideal DH are:

$$n(x) = \frac{\tau_n J(d)}{qL_n \sinh \frac{d}{L_n}} \left[ \cosh \frac{x}{L_n} - \frac{J(0)}{J(d)} \cosh \frac{d-x}{L_n} \right]$$

$$Q_n(x) = KT \ln \left\{ \frac{\tau_n J(d)}{qL_n \sinh \frac{d}{L_n}} \left[ \cosh \frac{x}{L_n} - \frac{J(0)}{J(d)} \cosh \frac{d-x}{L_n} \right] \right\} \quad (4)$$

$$J_n(x) = \frac{J(d)}{\sinh \frac{d}{L_n}} \left[ \sinh \frac{x}{L_n} + \frac{J(0)}{J(d)} \sinh \frac{d-x}{L_n} \right]$$

and

$$p(x) = p_{p0} \left\{ 1 - \frac{5L_n J(d)}{2\mu_p kT p_{p0}} \left( \frac{4Nv}{3\sqrt{\pi} p_{p0}} \right)^{\frac{2}{3}} \left[ \frac{x}{L_n} - \frac{\cosh \frac{x}{L_n} - 1 + \frac{J(0)}{J(d)} \left( \cosh \frac{d}{L_n} - \cosh \frac{d-x}{L_n} \right)}{\sinh \frac{d}{L_n}} \right] \right\}^{\frac{3}{5}}$$

$$Q_p(x) = Q_{p0} \left\{ 1 - \frac{5L_n J(d)}{2\mu_p kT p_{p0}} \left( \frac{4Nv}{3\sqrt{\pi} p_{p0}} \right)^{\frac{2}{3}} \left[ \frac{x}{L_n} - \frac{\cosh \frac{x}{L_n} - 1 + \frac{J(0)}{J(d)} \left( \cosh \frac{d}{L_n} - \cosh \frac{d-x}{L_n} \right)}{\sinh \frac{d}{L_n}} \right] \right\}^{\frac{2}{5}} \quad (5)$$

$$J_p(x) = J(d) \left[ 1 - \frac{\sinh \frac{x}{L_n} + \frac{J(0)}{J(d)} \sinh \frac{d-x}{L_n}}{\sinh \frac{d}{L_n}} \right]$$

where .

$$L_n = \left( \frac{kT\mu_n\tau_n}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{6}$$

$$J_n(x)|_{x=d} = J(d), \quad p(x)|_{x=0} = p_{p0}; \quad Q_p(x)|_{x=0} = Q_{p0}$$

and usually, for a DH,  $d < L_n$ .

Substituting  $d$  by  $L_n$  in (4) and (5), the results remain valid also for SH.

The quantity  $J(0)/J(d)$  is considered as a parameter which ranges from 0 to 1

Some experimental estimations are plotted in Fig. 2,3 for the minority carriers and in Fig 4,5 for the majority carriers, for different values of  $J(0)/J(d)$  parameter The device characteristics (Sn concentration 0.21,  $T = 20$  K;  $p_{p0} = 2 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>,  $d = 10$  μm for DH lasers and  $d = L_n$  for SH lasers,  $J(d) = 10^2$  Acm<sup>-2</sup>;  $N_c = 7.7 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>;  $N_v = 8 \times 10^{15}$ cm<sup>-3</sup>) are the same for all the curves, the experimental data used being taken from [1, 2, 4].

**3 Conclusions.** As one can see from Fig 2 and 3, the increase of the number of injected electrons which exit the active region strongly modifies the profile of the quasi-Fermi level for electrons across the band gap and decreases,  $\bar{\mu}_p$  to one order of magnitude, the number of minority carriers.

The relative variations of the quasi-Fermi level for holes and the hole concentration are also diminished by an increase in the number of the injected electrons which exit the active region (Fig. 4,5) In the approximation  $Q_p \ll E_g$  the relative variations of  $Q_p(x)$  and  $p(x)$  are of order  $10^{-6} - 10^{-7}$ .

A similar conclusion can be obtained in the other limit,  $E_g \ll Q_p$ , a situation only theoretically possible [7], when taking for the hole concentration

$$p(x) = \frac{4Nv}{3\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{kTE_g} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot Q_p^3 \tag{7}$$

Solving (1)–(3) we get:

$$p(x) = P_{p0}A^{\frac{3}{4}}; \quad Q_p(x) = Q_{p0}A^{\frac{1}{4}} \tag{8}$$

$$A = 1 - \frac{4J(d)L_n}{\mu_p p_{p0} (kTE_g)^{\frac{1}{2}}} \left( \frac{4Nv}{3\sqrt{\pi} p_{p0}} \right)^{\frac{1}{3}} \left[ \frac{\cosh \frac{x}{L_n} - 1 + \frac{J(0)}{J(d)} \left( \cosh \frac{d}{L_n} - \cosh \frac{d-x}{L_n} \right)}{\sinh \frac{d}{L_n}} \right]$$

On the other hand, taking into account the fact that the gain varies across the active region only as a function of  $Q_p(x)$  [4] and, as showed above,  $Q_p(x)$  is almost constant, we can conclude that the gain can be also considered constant across the whole active region for all the configurations (SH, ideal or non-ideal DH, diode lasers) and in any approximation ( $E_p \ll Q_p$ ,  $E_p \gg Q_g$ ).

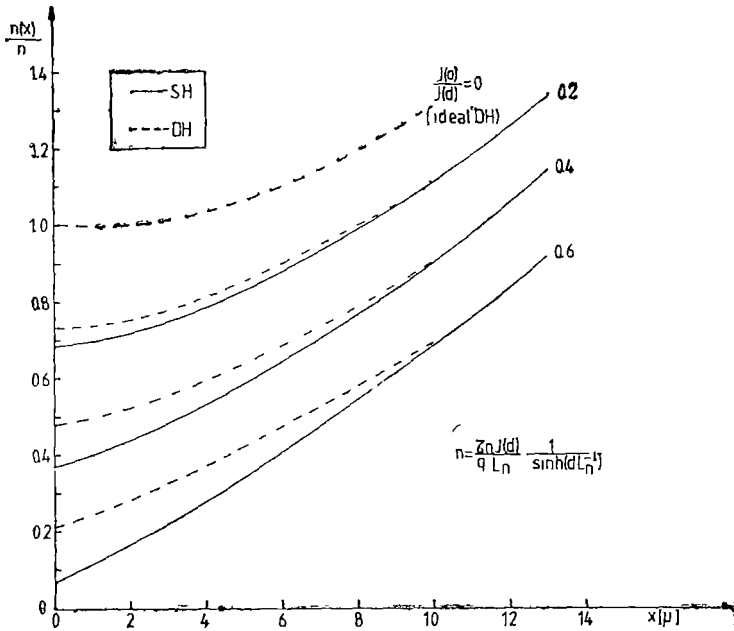


Fig. 2. The behaviour of the minority carrier concentration in the active region

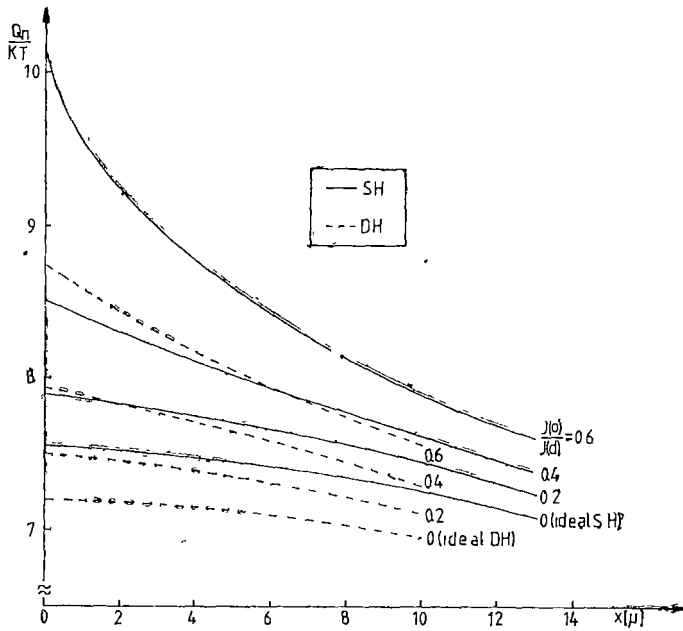


Fig. 3 The modification of the profile of the quasi-Fermi level for electrons in the active region

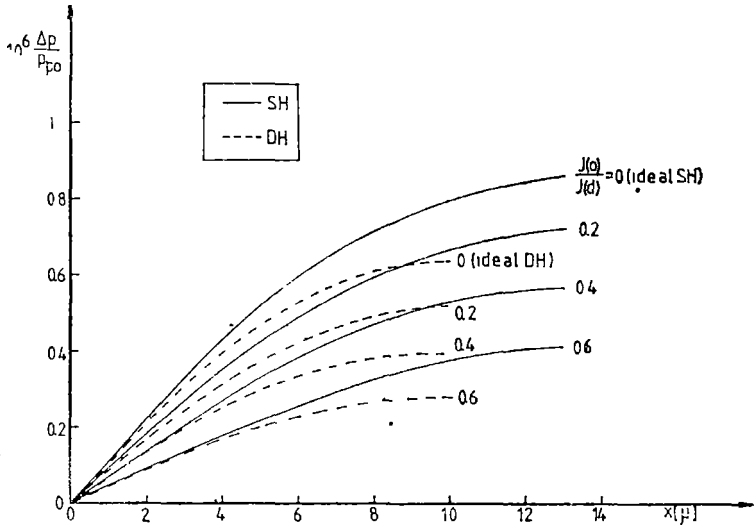


Fig 4 The relative variation of the majority carrier concentration across the active region

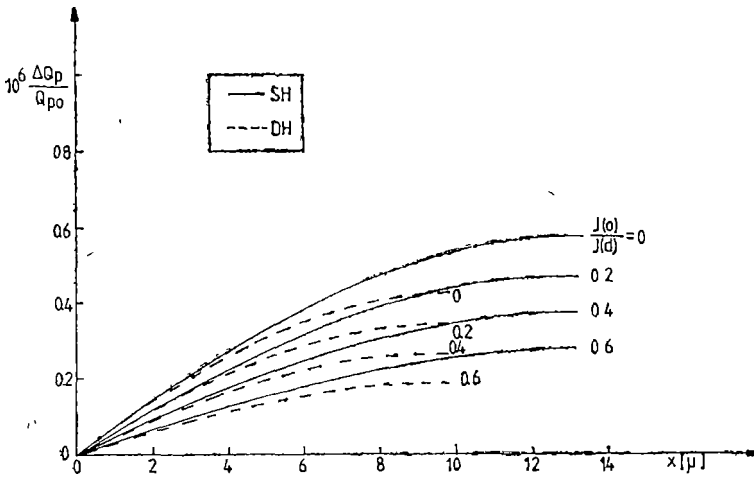


Fig 5 The relative variation of the quasi-Fermi level for holes in the active region

## REFERENCES

1. M S Adler, C R Hewes, S D Senturia, *Phys Rev*, **B7**, 5186 (1973)
2. C R Hewes, M. S Adler, S D. Senturia, *Phys Rev*, **B7**, 5195 (1973)
3. J O Dimmock, *The Physics of Semimetals and Narrow Gap Semiconductors*, Ed D L Carter and R T Bate, Oxford, Pergamon, 1971
4. W W Anderson, *IEEE J Quantum Electron* **QE-13**, 532 (1977)
5. W W Anderson, *Infrared Phys*, **20**, 363 (1980)
6. A Kaszuba, A, Rogalski, *Acta Phys Polon*, **A59**, 397 (1981)
7. D. Dădărlat, Rodica M Căndea, M Bârlea, *Phys Stat Sol (a)* **76**, K61 (1983).

COMPORTAREA NUMĂRULUI DE PURTĂTORI ȘI A QUASI-NIVELELOR FERMI PENTRU  
O SIMPLĂ ȘI O DUBLĂ HETEROSTRUCTURĂ PE BAZĂ DE  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ .

(Rezumat)

Se calculează comportarea numărului de purtători majoritari și minoritari precum și a quasi-nivelelor Fermi pentru o simplă respectiv o dublă heterostructură neideală a unei diode laser pe bază de  $PbSnTe$ . Se analizează influența numărului de electroni injectați ce părăsesc regiunea activă asupra concentrației de purtători și asupra quasi-nivelelor Fermi. În aproximația folosită se găsește o variație relativă a quasi-nivelului Fermi pentru purtătorii majoritari din regiunea activă de ordinul a  $10^{-6}$ — $10^{-7}$ , fapt ce permite considerarea coeficientului de câștig ca și constant în întreaga regiune activă.

THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF THE INTERMETALLIC  
COMPOUNDS  $CeCu_{5-x}Ni_x$

I. POP, RODICA POP and M. COLDEA

1. **Introduction.** The phase diagram of the Ce—Cu system indicates the existence of different type of intermetallic compounds such as CeCu [1], CeCu<sub>2</sub> [1], CeCu<sub>4</sub> [2]; CeCu<sub>5</sub> [3,4] and CeCu<sub>6</sub> [5]. Dwight [3] reported the preparation of the intermetallic compound CeCu<sub>5</sub> of hexagonal structure type with the lattice parameters  $a = 5.146 \text{ \AA}$  and  $c = 4.108 \text{ \AA}$ , while Buschow [6] showed that at this concentration of the components there is no single phase. In a previous paper we have confirmed Dwight's results, the lattice parameters having very close values, i.e.  $a = 5.138 \text{ \AA}$  and  $c = 4.109 \text{ \AA}$ .

The hexagonal structure of CaCu<sub>5</sub> (D2) type and the hexagonal structure lattice parameters  $a = 4.875 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.010 \text{ \AA}$  and  $c/a = 0.283$ , reported by Pearson [7] for CeNi<sub>5</sub> intermetallic compound, suggested us to see if these isostructural intermetallic compounds, i.e. CeCu<sub>5</sub> and CeNi<sub>5</sub>, are not forming mutual solid solutions of the CeCu<sub>x</sub>Ni<sub>5-x</sub> type.

2. **Experimental.** The investigated intermetallic compound CeCu<sub>5</sub>; CeNi<sub>5</sub> and their mutual solid solutions were prepared by arc melting stoichiometric amounts of the elements in a high purity argon atmosphere. The purity of the starting materials was Ce 99.9%; Cu 99.999%; Ni 99.9%.

The X-ray diffraction patterns were obtained from finely powdered samples, using an X-ray TUR—M—62 equipment, by Debye — Scherrer method. Cu K $\alpha$  radiation was used in combination with an X-ray monochromator.

3. **Results and discussion.** The intermetallic compounds CeCu<sub>5-x</sub>Ni<sub>x</sub> are all single phase; the interference lines for each compound were indexed in accordance with the hexagonal CeCu<sub>5</sub> structure type. There were no lines which could be attributed to pure elements or to other phases.

The experimental results for the compounds CeNi<sub>5</sub>; CeCuNi<sub>4</sub>, and CeCu<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> are listed in Tables 1 — 3, which include the observed and calculated  $1/d^2$

Table 1

Calculated and observed  $1/d^2$  values for the compound CeNi<sub>5</sub>

$2\theta$	$1/d^2(\text{obs})$	hkl	$1/d^2(\text{calc})$	$2\theta$	$1/d^2(\text{obs})$	hkl	$1/d^2(\text{calc})$
35.3	0.1149	101	0.1182	89.0	0.6140	103	0.6150
43.05	0.1683	110	0.1683	94.86	0.6781	220	0.6732
50.0	0.2232	220	0.2244	98.7	0.7195	113	0.7272
52.11	0.2412	002	0.2484	100.2	0.7549	302	0.7533
57.4	0.2882	201	0.2865	104.5	0.7814	203	0.7833
58.6	0.2993	102	0.3045	115.19	0.8911	400	0.8976
70.2	0.4132	112	0.4167	11.80	0.9183	222	0.9216
73.6	0.4485	211	0.4548	121.33	0.9501	213	0.9516
76.16	0.4788	202	0.4728	126.20	0.9940	004	0.9936
84.5	0.5650	301	0.5670	134.6	1.0725	303	1.0638

Table 2

Calculated and observed  $1/d^2$  values for the compound  $CeCuNi_4$ 

$2\theta$	$1/d^2(\text{obs})$	hkl	$1/d^2(\text{calc})$	$2\theta$	$1/d^2(\text{obs})$	hkl	$1/d^2(\text{calc})$
34.84	0.1121	101	0 1167	93 0	0.6576	220	0.6576
45 33	0 1644	110	0 1644	99 0	0.7227	113	0 7215
49.5	0.2190	200	0 2192	99 7	0 7302	302	0 7408
51.96	0.2399	002	0 2476	104.0	0.7761	203	0.7763
57.56	0 2898	201	0 2811	117.3	0 9115	222	0 9052
70.0	0.4112	112	0 4120	120 17	0 9392	401	0 9387
73 0	0 4422	211	0 4455	125 8	0 9904	004	0 9904
75 1	0 4642	202	0 4668	133 4	1 0545	104	1 0452
83 4	0.5531	003	0 5571	144 7	1 1351	402	1 1244
88 7	0.6108	103	0 6119	148 82	1 1592	114	1 1548

Table 3

Calculated and observed  $1/d^2$  values for the compound  $CeCu_2Ni_3$ 

$2\theta$	$1/d^2(\text{obs})$	hkl	$1/d^2(\text{calc})$	$2\theta$	$1/d^2(\text{obs})$	hkl	$1/d^2(\text{calc})$
35 5	0 1161	101	0 1148	76 0	0 4737	300	0 4797
41 91	0 1599	110	0 1599	95.96	0 6900	310	0 6929
49 4	0 2182	200	0 2132	99 5	0 7281	302	0 7258
50 4	0 2266	111	0 2214	101 9	0.7537	311	0 7544
52 9	0 2479	002	0 2461	111 23	0 8514	400	0 8528
55 4	0 2699	201	0 2747	114 3	0 8821	222	0 8857
57 7	0 2910	102	0 2995	117 2	0.9106	401	0 9143
68 3	0 3938	112	0.4060	119.84	0 9361	312	0 9390
71 0	0 4214	211	0 4346	127.00	1 0012	320	1 0127
73 9	0 4516	202	0 4593	138 7	1 0946	402	1 0989

values The very good agreement of these values confirms the existence of a hexagonal single-phase structure for these intermetallic compounds.

Similar results were obtained for all investigated compounds. The lattice parameters of the whole series of compounds are given in Table 4,

Table 4

Lattice constants for some  $CeCu_{5-x}Ni_x$  compounds with the  $CeCu_5$  structure

Compound	M	Lattice constants		c/a
		a(Å)	c(Å)	
$CeCu_5$	457 82	5 146	4 108	0.798
$CeCu_3Ni_2$	448 14	5 051	4 051	0 802
$CeCu_{2.5}Ni_{2.5}$	445 72	5 020	4.042	0 805
$CeCu_2Ni_3$	443 30	4 995	4.035	0 807
$CeCu_{1.5}Ni_{3.5}$	440 88	4 961	4 024	0 811
$CeCuNi_4$	438.46	4 929	4 018	0 815
$CeCu_{0.5}Ni_{4.5}$	436 04	4 909	4.014	0 817
$CrNi_5$	433 62	4 874	4 011	0 822

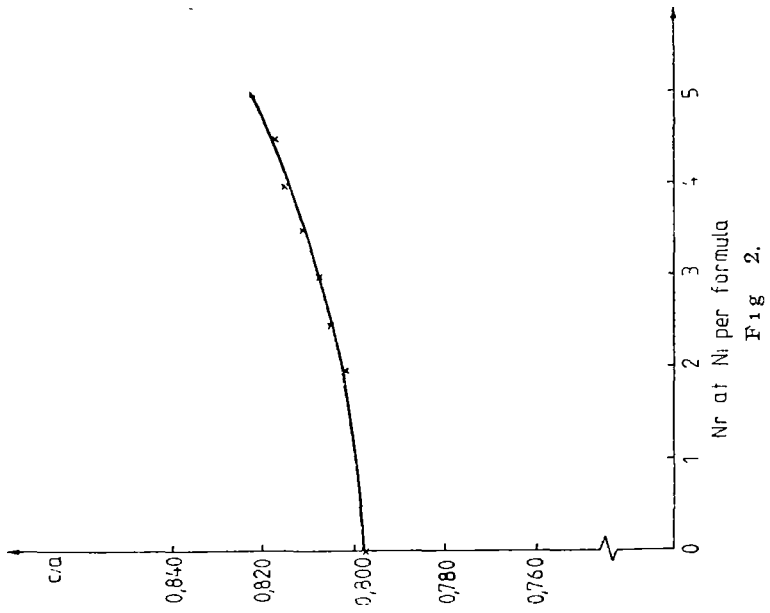


Fig. 2.

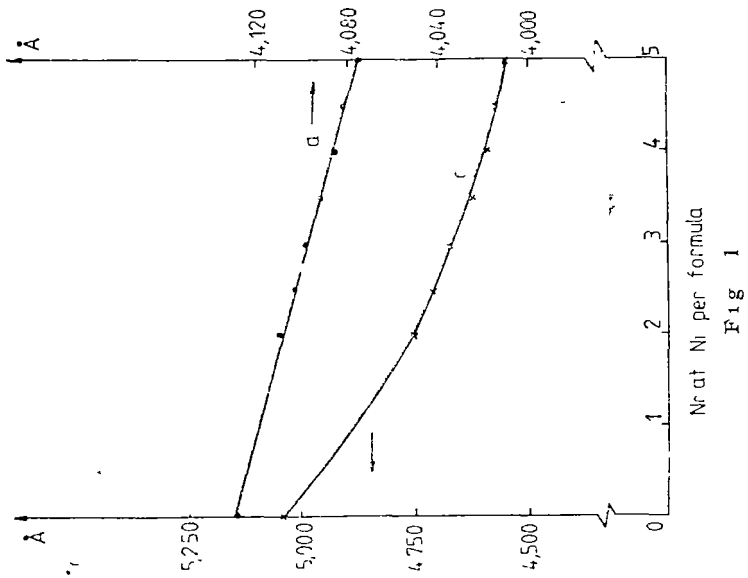


Fig. 1



The continuous solubility of the compounds  $CeCu_5$  and  $CeNi_5$  can also be revealed from the concentration dependence of the lattice parameters given in the figure 1.

The lattice parameter  $a$  decreases linearly as the number of Ni atoms per unit formula increases, while the parameter  $c$  decreases non-linearly.

The ratio  $c/a$  (see fig 2) increases with nickel atoms increase.

**4 Conclusions.** The obtained experimental results show the existence of the continuous series of the solid solutions between intermetallic compounds  $CeCu_5$  and  $CeNi_5$  with the general formula  $CeCu_{5-x}Ni_x$ . All series of the intermetallic compounds is isotypic and crystallize in a hexagonal structure of the  $CeCu_5$  type.

The NMR and magnetic susceptibility results of  $CeCu_{5-x}Ni_x$  intermetallic compounds were published before [8].

#### REFERENCES

- 1 A C Larson and D T Cromer, *Acta Cryst*, **14**, 545 (1961 b), **14**, 73 (1961 a)
- 2 T B Rhinehammer, D E Etter, J E. Selle and P A. Tucker, *Trans. Met Soc. AIME*, **230**, 1139 (1964)
- 3 A E Dwight, *Trans Am Soc Met*, **53**, 479 (1961)
- 4 I Pop, Elena Rus, M Coldea and Olivia Pop, *J Phys Chem Solids*, **40**, 683—685 (1979)
- 5 D T Cromer, A C Larson and R B Roof, *Acta Cryst*, **13**, 913 (1960)
6. D W Buschow, A S Van der Goot, *J Less Common Metals*, **19**, 433 (1969)
- 7 W B Pearson, *A Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*, vol 2, p. 193, Pergamon Press, 1967
- 8 I Pop, Rodica Pop and M. Coldea, *J. Phys Chem Solids*, **43**, 3, 199—203 (1982)

#### STRUCTURA CRISTALINĂ A COMPUȘILOR INTERMETALICI $CeCu_{5-x}Ni_x$

(Rezumat)

Structura cristalină a sistemului intermetalic  $CeCu_{5-x}Ni_x$  ( $x=2, 2,5, 3, 3,5, 3,4, 4,5, 5$ ) a fost studiată prin difracție de raze x. Compuși intermetalici  $CeCu_{5-x}Ni_x$  au o structură hexagonală ca și compusul  $CeCu_5$ . Pentru toți compușii investigați au fost determinați parametrii celei elementare

## HALL EFFECT MEASUREMENTS ON NEUTRON IRRADIATED p-TYPE SILICON

LAVINIA COCIU, EUGENIA HĂLMĂGEAN\*, R. FODOR, AL. NICULA

**Introduction.** The problems of the semiconductor physics connected with the radiation-induced defect centers are quite various and are primarily determined by the great sensitiveness of the crystal properties at the imperfections' presence. A considerable amount of data concerning the nature of defects in neutron irradiated silicon has been obtained using the electronic resonance methods [1]. It is difficult to elucidate the physical nature of a defect center by means of the Hall effect. The Hall Effect measurements on irradiated semiconductors are used [2] to find both the free carriers concentrations and their change rate with the modification of the total flux (fluence) of the incident particles. The Hall effect measurements on the neutron-doped silicon samples [3] have provided a method for measuring the thermal neutron fluence in the vertical channel of a VVR — type reactor. The present experimental work completes our EPR studies [4] on the neutron irradiated silicon; its aim is to find the free hole concentration and Fermi level in fast neutron-irradiated samples of p — type silicon.

**Experimental.** The samples used were the floating zone silicon doped with boron. We used standard equipment to measure Hall effect, at the room temperature, on the specimens with thickness below 1 mm. The samples were irradiated with fast neutrons at  $\Phi_1 = 2.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  and  $\Phi_2 = 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . The measurements were made on the un-irradiated, irradiated, and irradiated and then heated for an hour at 200°C samples. For all the samples, as it is seen from figure 1 (a and b) for the fourth set, we found the Hall voltage linear in both magnetic field — B and sample — current I.

**Theory.** We used the theory of the Hall effect in semiconductors [5]. The density of the free holes p is deduced from the Hall coefficient by the equation:

$$p = \frac{r}{R_H \cdot e}, \quad (1)$$

where  $R_H$  is the Hall coefficient and  $e$  — electron charge. The Hall factor  $r$  is a numerical factor which for holes, has the value [6]:

$$r = 0.84 \left( \frac{T}{300} \right)^{-0.21} \quad (2)$$

where  $T$  is the temperature of the sample.

The Fermi level  $E_F$  is determined by the equation:

$$E_F - E_v = kT \ln \frac{N_v}{p}, \quad (3)$$

\* I P R S — Băneasa, București

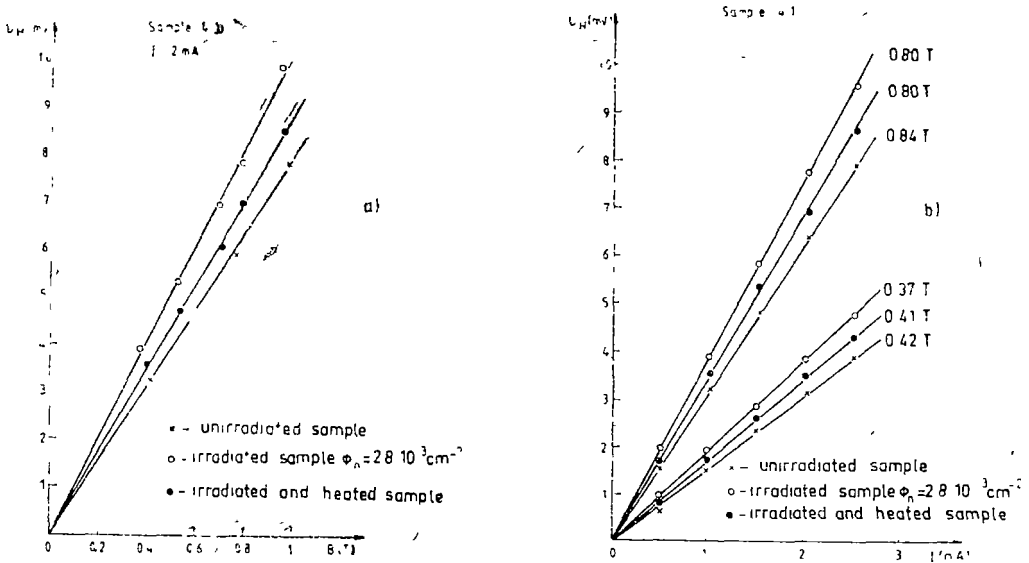


Fig. 1 The dependence of Hall voltage on magnetic field (a) and sample current (b)

with  $E_v$  the top of valence band,  $k$  — Boltzmann constant and  $N_v$  — the density of equivalent states.

$$N_v = 2 \left( \frac{m_p^* T k}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}, \quad m_p^* = 0.59 m_0, \quad (4)$$

where  $m_0$  is the free electron mass

**Results and discussion.** The obtained results are presented in the Table 1. for four sets of samples

The observed decrease of the carrier density after neutron irradiation is due to defect centers which act as a hole traps. The thermal treatment of the irradiated samples at 200°C for 1 hour leads to the partial annealing of the defects and increases the hole number

For every set of samples, the Fermi level changes according to p-carrier variation

The samples in the 4 and 7 sets have about the same initial concentrations of holes and have been irradiated at different neutron fluence. The calculated rate of the variation of the free carriers concentration is  $\Delta p / \Delta \Phi = -57.5 \text{ cm}^{-2}$ . The efficiency of the thermal treatment is more poor for the samples irradiated at higher neutron flux.

(Received January 10, 1984)

Table 1

The Hall coefficient, carrier density and Fermi level of silicon samples

Samples, set	un-irradiated				irradiated			irradiated and heated 1 h at 200°C		
	$R_H$ (cm <sup>3</sup> /C)	$p$ (cm <sup>-3</sup> )	$E_F - E_v$ (eV)	$\Phi$ $\frac{\text{neutrons}}{\text{cm}^2}$	$R_H$ (cm <sup>3</sup> /C)	$p$ (cm <sup>-3</sup> )	$E_F - E_v$ (eV)	$R_H$ (cm <sup>3</sup> /C)	$p$ (cm <sup>-3</sup> )	$E_F - E_v$ (eV)
2 4	1091.5	$4.83 \times 10^{15}$	0.195	$2.8 \times 10^{13}$	1556.2	$3.39 \times 10^{15}$	0.204	1260.0	$4.19 \times 10^{15}$	0.198
	1424.0	$3.70 \times 10^{15}$	0.202		1864.9	$2.83 \times 10^{15}$	0.208	1632.0	$3.23 \times 10^{15}$	0.205
6 7	1670.5	$3.16 \times 10^{15}$	0.206	$4 \times 10^{13}$	2654.2	$1.99 \times 10^{15}$	0.217	2051.2	$2.57 \times 10^{15}$	0.211
	1437.2	$3.67 \times 10^{15}$	0.202		2468.0	$2.14 \cdot 10^{15}$	0.215	1851.3	$2.85 \times 10^{15}$	<b>0.208</b>

## REFERENCES

1. K. L. Brower, in *Nuclear and Electron Resonance Spectroscopies Applied to Materials Science*, Kaufmann, Shenoy eds., Elsevier North Holland, inc, 1981, p 71
2. V. L. Vinetzki, G. A. Holodar, *Radiationaia fizika poluprovodnikov*, Izd. „Naukova Dumka”, Kiev, 1979, p. 294
3. V. A. Harcenko, S. P. Solov'ev, P. B. Novgorodtzev, *Atomnaja energija*, **28**, 3, 253 (1970).
4. Al. Nicula et al, to be published
5. Al. Nicula, *Fizica semiconductorilor și aplicații*, Ed. did. și ped., București, 1975
6. H. Djerassi, J. Merlo-Flores, J. Messier, *J Appl Phys*, **37** (13), 4510 (1966).

MĂSURĂTORI DE EFECT HALL, ÎN S<sub>i</sub>- TIP p IRADIAT CU NEUTRONI

(Rezumat)

În lucrare se determină, prin măsurători de efect Hall, concentrația purtătorilor de curent și poziția nivelului Fermi în probe de S<sub>i</sub> - tip p iradiate cu neutroni rapizi. Se calculează și viteza de variație a concentrației de goluri cu fluxul de neutroni.

## CERCETĂRI SISTEMATICE ASUPRA RADIOACTIVITĂȚII GAZELOR NATURALE EMANATE DIN SURSELE GEOTERMALE DIN VALEA CERNEI ȘI VALEA MEHADICA

C. COSMA, I. MASTAN, V. ZNAMIROVSKI, O. COZAR

1 **Introducere.** Măsurătorile asupra radioactivității gazelor naturale provenite din surse de ape minerale și geotermale [1—3] au fost inițiate în paralel cu măsurătorile asupra compoziției chimice a acestora [8—10], în scopul evidențierii unor surse potențiale de heliu pe teritoriul României [4—7]. Astfel de studii combinate și completate cu măsurători asupra compoziției izotopice sînt de o deosebită importanță în cercetările de geofizică și geochemie [1—39], dînd și informații asupra unor minerale utile din scoarța Pămîntului.

Primele măsurători asupra radioactivității gazelor naturale au fost efectuate în 1980 pe probe recoltate din surse geotermale de pe Valea Cernei. Din cauza datelor interesante obținute, atît asupra radioactivității [1, 2] cît și a conținutului de heliu [4, 5], determinările au fost repetate și completate în decursul următorilor doi ani, incluzînd și Valea Mehadica și zona Mehadia [10].

În decursul timpului Valea Cernei a făcut obiectul a numeroase studii, atît de geologie cît și de geofizică [22—34]. Aceste studii au stabilit că Valea Cernei curge în lungul unui graben de fundament relativ îngust. În zona stațiunii balneare fundamentul este constituit din șisturi cristaline cuprinzînd în ele masive granitice, peste care se situează depozite sedimentare impermeabile (stratele de Nadanova) [34]. Datorită puternicii tectonizări din zonă atît cuvertura sedimentară cît și fundamentul sînt puternic afectate de numeroase falii longitudinale și transversale. După ultimele date, zăcămintul geotermal de la Herculane se formează și se regenerează permanent cu participarea a trei componente [34]: apele de infiltrație din lungul Văii Cernei, apele de tip zăcămint și apele fierbinți cu sau fără vapori din zonele profunde. Odată cu apele geotermale, prin cele 24 de surse existente în momentul de față în stațiune și în împrejurimi (16 izvoare naturale și 8 foraje) sînt aduse la suprafață și însemnate cantități de gaze naturale.

Pentru a avea o imagine mai clară asupra radioactivității diferiților factori de mediu din Valea Cernei și în special în scopul lămuririi mecanismului aerionizării negative puternice din zona stațiunii, în decursul a trei ani consecutivi au fost efectuate în paralel și măsurători asupra activității apelor geotermale, a apei din Cerna [35] a solului, sedimentelor și rocilor granitice [36].

În această lucrare vom prezenta succint principalele noastre rezultate asupra radioactivității gazelor obținute în perioada 1980—1981 [1, 2] și le vom completa cu rezultatele noilor măsurători efectuate în iunie 1982 cu instalația de măsurare prezentă la fața locului. În acest fel am avut posibilitatea de a face măsurători mai complete și am putut verifica unele din presupunerile noastre anterioare. Vom face de asemenea referiri comparative între radioactivitatea acestor gaze și conținutul lor în heliu, citînd în acest sens lucrările [4—7].

**2. Metoda experimentală.** Metodica și aparatura de recoltare și măsurare a activității probelor gazoase precum și modul de determinare a constituenților radioactivi ai acestor gaze sînt descrise în lucrările noastre anterioare [1—3, 8]. De aceea în această lucrare ne vom referi numai la unele aspecte noi, apărute și rezolvate datorită prezenței, *in situ*, a aparatului de măsurare. Principalele probleme rezolvate cu această ocazie au fost următoarele:

a) Ridicarea curbelor de dezintegrare și calculul timpului de înjumătățire pentru majoritatea surselor cercetate;

b) Obținerea unor spectre gama pentru probele gazoase la puțin timp după ce ele au fost recoltate, urmărindu-se astfel și eventuala prezență a altor constituenți radioactivi cu viață mai scurtă alături de  $^{222}\text{Rn}$ , în special a thoronului —  $^{220}\text{Rn}$ ;

c) Calculul eficacității de spălare a probelor, care atestă capacitatea și eficiența dispozitivelor noastre de recoltare a unor probe de gaze naturale neimpurificate cu aerul atmosferic [1];

d) Calculul unui coeficient de încredere,  $h$ , utilizat apoi în punerea în evidență a radonului în probe cu activitate slabă [3, 37].

Vom prezenta de asemenea un spectru gama obținut cu un detector GeLi pentru una din probele de gaz, spectru care a fost ridicat în laborator, după un interval de timp relativ mare scurs din momentul recoltării. Picurile din spectrul energetic atestă și în acest caz că componenta radioactivă majoră a gazelor este  $^{222}\text{Rn}$  în echilibru de regim cu urmașii săi beta-gama radioactivi  $^{214}\text{Pb}$  (RaB) și  $^{214}\text{Bi}$  (RaC).

Viteza de numărare în regim integral pentru cuante gama cu energii mai mari de 50 keV s-a măsurat în fiecare caz după un interval de timp de 4—5 ore de la recoltare, timp necesar și suficient ca RaB și RaC să intre în echilibru cu radonul. Cunoscînd viteza de numărare  $N$  (imp/100 s), valoarea activității de radon se calculează cu relația:

$$\Lambda_0 = \frac{2}{37} \frac{\bar{N}}{100} \frac{1}{\varepsilon} \frac{4\pi}{\Omega} \frac{f_a}{n} \quad (1)$$

unde constantele care intervin au valori bine determinate [1, 2].

**3 Rezultate experimentale.** 3.1. *Ridicarea curbelor de dezintegrare.* Ridicarea curbelor de dezintegrare s-a făcut prin măsurarea vitezei de numărare în regim integral ( $E > 50$  keV) de mai multe ori, din timp în timp, continuînd măsurătorile și după sosirea la Cluj-Napoca pentru a obține cît mai multe puncte experimentale. Figura 1 reprezintă logaritmul vitezei de numărare în funcție de timp pentru 6 din probele analizate. Din panta dreptelor s-au calculat timpii de înjumătățire ( $T_{1/2} = \ln 2 / \text{tg } \alpha$ ). În toate cazurile valorile primite sînt apropiate de valoarea de 3,82 zile care este valoarea exactă a timpului de înjumătățire pentru  $^{222}\text{Rn}$ . În acest fel am verificat faptul că radioactivitatea tuturor gazelor din Valea Cernei se datorește  $^{222}\text{Rn}$ , presupunere folosită în lucrările [1, 2], precum și justificarea folosirii relației (1) pentru calculul activității acestor gaze.

3.2. *Obținerea spectrelor gama.* Ridicarea spectrelor gama s-a făcut folosind unul din cele patru canale ale analizorului NP 424 cuplat cu sonda cu scintilator NaI (Tl) pentru o tensiune de lucru pe fotomultiplicator de 1150 V și o lărgime

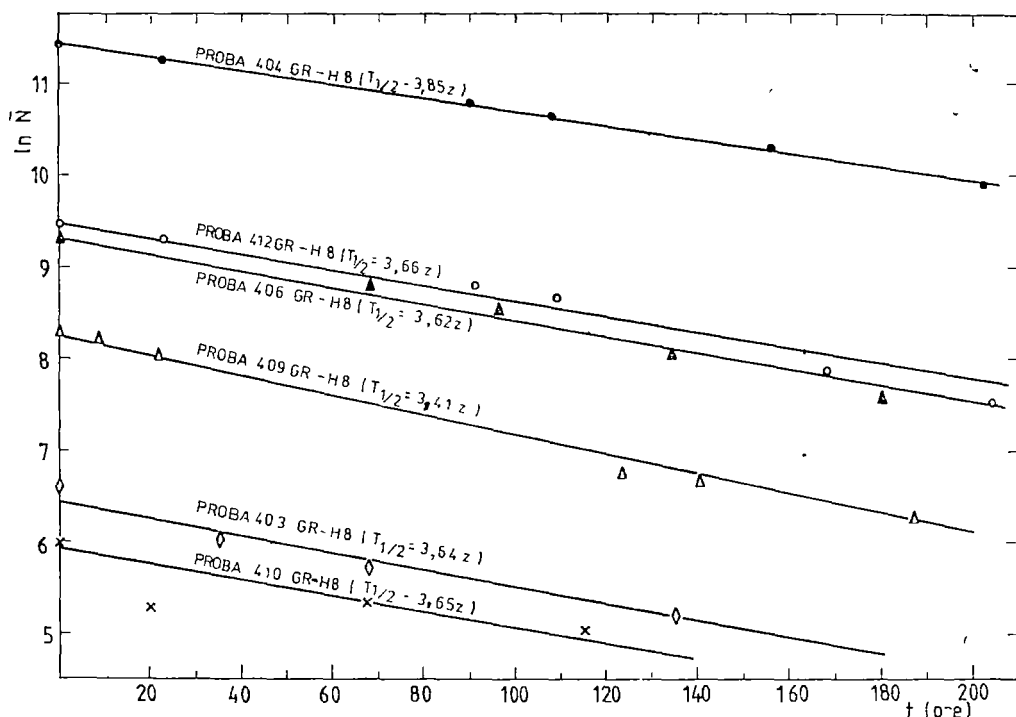


Fig. 1 Variația în timp a activității probelor de gaz ● — proba 404GR — Șapte Calde Dreapta, izvor nr 3, ○ — proba 412GR — forajul Scorilo, ▲ — proba 406GR — forajul Traian, △ — proba 409GR — forajul Abator, ◇ — proba 403GR — izvorul Venera, × — proba 410GR — forajul din Valea Mehadica

a canalului de 10 diviziuni, adică de 0,1 V. În acest fel spectrul a fost obținut pe 100 de canale. Etalonarea s-a făcut folosind surse etalon de  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ . Figura 2 reproduce spectrul gama pentru o probă recoltată de la sursa Șapte Calde Dreapta. Pe acest spectru se pot ușor identifica picurile  $^{214}\text{Pb}$ -lui de 242 keV (7,6%), 295 keV (19%) și 352 keV (36%) precum și respectiv cele ale  $^{214}\text{Bi}$  de 609 keV (47%), 769 keV (5%), 1120 keV (20%), 1238 keV (6,8%), 1378 keV (5%), 1764 keV (16%), 1848 keV (2%), 2120 keV (1,2%) și 2204 keV (5%) [40]. Aceste energii demonstrează clar că radioactivitatea respectivelor gaze se datorește radonului-222 în echilibru de regim cu cei doi urmași gama radioactivi amintiți mai sus. În acest spectru nu se evidențiază energiile  $^{220}\text{Rn}$  și urmașilor săi care ar fi trebuit să apară la 238 keV (47%), 727 keV (7%) și 583 keV (86%). Depozitul activ al thoronului ( $^{220}\text{Rn}$ ) are un timp mediu de viață de ~ 10 ore și, în cazul existenței acestuia în proba analizată, aceste picuri ar fi trebuit să apară, deoarece spectrul a fost ridicat la numai câteva ore de la recoltare. Urmărirea acestor picuri a fost unul din motivele pentru care instalația a fost transportată în Valea Cernei. Lipsa din spectru a picurilor menționate mai sus ducă la concluzia că thoronul nu ajunge să rămână în aceste gaze din cauza timpului de înjumătățire scurt (54 s) și a drumului lung urmat de



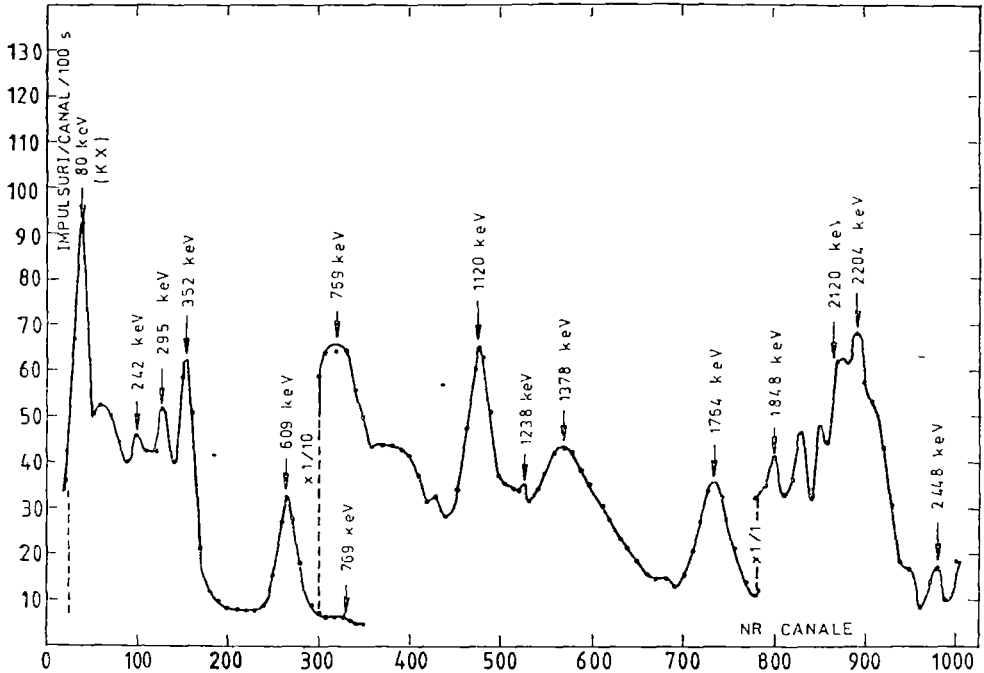


Fig. 2 Spectrul gama al probei de la Șapte Calde Dreapta obținut cu un detector cu scintilație NaI(Tl)

aceste gaze în ascensiunea lor spre suprafață. Este însă de așteptat ca depozitul activ al thoronului, respectiv descendenții săi gama radioactivi  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$  și  $^{208}\text{Tl}$  să se regăsească împreună cu radonul și descendenții săi dizolvați în apa acestor surse geotermale.

Deoarece probele recoltate de la Șapte Calde Dreapta au avut o activitate foarte mare, 200 nCi/INTP activitate de radon, după sosirea în laboratoarele facultății au fost ridicate spectrele gama ale acestora cu un analizor de tipul EMG cu 512 canale și folosind un detector GeLi cu o rezoluție de numai câțiva keV. Figura 3 reproduce un astfel de spectru pe care se pot identifica aici foarte bine picurile  $^{214}\text{Pb}$  și  $^{214}\text{Bi}$ , care apar și pe spectrul din figura 2.

3.3. *Determinarea eficienței de spălare* Pentru a vedea în ce măsură probele de gaze recoltate în vederea măsurării activității conțin gaze neimpurificate cu aer atmosferic, probe recoltate prin procedeul de spălare [8], s-au inserat două vase pentru recoltat probe gazoase la o sursă cu un debit mic de gaz, respectiv la Șapte Calde Dreapta, izvor nr. 3. Viteza de numărare pentru prima probă a fost de 89 037 imp/100 s iar pentru cea de-a doua de 87.713 imp/100 s. Raportul celor două viteze de numărare conduce la o eficiență a procesului de spălare de 98,5%.

3.4. *Determinarea coeficientului de încredere k* În unele din lucrările noastre [3, 37], în cazul unor activități mici am folosit pentru identificarea radonului din gaze așa numitul coeficient de încredere  $k$ . Acest coeficient reprezintă rapor-

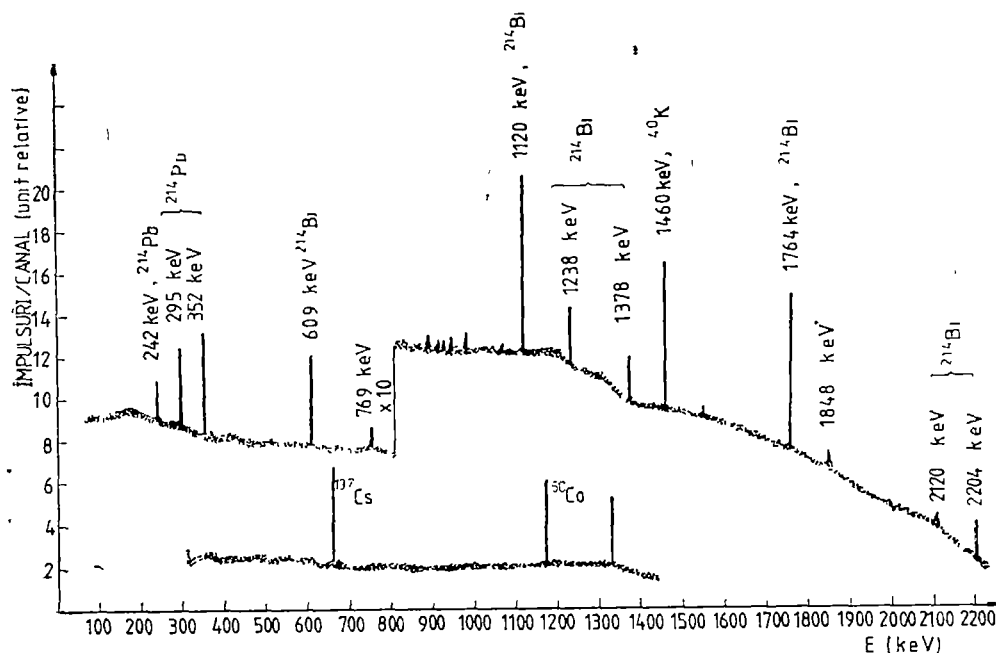


Fig. 3 Spectrul gama al probei de la Șapte Calde Dreapta obținut cu un detector GeLi.

tul dintre viteza de numărare în regim integral pentru energii mai mari de 200 keV și viteza de numărare în regim integral pentru energii mai mari ca 50 keV. Deoarece probele din Valea Cernei au o activitate foarte mare și deoarece  $^{222}\text{Rn}$  a fost aici identificat prin două metode, timpul de înjumătățire și spectrul gama, ca fiind unicul component radioactiv a acestor gaze, acest raport a fost determinat experimental pe gazele de aici. Măsurători repetate asupra mai multor probe de gaze au dat toate aceeași valoare,  $\bar{k} = 0,66$ .

3.5. *Rezultatele măsurărilor asupra activității gazelor.* Tabelul 1 include rezultatele măsurătorii activității asupra a 10 probe de gaze recoltate din surse de ape geotermale din Valea Cernei și Valea Mehadica. Primele două coloane din tabelul 1 reprezintă activitățile măsurate în 1980 [1, 2] și respectiv 1981 [36], iar ultima coloană cuprinde rezultatele măsurătorilor din iunie 1982 cu aparatul de măsură prezentă în teren. De menționat că în 1980 sursa din Valea Mehadica nu intra încă în sfera de interes, iar în 1982 din cauza lucrărilor de amenajare nu am avut acces la sursele Decebal și Fabrica de var și deci din această cauză în tabel lipsesc valorile respective.

4. *Discutarea rezultatelor.* După cum se observă la o analiză sumară a tabelului 1, spre deosebire de activitățile gazelor din alte zone [7, 37] studiate de noi, precum și în comparație cu rezultatele asupra radioactivității gazelor obținute de alți cercetători [31], pentru gazele din Valea Cernei am obținut o activitate foarte mare, peste 200 nCi/INTP la sursa Șapte Calde Dreapta, o activitate mare 10–30 nCi/INTP pentru sursele provenind din forajele Scorilo,

Tabel 7

Activitatea gazelor naturale provenite<sup>c</sup> din surse de ape geotermale din Valea Cernei și Valea Mehadica

Nr crt	Locul recoltării	Activitatea de radon (nCi/INTP)		
		iunie-sept 1980	iunie 1981	iunie 1982
1	Șapte Calde Dreapta, izv. 3	215,46	162,3	211,55
2	Șapte Calde Dreapta, izv. 1	113,54	151,28	—
3	Școrlo (foraj)	31,95	31,48	28,93
4	Traian (foraj)	30,16	19,15	25,68
5	Abator (foraj)	12,37	1,15	9,39
6	Venera (izvor natural)	1,23	1,1	1,74
7	Neptun (foraj)	1,75	0,76	1,37
8	Fabrica de var (foraj)	24,56	13,51	—
9	Decebal (foraj)	—	0,44	—
10	Valea Mehadica (foraj)	—	1,62	1,26

Traian, Abator și Fabrica de var și o activitate însemnată 1—2 nCi/INTP pentru sursele Venera, Neptun, Decebal și Valea Mehadica

Această radioactivitate mare și foarte mare a gazelor din Valea Cernei, combinată cu radioactivitatea celorlalți factori de mediu [36], explică existența unei aeroionizări negative puternice în zona stațiunii Herculanee [1]. Tot din tabelul 1 se observă că valorile măsurate în decursul celor trei ani, 1980—1982, sînt reproductibile, obținîndu-se doar în cursul anului 1981 valori, în general, cu ceva mai scăzute decît în 1980 și 1982. Trebuie remarcat că în 1981 și alte caracteristici ale probelor de gaze cum ar fi compoziția chimică și conținutul în heliu au suferit unele modificări. O situație de excepție în acest sens se observă numai la sursa de la Abator unde activitatea în 1981 a fost cu un ordin de mărime mai mică față de anul 1980 și 1982. De altfel la această sursă a fost observat în 1981 și cel mai mare salt în concentrația heliului, aceasta dublîndu-se față de 1980 [6], precum și o inversare a raportului metan-azot [10]. De menționat că vana acestui foraj a fost mult timp închisă (cîteva luni) înainte de a recolta probele. Dacă vasul pentru probă nu a fost defect, adică să prezinte fisuri în cele două țevi de plumb folosite pentru umplerea și închiderea vasului, atunci trebuie să luăm în considerare posibilitatea unei separări gravitaționale a radonului, posibil și a heliului, pe coloana forajului sau chiar în zăcămintul geotermal.

Faptul că măsurătorile din 1982 efectuate asupra gazelor în momentul imediat recoltării au dat, cu excepția discutată, aceleași valori ca măsurătorile anterioare efectuate după un interval mare de timp în laboratoarele noastre atestă etanșeitatea vaselor de colectare și măsurare a probelor confecționate de către noi [1].

Făcînd un studiu comparativ a datelor din tabelul 1 legate de radioactivitate și a datelor legate de conținutul heliului din aceste gaze [5—7], care are aici concentrații ridicate (printre cele mai mari de pe teritoriul României), se poate trage concluzia că între radioactivitate și concentrația heliului există o strînsă legătură, deși nu există o proporționalitate directă. Concentrațiile mari

de heliu sînt însoțite de o radioactivitate sporită și invers. Acest lucru este susținut și de rezultatele măsurătorilor noastre asupra compoziției și radioactivității gazelor din Carpații Orientali, a celor din zonele Brebeni, Valea Anieșului (Rodna) și Praid, în special [37]. Paralelismul heliu-radioactivitate, cel heliu-azot-radioactivitate, în general, este discutat și pus în legătură cu existența unor fracturi profunde de mare amploare în zonele respective [38]

(Intrat în redacție la 14 martie 1984)

## BIBLIOGRAFIE

- 1 C Cosma, I Mastan, V Znamirovski, N. Golopența, St Cerc Fiz, **33**, 4, 351 (1981).
- 2 C Cosma, I Mastan, V. Znamirovski, N. Golopența, St Cerc Fiz, **33**, 7, 633 (1981)
- 3 C Cosma, I Mastan, V. Znamirovski, St. Cerc Fiz, **34**, 10, 921 (1982)
- 4 I Mastan, V Znamirovski, I. Pop, Raport 01/03 01.1980 la Contractul de cercetare științifică 9/1979.
- 5 I Mastan, V. Znamirovski, C. Cosma, I Pop, Raport 042/18 12 1980 la Contractul de cercetare științifică 5/1980.
- 6 I Mastan, C. Cosma, V Znamirovski, O. Cozar, Raport 047/15 12 1982 la Contractul de cercetare științifică nr 90/1982.
- 7 I Mastan, C Cosma, V. Znamirovski, O Cozar, Raport la Contractul de cercetare științifică nr 90/1983
- 8 I. Mastan, V Znamirovski, C. Cosma, I Pop, St Cerc Fiz, **33**, 6, 539 (1981).
- 9 I Mastan, V Znamirovski, C Cosma, St. Cerc. Fiz., **34**, 4, 347 (1982)
- 10 I Mastan, C Cosma, V Znamirovski, St Cerc Fiz, **34**, 6, 579 (1982)
- 11 E S Matveeva, I. N Tolstikhin, V. P. Yakutseni, Geokhimiya, **3**, 307 (1978).
- 12 G. I Voitov, Dokl Akad. Nauk, SSSR (Geochem), **236**, 4, 975 (1977)
- 13 B A Mamyrin, I N Tolstikhin, Geokhimiya, **3**, 384 (1979)
- 14 H Craig, Y E Lupton, Gephys Res Lett, **5**, 11, 897 (1978)
- 15 E K Gerling, T V Koltzova, A. N Kamarov, Radiokhimiya, **21**, 5, 578 (1979).
- 16 J W Marine, Water Resour Res, **15**, 5, 1130 (1979).
- 17 D W Schwartzman, Adv Earth Planet. Sci, **3**, 185 (1978).
- 18 O K Manuel, Geochim, Cosmochim. Acta, **42**, 183 (1978).
- 19 M E Hinkle, Geol Surv. Open-File Report (US) 80-613 (1980)
- 20 G M Reimer, R S Rice, Report 1977, USGS-OFR-77-669
21. E H Denton, Report 1977, USGS-OFR-77-606.
- 22 I Popescu-Voitești, An Min, **4**, 115 (1921)
- 23 G Atanasiu, Anuarul Inst Geol Rom, **VII**, 1 (1927)
- 24 G Atanasiu, Anuarul Inst Geol Rom., **VIII** (1929).
- 25 G Atanasiu, Bull Soc. Roum Phys, **XLII**, 87 (1941)
- 26 A Sanielevici, J Auslaender, Bull sect Acad Rom, **XXX**, 1 (1947)
- 27 A Szabo, St Cerc št, Fil Cluj a Acad R P R., **5**, 46 (1954)
28. I Povară, N Schmidt, V Glavan, Terra, **XXII**, 38 (1970)
- 29 A Pricăjan, *Apele minerale și termale din România*, Ed. tehnică, București, 1972
30. T. N Trăpcea, *Băile Herculane*, Ed Sport-Turism, București, 1976
- 31 A. Szabo, *Ape și gaze radioactive în R.S.R.*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978
32. I Cristescu, *Tezaurul Cernei*, Ed. Sport-Turism, București, 1978
33. M N. Filipescu, I. Humă, *Geochimia gazelor naturale*, Ed Acad R S R., București, 1979
34. A Pricăjan, Șt. Airinei, *Bogăția hidrominerală balneară din România*, Ed științifică și enciclopedică, București, 1981.
- 35 C Cosma, I. Mastan, V. Znamirovski, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Phys, **26**, 1 42 (1981)

36. C Cosma, I Mastan, V. Znamirovschi, în lucrările Simpozionului național *Structural Methods and Models in Physics and Related Fields*, 25–26 sept 1981, Cluj-Napoca.
37. C Cosma, I Mastan, V. Znamirovschi, O Cozar, in press, St. Cerc Fiz, (1984)
38. I. Mastan, C Cosma, V Znamirovschi, O Cozar, în lucrările celui de-al II-lea Simpozion Național *Methods, Models and Techniques in Physics and Related Fields*, Cluj-Napoca, oct. 1983
39. K. Rankama, *Progress in Isotope Geology*, John Wiley and sons, New York, 1963
40. N. G. Gusev, P. P. Dmitriev, *Kvantovoe izlucenie radioaktivnih nuclidov*, Atomizdat, Moscova, 1977

SYSTEMATICAL RADIOACTIVITY INVESTIGATIONS OF NATURAL GASES EMANATED  
FROM CERNA VALLEY AND MEHADICA VALLEY GEOTHERMAL SPRINGS

(S u m m a r y)

The radioactivity of geothermal gaseous samples from Cerna Valley and Mehadica Valley springs was measured by the gamma — spectrometry method. The presence of the radon was identified by the half-time determination and by gamma-emitted energies of its descendents  $^{214}\text{Pb}$  and  $^{214}\text{Bi}$ . A great radioactivity of these natural gases was obtained. This is discussed in connection with the helium appearance. The great radioactivity of the natural gases is accompanied by a great helium content too.

## MĂSURĂTORI DE CONSTANTĂ DIELECTRICĂ ÎN CRISTALE DE $N_2H_6SO_4$

I. BARBUR, L. BABOS

**Introducere.** Sulfatul de hidrazoniu ( $N_2H_6SO_4$ ) face parte dintr-o clasă de cristale cu legături de hidrogen ce au proprietăți electrice deosebite S-a arătat [1] că mulți compuși cu hidrazină, printre care și sulfatul de hidrazoniu, prezintă histereză feroelectrică la o anumită temperatură. În scopul elucidării mecanismului de apariție și de modificare a proprietăților feroelectrice au fost efectuate studii de rezonanță electronică de spin (RES) asupra defectelor de iradiere produse în astfel de substanțe [2, 3].

Concomitent cu fenomenul de histereză în sulfatul de litiu și hidrazină — compus izomorf cu sulfatul de hidrazoniu — a fost pusă în evidență o neobișnuit de mare conductibilitate protonică de-a lungul axei „feroelectrice” [1, 4], ceea ce a pus sub semnul întrebării natura feroelectricității într-un astfel de compus [5] Schmidt și col [6], în urma unui studiu al proprietăților electrice în sulfatul de litiu și hidrazină ( $LiN_2H_5SO_4$ ), au arătat că acest compus nu este feroelectric. Autorii explică apariția fenomenului de histereză ca urmare a saturației conducerii în curent alternativ. Măsurători recente de conductibilitate și termocurent stimulat a ionului  $VO^{2+}$ , introdus în  $LiN_2H_5SO_4$ , [7] au permis determinarea energiei de activare, iar dependența acesteia de temperatură se explică pe baza modelului de „conductor unidimensional” atribuit unui astfel de compus.

În lucrarea de față ne-am propus un studiu asupra comportării constantei dielectrice în funcție de temperatură în sulfatul de hidrazoniu  $N_2H_6SO_4$ , substanță izomorfă cu sulfatul de litiu și hidrazină amintit mai sus.

**Rezultate experimentale. Discuții.** Sulfatul de hidrazoniu ( $N_2H_6SO_4$ ) prezintă două forme cristalografice [8] În lucrarea de față s-au folosit cristale de formă ortorombică, obținute prin evaporare lentă, la temperatura camerei, din soluția saturată corespunzătoare Celula unitară a sulfatului de hidrazoniu conține patru unități de formulă și are parametrii  $a_0 = 8,251 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 9,159 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5,532 \text{ \AA}$  [8]. Studiul constantei dielectrice s-a realizat cu ajutorul celei reprezentată în fig. 1 [9].

Măsurătorile de constantă dielectrică relativă  $\epsilon_r$ , au fost efectuate în curent alternativ, la frecvența de 1 kHz și tensiune efectivă de 50 V, cu ajutorul unei punți digitale automate, de tipul E-315 A, de fabricație poloneză. Variația temperaturii probei de la temperatura azotului lichid la temperatura camerei s-a realizat prin scufundarea lentă a celei de măsură într-un vas Dewar umplut cu azot lichid. Pentru evitarea influenței umidității asupra constantei die-

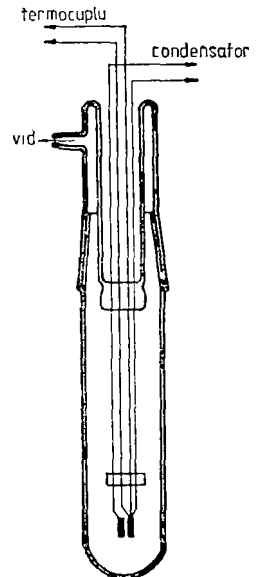


Fig. 1 Schița celei pentru măsurarea constantei dielectrice

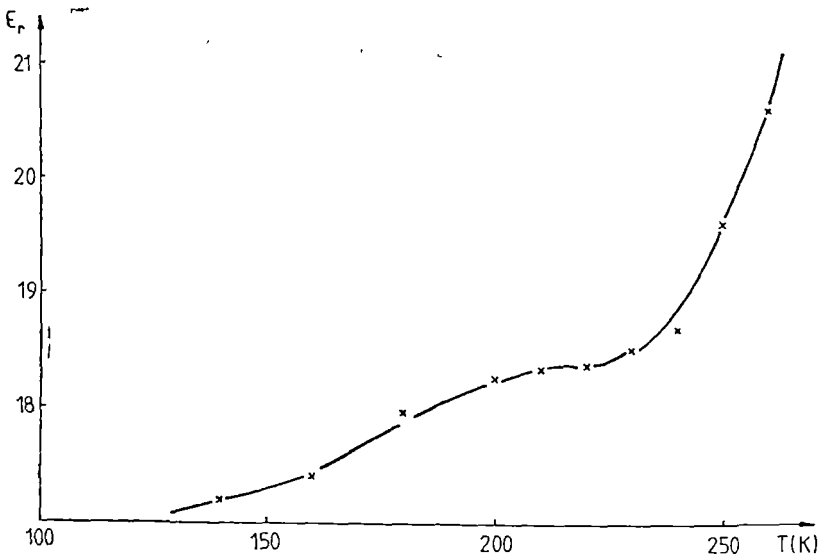


Fig. 2 Dependența constantei dielectrice cu temperatura pentru compusul  $N_2H_4SO_4$

lectrice, în timpul măsurătorilor celula a fost vidată. Temperatura a fost măsurată cu ajutorul unui termocuplu cupru-constantan. Precizia măsurătorilor a fost de  $\pm 1\%$  pentru capacitate și sub 1 K pentru temperatură

Dependența constantei dielectrice de temperatură, în intervalul de la temperatura azotului lichid la temperatura camerei, este redată în fig. 2

Se observă o creștere a constantei dielectrice cu temperatura, fără existența vreunui maxim, ceea ce denotă că sulfatul de hidrazoniu nu prezintă tranziție de fază feroelectrică la temperatura presupusă de  $-50^\circ C$ . O astfel de comportare a constantei dielectrice cu temperatura poate fi pusă pe seama unei conductibilități protonice unidimensionale pronunțate a acestui compus la fel ca și în cazul compusului  $L_1N_2H_5SO_4$ . În domeniul de radiofrecvență, constanta dielectrică este afectată atât de mecanismele de conducție cât și de alte mecanisme care se relaxează la frecvențe înalte.

Este de așteptat ca și în sulfatul de hidrazoniu fenomenul de histereză să rezulte dintr-o saturație a conductibilității în curent alternativ. Ca și în cazul  $L_1N_2H_5SO_4$  [6] este posibil ca defectele și impuritățile introduse în sulfatul de hidrazoniu să influențeze proprietățile dielectrice ale acestui compus.

Măsurători complete de constantă dielectrică în sulfatul de hidrazoniu incluzând și domeniul de microunde, precum și un studiu privind influența defectelor asupra proprietăților dielectrice, sînt în curs de realizare, cu scopul de a elucidă mecanismele care stau la baza conductibilității și a proprietăților dielectrice deosebite în acest compus

## BIBLIOGRAFIE

1. R. Pepinsky, K. Vedam, Y. Okaya, S. Hoshino, *Phys. Rev.*, **111**, 1467 (1958).
2. R. Blinc, M. Schara, S. Poberaj, *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 559 (1963).
3. I. Barbur, *Phys. Stat. Sol.*, **34**, 711 (1969).
4. J. Vanderkoy, J. D. Cuthbert, H. E. Petch, *Can. J. Phys.*, **42**, 187 (1964).
5. N. Niiizeki, H. Koizumi, *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 132 (1964).
6. V. H. Schmidt, J. E. Drumheller, *Phys. Rev. B*, **4**, 4582 (1971).
7. A. D. Reddy, S. M. D. Rao, G. S. Sastry, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **70**, 269 (1982).
8. I. Nitta, K. Sakurai, Y. Tomite, *Acta Cryst.*, **4**, 289 (1951).
9. L. Eyraud, *Dielectriques solides anisotropes et ferroelectricité*, Gautier-Villars, Paris, 1967.

DIELECTRIC MEASUREMENTS ON  $N_2H_6SO_4$  CRYSTALS

## (Summary)

From dielectric measurements versus temperature on  $N_2H_6SO_4$  crystals, it is concluded that hydrazonium sulphate is not ferroelectric. It is possible that unusual dielectric properties result from the nearly one-dimensional protonic conduction in  $N_2H_6SO_4$ .



## MIȘCAREA UNUI CORP SFERIC ÎN ROTAȚIE ÎN CÎMPUL GRAVITAȚIONAL

Z. GÁBOS și J. SZÉN

În lucrare se studiază interacțiunea gravitațională a corpului sferic rigid (1), avînd masa de repaos  $M_0$  și raza  $A$ , cu un corp sferic rigid (2) avînd masa de repaos  $m_0$  și raza  $a$ , în condițiile în care  $m_0/M_0 \ll 1$ ,  $a/(R - A) \ll 1$  ( $R$  este distanța dintre centrele celor două sfere). Ambele corpuri efectuează o mișcare de rotație, cu vitezele unghiulare  $\vec{\Omega}$  resp.  $\vec{\omega}$ . Această problemă studiată de L. I. Schiff [2] a fost reluată în ultimii ani, în speranța de a obține noi dovezi experimentale în favoarea teoriei relativității generale [10].

Schiff a stabilit o formulă pentru variația lui  $\vec{\omega}$ , aplicînd metoda lui A. Papapetrou [3] (utilizînd la maxim proprietățile de invarianță) Noi vom aborda problema pe o altă cale. Folosînd lagrangeanul dat de I. G. Fichtenholz [1] pentru un sistem de puncte materiale, luăm în considerare faptul că punctele sferelor efectuează o mișcare cu constrîngeri. Această cale prezintă avantaje în cazurile cînd dimensiunile corpurilor nu pot fi neglijate.

1° Într-o aproximație de ordinul doi lagrangeanul sistemului de puncte materiale are expresia [8]

$$\begin{aligned}
 L = & \frac{1}{2} \sum_a m_{0a} \vec{v}_a^2 + \frac{1}{8c^2} \sum_a m_{0a} v_a^4 + \frac{k}{2} \sum_{a,b}' \frac{m_{0a} m_{0b}}{r_{ab}} - \\
 & - \frac{k^2}{6c^2} \sum_{a,b,c}' m_{0a} m_{0b} m_{0c} \left( \frac{1}{r_{ab} r_{ac}} + \frac{1}{r_{ba} r_{bc}} + \frac{1}{r_{ca} r_{cb}} \right) + \\
 & + \frac{k}{4c^2} \sum_{a,b}' \frac{m_{0a} m_{0b}}{r_{ab}} [3\vec{v}_a^2 + 3\vec{v}_b^2 - 7(\vec{v}_a, \vec{v}_b) - (\vec{v}_a, \vec{n}_{ab})(\vec{v}_b, \vec{n}_{ab})],
 \end{aligned} \tag{1}$$

unde  $k$  este constanta gravitațională,  $m_{0a}$  resp.  $\vec{v}_a$  este masa de repaos, resp. viteza punctului material  $a$ ,  $r_{ab}$  este distanța punctelor  $a$ ,  $b$ , iar  $\vec{n}_{ab}$  este versorul îndreptat de la punctul  $a$  spre punctul  $b$ . Prin virgula pusă pe lîngă semnele de sumă am scos în evidență faptul că în sumele pentru  $a$  și  $b$  nu se iau în considerare termenii pentru care  $a = b$ , iar în suma pentru  $a$ ,  $b$  și  $c$  nu se iau în considerare termenii care conțin distanțe cu indici care se repetă (de exemplu în termenul care conține pe  $r_{ab} r_{ac}$  nu se iau în considerare termenii pentru care  $a = b$  și  $a = c$ ).

Trecînd la cazul a două corpuri sferice vom admite pentru masă o distribuție continuă și vom studia cazul particular cînd în corpul (1) distribuția masei prezintă o simetrie sferică, pe cînd distribuția în sfera (2) este omogenă.

Deoarece  $M_0 \gg m_0$  corpul (1) poate fi considerat drept un corp central în repaos. Vom alege originea sistemului de referință chiar în centrul acestei sfere.

Notînd cu  $\vec{R}$  vectorul de poziție a centrului sferei (2) și cu  $\vec{x}_1$  resp.  $\vec{x}_2$  vectorii de poziție față de centrul sferei (1) resp. (2) avem

$$|\vec{R} + \vec{x}_2 - \vec{x}_1| \quad (2)$$

pentru distanța a două puncte aparținînd de corpuri diferite,

$$\mu_1 = \mu(r_1), \quad r_1 = |\vec{x}_1|, \quad \mu_2 = \mu_0 \quad (3)$$

pentru funcțiile de densitate și

$$\vec{v}_1 = (\vec{\Omega} \times \vec{x}_1), \quad \vec{v}_2 = \vec{v} + (\vec{\omega} \times \vec{x}_2) \quad (4)$$

pentru vitezele punctelor din sferele (1), (2),  $\vec{v}$  reprezentînd viteza de translație a sferei (2).

În condițiile arătate mai sus în locul sumei (1) vom avea o integrală extinsă pe domeniile ocupate de cele două sfere. Cu ocazia efectuării integralelor, am avut în vedere următoarele:

a) rotația sferei centrale are loc cu  $\vec{\Omega}$  constant, prin urmare energia cinetică constantă a corpului (1) nu se ia în considerare,

b) deoarece sferele sînt rigide nu se iau în considerare termenii cu caracter de energie potențială, care rezultă din interacțiunea punctelor făcînd parte din aceeași sferă;

c) avînd  $a/(R - A) \ll 1$ , dacă a fost necesar am recurs la aproximația

$$\begin{aligned} & |\vec{R} + \vec{x}_2 - \vec{x}_1|^{-n} = \\ & = |\vec{R} - \vec{x}_1|^{-n} \left[ 1 - n \frac{(\vec{R} - \vec{x}_1, \vec{x}_2)}{|\vec{R} - \vec{x}_1|^2} - \frac{n}{2} \frac{\vec{x}_2^2}{|\vec{R} - \vec{x}_1|^2} + \frac{n(n+2)}{2} \frac{(\vec{R} - \vec{x}_1, \vec{x}_2)^2}{|\vec{R} - \vec{x}_1|^4} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

În urma efectuării calculelor se ajunge la lagrangeanul

$$L = L_c + L_p + L_{rt} + L_{rr} + L_a \quad (6)$$

unde

$$L_c = \frac{m_0}{2} \vec{v}^2 + \frac{m_0}{5} a^2 \vec{\omega}^2 + \frac{m_0}{8c^2} \vec{v}^4 + \frac{m_0}{5c^2} a^2 \vec{\omega}^2 v^2 - \frac{m_0}{10c^2} a^2 (\vec{\omega}, \vec{v})^2 + \frac{m_0}{35c^2} a^4 \vec{\omega}^4, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} L_p &= \hbar \frac{m_0 M_0}{R} - \frac{\hbar^2}{2c^2} \frac{m_0 M_0^2}{R^2} - \frac{\pi \hbar^2 m_0^2}{c^2 R} \int_0^A r_2 \mu(r_2) \ln \frac{R + r_2}{R - r_2} dr_2 + \\ &+ \alpha \frac{\hbar m_0 M_0}{c^2 R} A^2 \vec{\Omega}^2 + \frac{3\hbar m_0 M_0}{2c^2 R} \vec{v}^2 + \frac{3\hbar m_0 M_0}{5c^2 R} a^2 \vec{\omega}^2 + \\ &+ \alpha' \frac{\hbar m_0 M_0 A^4}{10c^2 R^3} [\vec{\Omega}^2 - 3(\vec{\Omega}, \vec{n})^2] + \frac{3\hbar m_0 M_0 a^4}{70c^2 R^3} [\vec{\omega}^2 - 3(\vec{\omega}, \vec{n})^2], \quad \vec{n} = \frac{\vec{R}}{R}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$L_{rr} = -\frac{3km_0M_0a^2}{5c^2R^3}(\vec{v}, \vec{\omega}, \vec{R}) - \frac{4km_0M_0}{3c^2R^3}\alpha A^2(\vec{v}, \vec{\Omega}, \vec{R}), \quad (9)$$

$$L_{rr} = \frac{4km_0M_0}{15c^2R^3}\alpha A^2a^2[(\vec{\Omega}, \vec{\omega}) - 3(\vec{\Omega}, \vec{n})(\vec{\omega}, \vec{n})], \quad (10)$$

$$L_a = -\frac{2km_0^2\vec{v}^2}{5ac^2} + \frac{16km_0^2a\omega^2}{35c^2} \quad (11)$$

reprezintă pe rînd termenul de energie cinetică, de energie potențială „modificată”, de rotație-translație, de rotație-rotație și de autoacțiune [7]. Mărimile  $\alpha$  și  $\alpha'$  sînt definite prin

$$\alpha = \frac{I_4}{A^2I_2}, \quad \alpha' = \frac{I_6}{A^4I_2}, \quad I_n = \int_0^A \mu(r_2)r_2^n dr_2 \quad (12)$$

Dacă este valabilă formula lui Roche

$$\mu = \beta_1 \left( 1 - \beta_2 \frac{r_2^2}{A^2} \right), \quad (13)$$

pentru  $\alpha$  și  $\alpha'$  avem

$$\alpha = \frac{3}{7} \frac{7 - 5\beta_2}{5 - 3\beta_2}, \quad \alpha' = \frac{5}{21} \frac{9 - 7\beta_2}{5 - 3\beta_2} \quad (14)$$

2° Utilizînd lagrangeanul (6) prin ecuațiile

$$\frac{\partial L}{\partial x_i} - \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} \right) = 0 \quad (15)$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \omega_i} \right) = \epsilon_{ijk} \omega_j \frac{\partial L}{\partial \omega_k} \quad (16)$$

se ajunge la ecuațiile de mișcare. Dacă în termeni corectivi se fac înlocuirile

$$\dot{\omega}_i = 0, \quad \ddot{x}_i = -c^2 \frac{\Lambda}{R^3} x_i, \quad \Lambda = \frac{hM_0}{c^2}, \quad (17)$$

din (15) și (16) rezultă

$$\begin{aligned} \ddot{\vec{R}} = & A_1 \vec{R} + A_2 \vec{v} + A_3 \vec{\omega} + A_4 \vec{\Omega} + A_5 (\vec{\Omega} \times \vec{R}) + A_6 (\vec{\Omega} \times \vec{v}) + \\ & + A_7 (\vec{\omega} \times \vec{R}) + A_8 (\vec{\omega} \times \vec{v}), \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \dot{\vec{\omega}} = & B_1 \vec{R} + B_2 \vec{v} + B_3 \vec{\omega} + B_4 \vec{\Omega} + B_5 (\vec{\omega} \times \vec{R}) + B_6 (\vec{\omega} \times \vec{v}) + \\ & + B_7 (\vec{R} \times \vec{v}) + B_8 (\vec{\omega} \times \vec{\Omega}), \end{aligned} \quad (19)$$

unde

$$\begin{aligned}
 A_1 = & -c^2 \frac{\Lambda}{R^3} \left[ 1 - \frac{4\Lambda}{R} + \frac{v^2}{c^2} + \frac{a^2 \omega^2}{5c^2} + \frac{3}{5} \frac{A^2 \Omega^2}{c^2} + \frac{9}{70} \frac{A^4 \Omega^2}{c^2 R^2} - \frac{9}{14} \frac{A^4}{c^2 R^4} (\vec{\Omega}, \vec{R})^2 + \right. \\
 & + \frac{9}{70} \frac{a^4 \omega^2}{c^2 R^2} - \frac{9}{14} \frac{a^4}{c^2 R^4} (\vec{\omega}, \vec{R})^2 - \frac{12}{5} \frac{A^2}{c^2 R^2} (\vec{\Omega}, \vec{R}, \vec{v}) - \frac{9}{5} \frac{c^2 R^2}{a^2} (\vec{\omega}, \vec{R}, \vec{v}) + \\
 & + \frac{12}{25} \frac{a^2 A^2}{c^2 R^2} (\vec{\Omega}, \vec{\omega}) - \frac{12}{5} \frac{a^2 A^2}{c^2 R^4} (\vec{\Omega}, \vec{R}) (\vec{\omega}, \vec{R}) + \frac{\pi k^2 m_0^2}{c^2 R^2} \int_0^A r_2 \mu(r_2) \ln \frac{R + r_2}{R - r_2} dr_2 + \\
 & + \frac{2\pi k^2 m_0^2}{c^2 R^2} \int_0^A \frac{r_2 \mu(r_2)}{R^2 - r_2^2} dr_2 - \frac{4k^2 m_0^2 M_0}{5ac^2 R^3}, \\
 A_2 = & \frac{4\Lambda}{R^3} (\vec{v}, \vec{R}), \quad A_3 = \frac{\Lambda}{R^3} \left[ \left( -\frac{1}{5} - \frac{9a^2}{35R^2} \right) a^2 (\vec{R}, \vec{\omega}) - \frac{12a^2 A^2}{25R^2} (\vec{\Omega}, \vec{R}) \right], \\
 A_4 = & -\frac{3\Lambda A^2}{5R^6} \left[ \frac{3}{7} A^2 (\vec{\Omega}, \vec{R}) + \frac{4}{5} a^2 (\vec{\omega}, \vec{R}) \right], \quad A_5 = -\frac{12\Lambda A^2}{5R^6} (\vec{R}, \vec{v}), \\
 A_6 = & \frac{8\Lambda A^2}{5R^3}, \quad A_7 = -\frac{9\Lambda a^2}{5R^6} (\vec{R}, \vec{v}), \quad A_8 = \frac{6\Lambda a^2}{5R^3},
 \end{aligned}$$

și

$$\begin{aligned}
 B_1 = & -\frac{2\Lambda}{R^3} (\vec{v}, \vec{\omega}) + \frac{9\Lambda a^2}{14R^6} (\vec{v}, \vec{\omega}) + \frac{2\alpha\Lambda A^2}{R^6} (\vec{\Omega}, \vec{v}) - \frac{45\Lambda a^2}{14R^7} (\vec{R}, \vec{v}) (\vec{\omega}, \vec{R}) - \\
 & - \frac{10\alpha\Lambda A^2}{R^7} (\vec{R}, \vec{v}) (\vec{R}, \vec{\Omega}), \\
 B_2 = & \frac{\Lambda}{R^3} (\vec{R}, \vec{\omega}) + \frac{9\Lambda a^2}{14R^6} (\vec{\omega}, \vec{R}) + \frac{2\alpha\Lambda A^2}{R^6} (\vec{\Omega}, \vec{R}), \\
 B_3 = & \frac{5\Lambda}{R^3} (\vec{v}, \vec{R}) + \frac{9\Lambda a^2}{R^6} (\vec{v}, \vec{R}), \quad B_4 = \frac{2\alpha\Lambda A^2}{R^6} (\vec{v}, \vec{R}), \\
 B_5 = & -\frac{2\alpha\Lambda A^2}{R^6} (\vec{\omega}, \vec{R}) - \frac{9\Lambda a^2}{14R^6} (\vec{\omega}, \vec{R}), \quad B_6 = -\frac{1}{2c^2} (\vec{v}, \vec{\omega}), \\
 B_7 = & -\frac{9\Lambda}{2R^6} (\vec{v}, \vec{R}), \quad B_8 = \frac{2\alpha\Lambda A^2}{3R^3}.
 \end{aligned}$$

3° În continuare ne vom ocupa de unele consecințe ale ecuației (19), care conține ca caz particular rezultatul obținut de Schiff [2]. (Menționăm însă că apare o discordanță în legătură cu expresia lui  $B_3$ , dar acest termen în cazurile de importanță practică nu joacă un rol important)

Dintre numeroasele consecințe ce se desprind din ecuația (19) vom selecta doar două

Prima se referă la variația valorii absolute a lui  $\vec{\omega}$ . Înmulțind ambele părți ale relației (19) cu  $\vec{\omega}$  pentru  $\omega = |\vec{\omega}|$  obținem

$$\omega \frac{d\omega}{dt} = B_1(\vec{\omega}, \vec{R}) + B_2(\vec{\omega}, \vec{v}) + B_3\omega^2 + B_4(\vec{\omega}, \vec{\Omega}) + B_7(\vec{\omega}, \vec{R}, \vec{v}). \quad (20)$$

Din (20) reiese că  $\omega$  variază în timp. Să aplicăm relația (20) la două cazuri particulare.

În cazul sistemului Soare-Pământ, notînd unghiul format de vectorii  $\vec{\omega}$  și  $\vec{R}$ , resp.  $\vec{\omega}$  și  $\vec{v}$  cu  $\beta_1$  resp  $\beta_2$  pentru valori bine determinate ale acestor mărimi găsim

$$\omega = \omega_0(1 - \varepsilon t), \quad \varepsilon = 2 \cdot 10^{-15} \cos \beta_1 \cos \beta_2 \text{ s}^{-1} \quad (21)$$

Pentru perioada de rotație și variația acestei perioade avem

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{2\pi}{\omega_0(1 - \varepsilon t)} \approx T_0(1 + \varepsilon t), \quad \Delta T = \varepsilon T_0 t. \quad (22)$$

Pentru un secol pentru perioada de rotație a pămîntului obținem variația de

$$\Delta T = 0,56 \cos \beta_1 \cos \beta_2 \quad (23)$$

secunde, valoare ce poate fi pusă în evidență prin măsurători.

În cazul unui satelit artificial al pămîntului care se mișcă în planul ecuatorial, la o înălțime  $h$  de la suprafața pămîntului, în condițiile în care  $\vec{\omega}$  este perpendicular pe planul mișcării se obține

$$\Delta T = \varepsilon' T_0 t, \quad \text{cu } \varepsilon' = \left( \frac{\lambda}{R + h} \right)^{3/2} \frac{c}{R + h} \quad (24)$$

unde  $R$  este raza pămîntului,  $c$  este viteza luminii în vid și  $\lambda$  este raza gravifică a pămîntului. Pentru  $h = 200$  km găsim  $\varepsilon' = 8 \cdot 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ , astfel pentru un secol pentru variația perioadei de rotație se obține  $\Delta T = 2,5 \cdot 10^{-3} T_0$  secunde.

O a doua concluzie se referă la posibilitatea geometrizării în cazul corpurilor în rotație. Din (19) și expresiile coeficienților  $B_i$  rezultă că geometrizarea este posibilă în cazul cînd termenul de autoacțiune poate fi neglijat și dimensiunile corpului în rotație sînt mici ( $a/R \ll 1$ ).

(Intrat în redacție la 11 noiembrie 1983)

#### BIBLIOGRAFIE

1. I. G. Fichtenholz, JETF, **20**, 233 (1950).
2. L. I. Schiff, Phys. Rev. Lett., **4**, 215 (1960).
3. A. Papapetrou, Proc. Roy. Soc., **A209**, 248 (1951).
4. A. P. Riabușko, JETF, **33**, 1387 (1957).
5. A. P. Riabușko, I. Z. Fisher, JETF, **34**, 1189 (1958).
6. N. St. Kalitzin, Il Nuovo Cimento, **9**, 365 (1958).

7. Z. Gábos, *Analele Univ. „Al. I. Cuza” Iași*, 5, 101 (1959); 7, 407 (1961).
8. L. D. Landau, *Teoria câmpului*, Ed. tehnică, București, 1963, p. 363.
9. S. Weinberg, *Gravitația și cosmologia*, Moscova, 1975, p. 251–257.
10. J. T. Anderson, B. Cabrera, C W F. Everitt, B. C. Leslie, J. A. Lipa, in *Proceedings of the second Marcel Grossmann Meeting on General Relativity*, Part B, Amsterdam—New York—Oxford, 1982, p. 939.

LE MOUVEMENT D'UN CORPS SPHÉRIQUE EN ROTATION SOUS L'INFLUENCE D'UN  
CHAMP GRAVITATIONNEL

(Résumé)

On donne quelques résultats concernant l'interaction gravitationnelle des corps sphériques rigides en rotation (ayant la masse  $M_0$  resp  $m_0$ , et le rayon  $A$  resp  $a$ ), valables dans le cas  $m_0/M_0 \ll 1$ ,  $a/(R - A) \ll 1$  ( $R$  est la distance des centres des sphères)

## VARIAȚIA POLARIZĂRII UNUI FASCICUL DE ELECTRONI ÎMPRĂȘTIAT ÎNTR-UN CÎMP GRAVITAȚIONAL

Z. GÁBOS și A. PÁSZKÁN

Polarizarea particulelor împrăștiate într-un câmp gravitațional suferă o modificare. Acest efect a fost studiat în cazul fotonului [4]. În lucrare se abordează — în prima aproximație — modificarea stării de polarizare a electronilor împrăștiați într-un câmp gravific central.

1°. Admitem că interacția câmpului gravitațional cu câmpul Dirac poate fi descrisă cu ajutorul operatorului [2]

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} = i \frac{c^4}{4} h_{\mu\nu} \left( \hat{\Psi}^\dagger \gamma_\mu \frac{\partial \hat{\Psi}}{\partial x_\nu} - \frac{\partial \hat{\Psi}^\dagger}{\partial x_\nu} \gamma_\mu \hat{\Psi} \right), \quad (1)$$

unde [1], [3]

$$h_{ij} = 2 \frac{r_0}{r} \delta_{ij}, \quad h_{44} = -2 \frac{r_0}{r}, \quad h_{i4} = h_{4i} = 0 \quad (2)$$

cu

$$r_0 = K \frac{M_0}{c^2} \quad (3)$$

$K$  este constanta gravitațională,  $c$  viteza luminii în vid și  $M_0$  masa de repaos a corpului central).

Pentru electron folosim operatorul

$$\hat{\Psi}_e = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{p}, \lambda} \sqrt{\frac{m_0 c^2}{E_p}} a_\lambda(\vec{p}) u_\lambda(\vec{p}) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} x\right), \quad (4)$$

bispinorii stărilor de helicitate pozitivă, respectiv negativă, fiind dați de

$$u_\lambda(\vec{p}) = N \begin{pmatrix} \varphi_\lambda \\ B \varphi_\lambda \end{pmatrix}, \quad \varphi_{1/2} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\vartheta}{2} \\ \sin \frac{\vartheta}{2} e^{i\varphi} \end{pmatrix}, \quad \varphi_{-1/2} = \begin{pmatrix} -\sin \frac{\vartheta}{2} e^{-i\varphi} \\ \cos \frac{\vartheta}{2} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Unghiurile  $\vartheta$  și  $\varphi$  sînt definite prin  $\vec{p}$  ( $p \sin \vartheta \cos \varphi$ ,  $p \sin \vartheta \sin \varphi$ ,  $p \cos \vartheta$ ),  $B$  este dat de

$$B = \frac{c |\vec{p}|}{E_p + m_0 c^2}, \quad (6)$$

iar factorul de normiere

$$N = \sqrt{\frac{E_p + m_0 c^2}{2m_0 c^2}} \quad (7)$$

este stabilit pe baza convenției

$$u_\lambda^+(\vec{p}) u_\lambda(\vec{p}) = \frac{E_p}{m_0 c^2} \quad (8)$$

Pentru operatorul  $\hat{S}$  în prima aproximație putem scrie

$$\begin{aligned} \hat{S} &= \hat{1} - \frac{1}{ic} \left\{ \hat{\mathcal{L}}_{i,m} d^4x + \dots = \hat{1} + \frac{r_0}{2} \int \frac{1}{r} \times \right. \\ &\times \left[ \left( \hat{\Psi}_e \gamma_i \frac{\partial \hat{\Psi}_e}{\partial x_i} - \frac{\partial \hat{\Psi}_e}{\partial x_i} \gamma_i \hat{\Psi}_e \right) - \left( \hat{\Psi}_e \gamma_4 \frac{\partial \hat{\Psi}_e}{\partial x_4} - \frac{\partial \hat{\Psi}_e}{\partial x_4} \gamma_4 \hat{\Psi}_e \right) \right] d^4x + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

Utilizînd expresiile de mai sus pentru elementul de matrice ce leagă starea inițială  $(\vec{p}_0, \lambda_0)$  de cea finală  $(\vec{p}, \lambda)$  în aproximația folosită găsim

$$\langle \vec{p}, \lambda | \hat{S} | \vec{p}_0, \lambda_0 \rangle = \frac{4\pi^2 r_0 m_0 c^2 i^2}{V \sqrt{E_p E_{p_0}} |\vec{p} - \vec{p}_0|^2} (u_\lambda(\vec{p}) M(\vec{p}, \vec{p}_0) u_{\lambda_0}(\vec{p}_0)) \delta(E_p - E_{p_0}), \quad (10)$$

unde

$$M(\vec{p}, \vec{p}_0) = E_p + E_{p_0} + ic\gamma_4(\vec{\gamma}, \vec{p} + \vec{p}_0).$$

Vom alege axa a 3-a în direcția lui  $\vec{p}_0$  (în acest caz  $\vartheta$  aparținînd lui  $\vec{p}$  este unghiul de împrăștiere). Prin metoda obișnuită se obține astfel expresia secțiunii eficace diferențiale

$$\lambda \rightarrow \lambda_0 \cdot d\sigma = \frac{r_0^2 m_0^2}{16p_0^2 \sin^4 \frac{\vartheta}{2}} |u_\lambda^+(\vec{p}) M(\vec{p}_0, \vartheta, \varphi) u_{\lambda_0}(\vec{p}_0)|^2 d\Omega, \quad (11)$$

unde  $|\vec{p}| = |\vec{p}_0|$ ,

$$M(\vec{p}_0, \vartheta, \varphi) = 2E_{p_0} + ic\gamma_4(\vec{\gamma}, \vec{P}),$$

$$\vec{P}(\vec{p}_0 \sin \vartheta \cos \varphi, \vec{p}_0 \sin \vartheta \sin \varphi, \vec{p}_0 + \vec{p}_0 \cos \vartheta).$$

Pentru expresia

$$E_{\lambda \lambda_0} = \frac{1}{N} (u_\lambda^+(\vec{p}) M(\vec{p}_0, \vartheta, \varphi) u_{\lambda_0}(\vec{p}_0)) \quad (12)$$



în cele patru cazuri particulare la care ajungem, avînd în vedere că  $\lambda$  și  $\lambda_0$  pot lua valorile  $\frac{1}{2}$ ,  $-\frac{1}{2}$ , obținem

$$E_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}} = [2E_{p_0}(1 + B_0^2) + 4cp_0B_0] \cos \frac{\Phi}{2}, \quad (13)$$

$$E_{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}} = 2E_{p_0}(1 - B_0^2) \sin \frac{\Phi}{2} e^{-i\varphi}, \quad (14)$$

$$E_{-\frac{1}{2} \frac{1}{2}} = -2E_{p_0}(1 - B_0^2) \sin \frac{\Phi}{2} e^{i\varphi}, \quad (15)$$

$$E_{-\frac{1}{2} - \frac{1}{2}} = [2E_{p_0}(1 + B_0^2) + 4cp_0B_0] \cos \frac{\Phi}{2}. \quad (16)$$

2°. Avînd în vedere expresiile (13)–(16) se ajunge la următoarele concluzii:

Dacă în starea inițială avem un fascicul de electroni nepolarizat, după împrăștiere se ajunge la o stare nepolarizată.

În cazul cînd inițial electronii se găsesc în aceeași stare de helicitate, în urma împrăștierii starea de polarizare se modifică. De exemplu în cazul  $\lambda_0 = = 1/2$ , pentru electronii împrăștiați avem polarizarea longitudinală:

$$P_t = \frac{\left(1 + \frac{v^2}{c^2}\right)^2 - \left(2 + \frac{v^2}{c^2} + \frac{v^4}{c^4}\right) \sin^2 \frac{\Phi}{2}}{\left(1 + \frac{v^2}{c^2}\right)^2 + \left(3 \frac{v^2}{c^2} + \frac{v^4}{c^4}\right) \sin^2 \frac{\Phi}{2}}. \quad (17)$$

Cu scopul evaluării efectului să avem în vedere expresia clasică

$$\operatorname{tg} \frac{\Phi}{2} = \frac{r_0}{R} \frac{c^2}{v_0^2} \quad (18)$$

unde  $R$  este parametrul de șoc, și  $v_0$  viteza inițială. Se constată că efectul este detectabil și este cu atît mai mare cu cît viteza inițială este mai mică.

(Intrat în redacție la 11 noiembrie 1983)

#### BIBLIOGRAFIE

1. L. D. Landau, E. M. Lifșii, *Teoria câmpului*, Ed tehnică, București, 1963, p. 360
2. N. V. Mișkevici, *Fiziceskie polna v obșceri teorii otosotelnosti*, Moskva, 1969, p. 241–244.
3. M. G. Bowler, *Gravitation and Relativity*, Pergamon Press, 1976, p. 53.
4. I. u. S. Vladimirov, I. F. Isharov, în volumul *Problemi gravitații*, Tbilisi, 1976, p. 81.

#### LA VARIATION DE LA POLARISATION D'UN FAISCEAU D'ÉLECTRONS DIFFUSÉ PAR LE CHAMP GRAVITATIONNEL

(Résumé)

On obtient une expression pour la polarisation longitudinale des électrons diffusés dans un champ gravitationnel, en admettant qu'à l'état initial on a un faisceau complètement polarisé.

# PROPRIETĂȚILE ACUSTICE ALE UNOR SOLUȚII APOASE DE HIDROXIZI

LIA ONIȚIU și SUSANA TINCU

Adăugarea unui electrolit în apă are ca efect, pe lângă desfacerea agregatelor moleculare preexistente, o creștere a regularității structurii apei, provocând o împachetare mai strânsă și mai uniformă, cu un grad de coordinare mai ridicat. Astfel, efectul hidratării ionilor asupra compresibilității este același ca aplicarea unei presiuni exterioare sau ridicarea temperaturii apei pure

În această lucrare s-a urmărit determinarea unor mărimi moleculare caracteristice soluțiilor apoase de NaOH, KOH și NH<sub>4</sub>OH pe cale acustică.

**Viteza ultrasunetului.** Variația vitezei ultrasunetului cu temperatura și concentrația este asemănătoare cazului altor electroliți studiați [1, 2, 3], adică este mai mare ca în apă, crește aproximativ linear cu concentrația și urmează curba de variație cu temperatura vitezei în apă, curbă ce poate fi descrisă de o

ecuație de gradul 4:  $v = \sum_{n=0}^4 a_n t^n$  (fig 1)

**Compresibilitatea adiabatică.** Valorile compresibilității dau o primă informație în privința hidratării ionilor și electrostricțiunii solventului. În cazul hidroxizilor se aplică formula empirică  $\beta_s = b_1 + b_2 C^{1/2} + b_3 C^{3/2}$  ( $\beta_s$  = compresibilitatea adiabatică,  $C$  = concentrația molară,  $b_{1,2,3}$  = constante).

În timp ce pentru hidroxizii de Na și K se evidențiază un efect puternic și comparabil (fig 2), în cazul NH<sub>4</sub>OH scăderea compresibilității e mai puțin

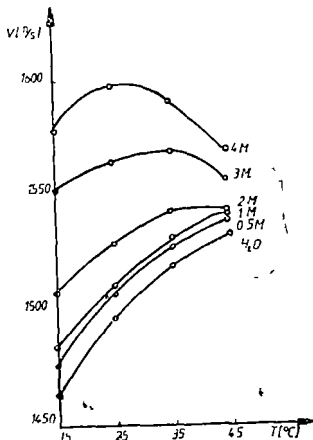


Fig. 1. Variația vitezei ultrasunetului cu temperatura pentru diferite concentrații ale soluțiilor de NH<sub>4</sub>OH.

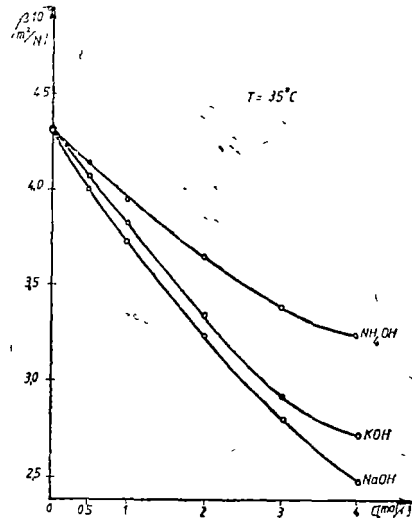


Fig. 2. Variația compresibilității soluțiilor de hidroxizi cu concentrația la temperatură constantă.

accentuată, indicînd un grad mai mic de depolimerizare a apei, deci modificări structurale, mai mici. Se postulează [4] următorul echilibru în soluție:

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ , ionii fiind hidratați. Variația compresibilității care apare cînd  $\text{NH}_3$  e dizolvat în apă trebuie atribuită în primul rînd speciei  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , concentrația  $\text{NH}_4\text{OH}$  fiind în general mică (momentul de dipol al moleculelor  $\text{NH}_3$  și  $\text{H}_2\text{O}$  fiind aproximativ 1,5 respectiv 1,8 unit. Debye).

**Asociația relativă.** Aplicînd procedeul utilizat și în alte lucrări [5, 6] și anume relația empirică a lui Rao, s-a urmărit modificarea asocierilor moleculare cu concentrația pentru agregate cu o durată de existență de aproximativ  $10^{-6}$ sec (acestea fiind evidențiabile prin mijloace ultrasonice) luînd ca referință starea de asociere a apei la temperatura de lucru. Astfel, de exemplu, la temperatura de 25°C, pentru concentrația de 4 moli/litru s-a obținut:

electrolit	asoc relativă	modific asoc.
NaOH	93,5%	6,5%
KOH	92 %	8 %
$\text{NH}_4\text{OH}$	87,5%	12,5%

Dacă se consideră electrolitul complet disociat, diferențele observate pentru diferitele soluții pot fi atribuite variației gradului de depolimerizare a agregatelor de apă la o anumită concentrație și diferențelor de mărime a cationilor care leagă moleculele de apă. Pentru NaOH și KOH asocierea relativă descrește aproape liniar cu concentrația. Raportul pantelor dreptelor respective este aproximativ egal cu raportul cîmpurilor de acțiune a ionilor, care variază ca patratul razei cationilor ( $\text{Na}^+ : \text{K}^+$  fiind pentru  $r^2 = 0,90$  1,76, iar pentru pante  $-0,0178 \cdot 0,025$ ). Pentru  $\text{NH}_4\text{OH}$  descreșterea asocierii cu concentrația se poate interpreta prin dezagregarea asocierii moleculelor de apă, care trebuie să fie mai mare decît hidratarea moleculei  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Aceasta se presupune ca fiind mică, deoarece cîmpul exterior al ionului  $\text{NH}_4^+$  este cîmpul rezidual de dipol.

**Hidratarea.** În afara moleculelor solventului legate permanent de ion, care formează învelișul primar de hidratare, în jurul ionului există o zonă „intermediară”, în care moleculele nu se găsesc suficient de aproape de ion pentru a fi permanent atașate acestuia, dar nici atît de departe pentru a mai aparține structurii inițiale a apei. Datorită acestui fapt, în funcție de modelul structural ales și de tehnicile de investigație utilizate, valorile numerelor de hidratare obținute de diferiți autori pentru aceeași substanță sînt întrucîtva diferite. Utilizînd modelul lui Pasinski [5], s-au calculat numerele de hidratare pentru hidroxizii studiați, din datele acustice. În tabelul de mai jos sînt prezentate comparativ și rezultatele obținute pentru clorurile care au același cation metalic [6] la temperatura de 25°C.

C mol/litru	NaOH	NaCl	KOH	KCl	$\text{NH}_4\text{OH}$
0,2	8,3	5,12	8,5	5,20	14
4	6,9	3,2	5,9	3,3	4,6

La concentrații mari interacțiunile ion-dipol sînt limitate de interacțiunile ion-ion, care devin foarte puternice

Valoarea mare a numărului de hidratare (acustic) primit pentru  $\text{NH}_4\text{OH}$  la concentrații mici poate fi privită ca distrugerea accentuată a rețelei cvasicristaline a apei la dizolvarea electrolitului.

(Intrat în redacție la 18 ianuarie 1982)

#### BIBLIOGRAFIE

- 1 D Auslander, L Onițiu, *Studia Univ Babeș-Bolyai, Physica*, **15**, (1), 81 (1970)
- 2 D Auslander, L Onițiu, *Acta Phys Hung*, **30** (3), 253 (1971)
- 3 D Auslander, L. Onițiu, *Acustica*, **24** (4), 205 (1971)
- 4 G Marks, *JASA*, **32** (1-3), 327 (1960)
- 5 D Auslander, L Onițiu, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Physica*, **18** (2), 63 (1973).
- 6 L Onițiu, *Studia Univ Babeș-Bolyai, Physica*, **21**, 5 (1976)

#### LES PROPRIÉTÉS ACOUSTIQUES DE QUELQUES SOLUTIONS AQUEUSES DES HYDROXIDES

(R é s u m é)

On a mesuré la vitesse de propagation de l'ultrason et calculé la compressibilité adiabatiques l'association relative et sa modification avec la croissance de la concentration d'électrolyte, dans les solutions aqueuses de  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  et  $\text{NH}_4\text{OH}$ . On a déterminé le nombre d'hydratation (acoustique) de la molécule des hydroxides étudiés

SPECTRELE DE ABSORBȚIE, FLUORESCENȚĂ ȘI FOSFORESCENȚĂ  
ALE  $\alpha$  ȘI  $\beta$ -METILNAFTALINELOR LA 77 K. II

IRIMIE MILEA

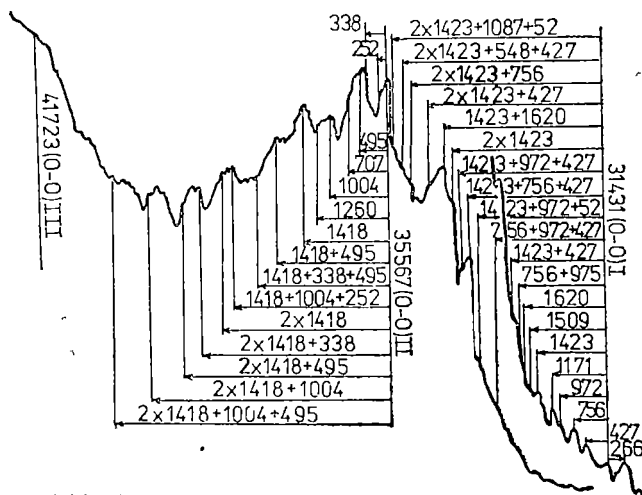
$\beta$ -METILNAFTALINA Condițiile experimentale pentru obținerea spectrelor  $\beta$ -metilnaftalinei au fost arătate în [1] unde s-a studiat spectrul  $\alpha$ -metilnaftalinei dându-se și semnificația notațiilor folosite.

În hexan la 77K spectrul din prima regiune de absorbție a  $\beta$ -metilnaftalinei prezintă la început un dublu sistem de benzi. Primul sistem începe cu banda 0—0 care are o corespondență rezonantă în banda 0—0 a spectrului de fluorescență. Al doilea sistem, care începe la  $226\text{ cm}^{-1}$  spre roșu față de banda 0—0, este difuz și se datorează probabil agregatelor moleculare. Prima bandă a acestui sistem pare a fi formată din câteva linii înguste și are la rândul ei o corespondență în spectrul de fluorescență. Ea se modifică cu modul de înghețare și depinde de vecinătăți, fiind slabă sau inexistentă în ceilalți solvenți folosiți [1][2]

Aspectul spectrului este arătat în figura 1 iar interpretarea sa este dată în tabelele 1 și 2.

Spectrul în a doua regiune de absorbție este difuz. Banda 0—0 s-a luat prin comparație cu spectrul naftalinei.

Spectrul de absorbție în vapori pune în evidență banda 0—0 din prima regiune de absorbție ca cea mai intensă bandă [3], [4], [5]. În amândouă sistemele de absorbție benzile obținute sînt largi. Banda de la  $401\text{ cm}^{-1}$  se



$\beta$ -Metilnaftalina  
Absorbție în hexan  
Concentrația  $M^{-2}$   
Inahetată rapid

Fig 1.

Tabel 1

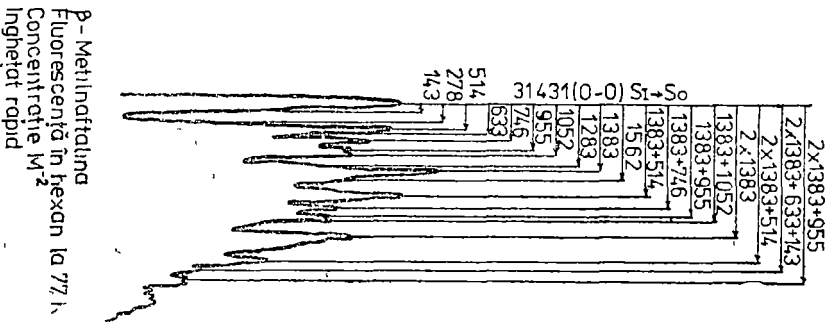
Nr. banda	$\nu$ cm <sup>-1</sup>	Intensitatea și aspectul benzilor	$\nu_{00}-\nu$ cm <sup>-1</sup>	Interpretare	$\nu_{00}-\nu$ cm <sup>-1</sup>	Simetria C <sub>s</sub>	Modul probabil de vibrație al moleculii	Alți autori				
								vapori		cristal	in alcool etilic	
								[4]	[5]		[6]	[7]
0	31165	1 d	266				31567	31643	31412	31445	31408	
1	31431	1 f.	0	$\nu_{01}$								
2	31483	f s f.	52	$\nu_{11}$								
3	31879	f s f	427	$\nu_9$		a''	464	401	425	428	440	
4	32187	m f	548	$\nu_{10}$		a''	754	720	711	721	737	
5	32403	s f	756	$\nu_{17}$		a''	996	996	956	994	976	
6	32518	f s f	972	$\nu_{17}(\nu_2)$		a''	1029	1029	1029	1029	1029	
7	32602	s f	1087	$\nu_{10}^o$		a'	1217	1217	1135	1234	1437	
8	32684	m f	1171	$\nu_{10}$		a'	1445	1445	1413	1451	1423	
9	32940	s f	1509	$\nu_{23}(\nu_2)$		a'	1638	1638	1638	1636	1618	
10	33051	s f	1620	$\nu_{21}$		a'	1868	1868	1860	1879	1871	
11	33141	f s f	1710	$\nu_{17} + \nu_9 + \nu_{10}$	+21		2165	2165	2150	2171	2173	
12	33290	m d	1859	$\nu_5 + \nu_9$	-9		2445	2445	2445	2446	2355	
13	33571	m d	2140	$\nu_{17} + \nu + \nu$	+15		2642	2642	2642	2642	2642	
14	33625	m d	2194	$\nu_5 + \nu_7$	+28		2892	2892	2892	2892	2852	
15	33801	f s d	2370	$\nu_5 + \nu_9 + \nu_{10}$	-8							
16	33886	s d.	2455	$\nu_5 + \nu_{17} + \nu_{10}$	-12							
17	34101	s d.	2670	$\nu_5 + \nu_{17} + \nu_{10}$	+20							
18	34233	i.d.	2802	$\nu_5 + \nu_9 + \nu_{17}$	-4							
19	34281	m i	2850	$2 \times \nu_5$	-5							
20	34368	m i	2937	$\nu_9 + \nu_{13}$	-6							
21	34480	m i	3049	$\nu_5 + \nu_{11}$	+9							
22	34576	m i	3145	$\nu_5 + \nu_{17} + \nu_9 + \nu_{10}$	-7							
23	34711	m d.	3280	$2 \times \nu_5 + \nu_9$	-32							
24	35065	f s d.	3634	$2 \times \nu_5 + \nu_{17}$	+26							
25	35226	f s d.	3795	$2 \times \nu_5 + \nu_9 + \nu_{10}$	+3							
26	35413	f s d	3982	$2 \times \nu_5 + \nu_{17} + \nu_{10}$	+3							

Tabel 2

Nr. banda	$\nu$ cm.	Intensitatea și aspectul benzilor	$\nu_{00}-\nu$ cm <sup>-1</sup>	Interpretarea	$\nu_{00}-\nu$ cm <sup>-1</sup>	Simetria C <sub>s</sub>	Modul probabil de vibrație al moleculii	Alți autori				
								vapori		in C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>		in alcool
								[4]	[5]	[5]	[5]	
0	35567	m d.	0	$\nu_{01}$			35857	35213	34210	34730		
1	35819	m d.	252	$\nu_{11}$		a''						
2	35905	m d.	338	$\nu_{11}$		a''						
3	36062	m d.	495	$\nu_{16}$ (vas)		a''	434	422	440	430		
4	36274	m d.	707	$\nu_9$		a'	730	730	730	730		
5	36571	m d.	1004	$\nu_{17}$		a''	914	999	1016	1020		
6	36827	m d.	1260	$\nu_{13}$		a'	1190	1190	1190	1190		
7	36985	m d.	1418	$\nu_{17}$		a'	1344	1457	1460	1440		
8	37302	m d.	1735	$\nu_{17} + \nu_{16}$	+21		1782	1782	1690	1690		
9	37456	m d.	1889	$\nu_{17} + \nu_9$	+24			1879	1950	1860		

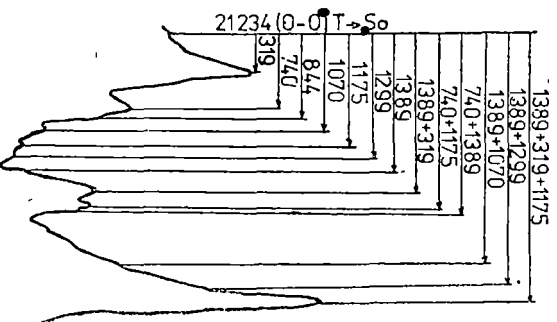
Tabel 2 (continuare)

Nr. banda	$\nu$ cm <sup>-1</sup>	Intensitatea și aspectul benzilor	$\nu_{\text{as}}$ cm <sup>-1</sup>	Interpretarea	$\nu_{\text{as}}$ cm <sup>-1</sup>	Simetria C <sub>s</sub>	Modul probabil de vibrație a moleculei	Alți autori			
								vapori		la 77 K	
								[4]	[5]	in C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	in alcool
10	37810	m.d.	2243	$\nu_{17} + \nu_{8a} + \nu_6$	—	—	—	—	—	—	
11	37964	m.d.	2397	$\nu_{17} + \nu_7$	+8	—	—	—	—	—	
12	38220	m.d.	2653	$\nu_{17} + \nu_7 + \nu_{11}$	+25	—	—	2457	2420	2460	
13	38383	m.d.	2816	$2 \times \nu_{17}$	+21	—	—	—	—	—	
14	38744	m.d.	3177	$2 \times \nu_{17} + \nu_{8a}$	+20	—	—	2912	2890	2890	
15	38867	m.d.	3300	$2 \times \nu_{17} + \nu_6$	-3	—	—	—	—	—	
16	39235	m.d.	3666	$2 \times \nu_{17} + \nu_{8a} + \nu_6$	+31	—	—	—	—	—	
17	39426	m.d.	3857	$2 \times \nu_{17} + \nu_7$	+3	—	—	—	—	—	
18	39816	m.d.	4247	$3 \times \nu_{17}$	-17	—	—	—	—	—	
19	39892	m.d.	4323	$2 \times \nu_{17} + \nu_7 + \nu_6$	+7	—	—	—	—	—	
20	40327	m.d.	4758	$3 \times \nu_{17} + \nu_6$	+12	—	—	—	—	—	
					-9	—	—	—	—	—	



$\beta$ -Methilnattalina  
Fluorescență în hexan la 77 K  
Concentrație M<sup>2</sup>  
Înghețat rapid

Fig 2.



$\beta$ -Methilnattalina  
Fosforescență în pentan la 77 K  
Concentrația M<sup>3</sup>  
Înghețat rapid

Fig 3

consideră că este caracteristică grupării  $\text{CH}_3$ . În general interpretările spectrelor în vapori corespund cu cele făcute în hexan la 77K. Excepție face banda de la  $1135 \text{ cm}^{-1}$  care este dată ca  $425 + 711 \text{ cm}^{-1}$  [6], cea de la  $1140 \text{ cm}^{-1}$  dată ca  $490 + 710 \text{ cm}^{-1}$  și cea de la  $1630 \text{ cm}^{-1}$  dată ca  $710 + 900 \text{ cm}^{-1}$  [7], pe când în prezenta lucrare am considerat aceste benzi ca fundamentale, prin comparație cu spectrul de fluorescență și deci indirect cu spectrele Raman și I R.

Spectrul de fluorescență a fost făcut de mai mulți autori [8] [5] [9]. Cel obținut în această lucrare în hexan la 77K se vede în figura 2, iar interpretarea sa este dată în tabelul 3. Fundamentalele s-au stabilit prin comparație cu spectrele Raman și I.R. [10] [11] [12].

Fosforescența este foarte slabă în hexan la 77K. Spectrul în pentan este dat în figura 3 iar interpretarea în tabelul 4

Tabel 3

Nr banda	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$	Intensitatea și aspectul benzilor	$\nu_{00} - \nu$ $\text{cm}^{-1}$	Interpretarea	$\nu_{\text{calc}} - \nu$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ $\text{cm}^{-1}$ în I.R. și Raman [10] [11] [12]	Simetria $C_s$	Modul probabil de vibrație al moleculei	Alți autori			
									[8] în $C_6H_{12}$ la 100 K	[5]		[9] în $C_{10}H_8$
										în $C_6H_{14}$	în $C_{10}H_8$	
0	31431	1 d	00	$\nu_0+$	—	—	—	—	31370	31445	31060	31060
1	31353	m d	78	$\nu_1$	—	—	—	—	—	—	—	—
2	31288	s d	143	$\nu_{19}$	—	133	$a''$	$\Phi(\text{CC})$	—	—	—	—
3	31153	f s î	278	$\nu_{11}$	—	239	$a''$	$\Upsilon(\text{CC})$	—	—	—	291
4	31028	s î	403	$\nu_{28}$	—	405	$a''$	$\Phi(\text{CC})$	—	—	—	410
5	30917	1 î	514	$\nu_9$	—	518	$a'$	$\alpha(\text{CCC})$	495	522	517	519
6	30798	m î	633	$\nu_{10}$	—	624	$a''$	$\Phi(\text{CC})$	—	—	—	—
7	30685	1 î	746	$\nu_{27}$	—	738	$a''$	$\Upsilon(\text{CH})$	715	771	768	772
8	30476	m î	955	$\nu_{37}$	—	957	$a''$	$\Upsilon(\text{CH})$	—	952	948	954
9	30379	m î	1052	$\nu_7$	—	1037	$a'$	$\nu(\text{CC})$	—	—	—	1022
10	30249	f s î	1182	$\nu_{20}$	—	1173	$a'$	$\beta(\text{CH})$	—	—	—	—
11	30148	s î	1283	$\nu_{33}$	—	1280	$a'$	$\nu(\text{CC})$	—	—	—	—
12	30048	1 î	1383	$\nu_4$	—	1383	$a'$	$\nu(\text{CC})$	1375	1380	1388	1390
13	29953	m î	1478	$\nu_5$	—	1468	$a'$	$\beta(\text{CH})$	—	—	—	—
14	29869	m î	1562	$\nu_3$	—	1577	$a'$	$\nu(\text{CC})$	—	—	—	1584
15	29784	s î	1647	$\nu_4 + \nu_{11}$	+14	1640	—	—	1780	1634	—	1637
16	29525	m î	1906	$\nu_4 + \nu_9$	-9	—	—	—	—	—	—	1906
17	29438	s î	1992	$\nu_4 + \nu_{10}$ $\nu_9 + \nu_5$	-24 0	—	—	—	—	—	—	—
18	29283	m î	2147	$\nu_4 + \nu_{37}$ $\nu_9 + \nu_4 + \nu_{11}$	-18 +28	—	—	—	2135	—	—	2154
19	29070	m î	2360	$\nu_4 + \nu_{37}$ $\nu_9 + \nu_9 + \nu_{11}$	-22 -6	—	—	—	—	—	—	2340
20	29000	m î	2430	$\nu_9 + \nu_{10} + \nu_{33}$	0	—	—	—	—	—	—	2428
21	28874	f s î	2556	$\nu_9 + \nu_4 + \nu_{10}$	-26	—	—	—	—	—	—	—
22	28760	f s î	2670	$\nu_9 + \nu_{10} + \nu_4 + \nu_{13}$	+3	—	—	—	—	—	—	—
23	28648	1 î	2782	$2 \times \nu_4$	-16	—	—	—	—	—	—	2774
24	28580	m î	2850	$2 \times \nu_4 + \nu_1$	-6	—	—	—	—	—	—	—
25	28482	m î	2948	$2 \times \nu_4 + \nu_{13}$	-39	2928	$a'$	$\beta(\text{CH})$	—	—	—	2957
26	28409	s î	3021	$2 \times \nu_4 + \nu_{11}$	+23	3058	$a'$	$\beta(\text{CH})$	—	—	—	3019
27	28121	m î	3309	$2 \times \nu_4 + \nu_9$	-29	—	—	—	—	—	—	—
28	28042	s î	3388	$2 \times \nu_4 + \nu_{10}$	+11	—	—	—	—	—	—	3287
29	27886	s î	3544	$2 \times \nu_4 + \nu_{10} + \nu_{13}$	-2	—	—	—	—	—	—	3535
30	27701	s î	3729	$2 \times \nu_4 + \nu_{37}$	-88	—	—	—	—	—	—	—
31	27624	s î	3806	$2 \times \nu_4 + \nu_7$	+12	—	—	—	—	—	—	—



Tabel 4

Nr banda	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$	Intensitatea și aspectul benzilor	$\nu_{00} - \nu$ $\text{cm}^{-1}$	Interpretare	$\nu_{\text{calc}} - \nu$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta \nu \text{ cm}^{-1}$ în IR și Raman [10] [11] [12]	Simetria $C_s$	Modul probabil de vibrație al moleculii	Alți autori
0	21234	m d	—	$\nu_{0F}$	—	—	—	—	—
1	20915	d	319	$\nu_{11}(\nu_{38})$	—	349	a''	$\gamma(\text{CX})$	—
2	20494	m d	740	$\nu_{27}$	—	738	a''	$\gamma(\text{CH})$	—
3	20390	m d	844	$\nu_{12}$	—	848	a''	$\gamma(\text{CH})$	—
4	20164	m d	1070	$\nu_{18}$	—	1070	a'	$\nu(\text{CC})$	—
5	20059	m d	1175	$\nu_{20}$	—	1173	a'	$\beta(\text{CH})$	—
6	19935	d	1299	$\nu_{33}$	—	1280	a'	$\nu(\text{CC})$	—
7	19845	m d	1389	$\nu_{32}$	—	1384	a'	$\beta(\text{CH})$	—
8	19503	d	1731	$\nu_{32} + \nu_{11}$	-25	1732	—	—	—
9	19300	s d	1934	$\nu_{27} + \nu_{20}$	-19	—	—	—	—
10	19086	s d	2148	$\nu_{27} + \nu_{32}$	-19	—	—	—	—
11	19788	s d	2446	$\nu_{32} + \nu_{19}'$	+13	—	—	—	—
12	18537	s d	2697	$\nu_{32} + \nu_{33}$	-8	—	—	—	—
13	18327	s d	2907	$\nu_{32} + \nu_{11} + \nu_{20}$	-14	2928	—	—	—

$\beta$ -metilnaftalina s-a studiat de către numeroși autori înglobată în cristallul de naftalină. S-au obținut astfel spectre de absorbție, fluorescență și fosforescență. Din cauza interacțiunii cu rețeaua cristalină a naftalinei aceste spectre sînt însă mult modificate față de cele ale moleculei libere [13]. Se presupune că datorită acestor interacțiuni apar două feluri de centre de tranziție și anume unul propriu moleculei, celălalt datorat combinațiilor tranziției electronice cu vibrația rețelei [14]. Toate acestea fac ca în aceste condiții o interpretare elec-crono-vibrațională a spectrului să fie incertă. Faptul că interacțiunea, în cazul tînd se folosește ca solvent hexanul, este mult mai redusă a făcut posibilă o interpretare vibrațională mai detaliată, în concordanță mai bună cu rezul-tatele obținute prin spectroscopia Raman și I.R., decît în cazul înglobării  $\beta$ -metilnaftalinei în cristallul de naftalină sau în alți solvenți.

(Intrat în redacție la 13 octombrie 1981)

## BIBLIOGRAFIE

- 1 I. Milea, Studia Univ. Babeș-Bolyai. Phys 27 (1), 3 (1982).
- 2 I. Milea, Teză de doctorat, Facultatea de fizică a Universității „Babeș-Bolyai” din Cluj-Napoca, 1980.
- 3 Shambhu N Singh, O P Sharma, R D Singh, Spectroscop Letters, 8 (1), 7-23 (1975)
- 4 D. Marjit, S. B. Banerjee, Indian J. Pure Appl. Phys. 11, 37-40 (1973).
- 5 O. P. Haritonova, Opt i Spectr. 21 (1), 51 (1966)
- 6 H Mc Connell, D S Mc Clure, J. Chem Phys. 21, 1296 (1953)
- 7 H. Mc Connell, D D Tunnichiff, J Chem. Phys. 23, 5, 927 (1955).
- 8 Dieter Gressbach, Z Naturforsch, 15a (4), 296 (1960)
- 9 A Pröpsti, H C Wolf, Z Naturforsch, 18a (7), 822 (1963).
- 10 Nicole Claverie, Chantal Garrigou-Lagrange, Ann Chim. (Paris), 10 (1-2), 5-25 (1963).
- 11 A V. Secikarev, N I Dvorovenko, Izv Vyssh Uchebv Zaved. Fiz., 9, 111 (1966).

- 12 Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und functionen*, Band I, 2 Teil, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen-Heidelberg, 1959.
13. Tetsuya Kawakubo, J of the Phys. Soc. Jap., **31**, 1446 (1971).
14. M. T Spak, E. F. Şeka, Opt. i Spectr, **9**, 57 (1960).

THE ABSORPTION FLUORESCENCE AND PHOSPHORESCENCE SPECTRA OF THE  $\alpha$  AND  
 $\beta$ -METHYLNAPHTALENES AT 77 K. II

(Summary)

The absorption and luminescence spectra of  $\beta$ -methylnaphthalene trapped in a matrix of hexane at 77 K is observed in the near ultraviolet and visible region. A vibrational analysis is proposed. A comparison is given with the results obtained by other authors.

## TRANSFERUL DE SARCINĂ INDUS PRIN CIOCNIRE LA IONII DE TIPUL $[C_6H_5X]^{\oplus}$

STELA CUNA, C. CUNA

În regiunile libere de câmp ale unui spectrometru de masă cu dublă localizare, pot avea loc procese unimoleculare (metastabile) și/sau procese induse prin ciocnire. Procesele induse prin ciocnire au loc atunci când în regiunile libere de câmp ale spectrometrului se introduce un gaz de ciocnire la presiuni de  $10^{-5}$  —  $10^{-4}$  torr. Între ionii formați în sursa de ioni a spectrometrului și moleculele neutre de gaz au loc ciocniri ce nu implică o împrăștiere apreciabilă a ionilor, dar în urma cărora ionii cîștigă energie internă suficientă pentru a suferi diferite tipuri de reacții. Aceste reacții furnizează informații prețioase despre proprietățile și structura ionilor organici complecși, despre mecanismul formării lor [1—3].

Un caz particular al proceselor induse prin ciocnire îl constituie transferul de sarcină, prin care ionii dublu încărcăți  $m^{2+}$  devin simpli încărcăți prin transferul unei sarcini moleculei de gaz neutru N [3—5]. Mecanismul reacțiilor de transfer de sarcină nu este însă întru totul elucidat. Experimental s-au constatat două lucruri.

1 Dacă presiunea gazului de ciocnire este scăzută ( $<10^{-5}$  torr), interacțiunea ionului dublu încărcat cu molecula neutră de gaz este slabă, de distanță lungă ( $>30\text{Å}$ ). Între molecula neutră și ionul dublu încărcat există forțe de tip van der Waals. Rezultatul interacțiunii este un pic îngust, destul de intens la energii mai mici decît  $2E$  ( $E$  este tensiunea pe sectorul electric, la care este înregistrat fasciculul principal de ioni). Se presupune că energia de repulsie coulombiană între sarcini este forța potențială care face ca transferul de sarcină să aibă loc. Dacă aceasta nu este suficientă, ca în cazul de față, diferența pînă la potențialul de ionizare al moleculei neutre este obținut pe seama energiei cinetice a ionului  $m^+$ , de aceea picul rezultat este la energii cinetice mai mici decît  $2E$ .

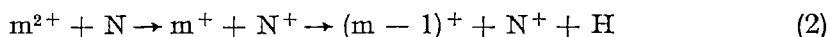
2 Dacă presiunea gazului de ciocnire este mare, interacțiunea ionului dublu încărcat cu molecula neutră este mai tare, de distanță scurtă ( $<2\text{Å}$ ). Rezultatul interacțiunii este un pic lat, slab ca intensitate și care apare la energii mai mari de  $2E$ . Și în acest caz acționează repulsia coulombiană între sarcinile ionului dublu încărcat. Dacă sarcinile se separă, această energie se eliberează ca energie cinetică (cazul reacției unimoleculare) sau se eliberează prin transfer de sarcină. Spre deosebire de reacțiile unimoleculare, unde efectul eliberării energiei potențiale sub formă de energie cinetică este lărgirea picului, la schimbul de sarcină nu există o simetrie de acest gen. După transferarea electronului de la N la ionul dublu încărcat, repulsia ce apare între  $m^+$  și  $N^+$  duce la creșterea vitezei ionului și astfel se obține un pic în spectrul de energie cinetică, la o valoare mai mare decît  $2E$ .

Dacă  $m$  și/sau  $N$  sînt specii poliatomice cu număr mare de nivele energetice și foarte apropiate unele de altele, rezultatul transferului de sarcină este un pic intens localizat la  $2E$  (sau foarte aproape). Este cazul moleculelor organice complexe

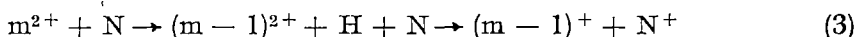
Au fost studiate reacțiile de transfer de sarcină la ioni de tipul  $[C_6H_5X]^{2+}$  unde  $X = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, Cl, Br, NO_2, NH_2, OH, OCH_3, COH, COCH_3$  precum și la xileni  $C_6H_4(CH_3)_2$  și piridină ( $C_5H_5N$ ). Aceste reacții au fost puse în evidență cu spectrometrul de masă cu dublă focalizare SMDF-1 construit la I.T.I.M. Cluj-Napoca. Descrierea spectrometrului, parametri de lucru precum și tehnicile experimentale au fost descrise deja [6-9].

Metoda experimentală pentru punerea în evidență a reacțiilor de transfer de sarcină a constat în prepararea ionilor dublu încărcăți în sursa de ioni în condiții standard (energia electronilor ionizanți 100 eV), asigurarea unei presiuni de  $5 \times 10^{-5}$  torr a gazului rezidual în tubul analizor și baleierea tensiunii sectorului electric în jurul valorii  $2E$ . Valorile nominale pentru tensiunea sectorului electric și tensiunea de accelerare au fost  $E = 300$  V și  $V = 2$  kV.

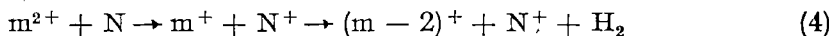
Pentru fiecare ion dublu încărcat studiat au fost puse în evidență, în jurul valorii  $2E$  a tensiunii pe sectorul electric, trei picuri A, B, C, rezultatul unor reacții de tipul



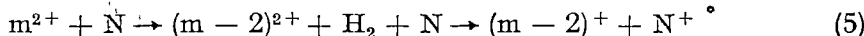
sau



precum și



sau



Picul A, localizat aproximativ la valoarea  $2E$  a tensiunii pe sectorul electric, se datorește reacției (1). În spectrele de energie cinetică înregistrate, ionii compuși studiați au dat astfel de picuri la  $2E$  (picul A, fig. 1(a) și (b)).

Pe lângă aceste picuri se observă de asemenea un al doilea și chiar al treilea pic grupate lângă  $2E$  (picurile B și C din fig. 1 (a) și (b)), rezultat al reacțiilor (2), (3) și (4), (5).

Procesele (2) și (3) pot fi deosebite dacă fiecare pic din spectrul de energie cinetică este analizat după mase.

Pentru a putea interpreta fiecare pic A, B și C din grupul de picuri rezultate prin transfer de sarcini, s-au corelat spectrele de energie cinetică cu spectrele de masă  $2E$  din literatură [10]. Un spectru de masă  $2E$  este spectrul rezultat din analiza după mase a picurilor A, B sau C. Un spectru  $2E$  va reproduce distribuția ionilor dublu încărcăți din regiunea sursei

Benzenu are în spectrul  $2E$  ca pic de bază ionul molecular  $78^{2+}$  ( $C_6H_6^{2+}$ ). O situație similară se întâlnește la fenol, unde ionul  $94^{2+}$  ( $C_6H_5OH^{2+}$ ), este de asemenea cel mai abundent în spectrul  $2E$ . Pentru toluen și piridină nu ionul molecular este cel mai intens în spectrul  $2E$ , ci ionii  $C_7H_8^{2+}$  și  $C_7H_3N^{2+}$  (decă  $90^{2+}$  și  $76^{2+}$ ).

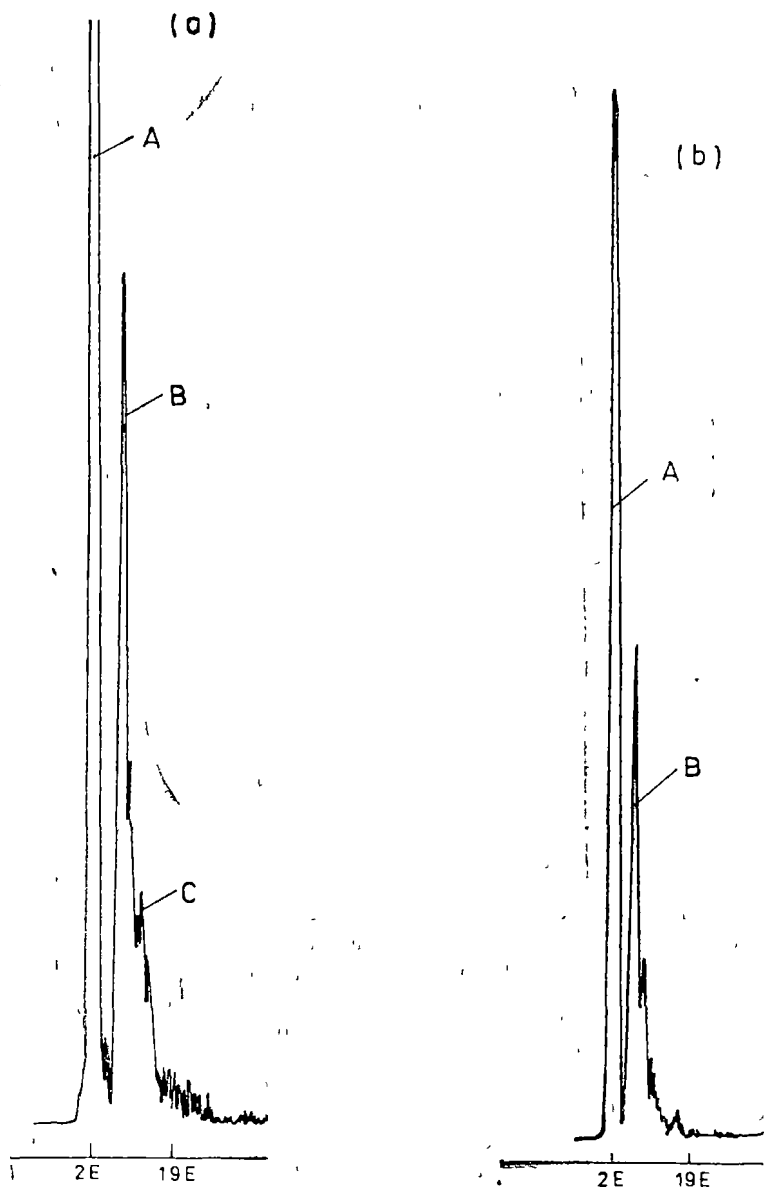


Fig 1. Picurile caracteristice transferului de sarcină pentru (a) benzen și (b) piridină, obținute cu spectrometrul de masă SMDF-1

Din compararea celor două tipuri de spectre se pot trage și generaliza următoarele concluzii relativ la compușii aromați:

Picul cel mai abundent în spectrul 2E se datorează de obicei pierderii din ionul molecular a câtorva atomi de hidrogen. Astfel ionul de bază la toluen este  $C_7H_6^+$ , la xileni  $C_8H_6^+$ .

Ca și în spectrele de masă normale, în spectrele 2E apar anumiți ioni comuni mai multor compuși și care sînt abundenți. Astfel, din generalizarea datelor obținute la benzen și toluen rezultă că ionii  $[C_nH_n]^{2+}$  ( $n > 2$ ) sînt cei mai abundenți ioni dublu încărcăți în grupul lor, pentru fragmente avînd de la 2 la 5 atomi de carbon. Dacă  $n$  crește,  $n = 6, 7$ , ei trec pe locul doi ca abundență și de la 8 atomi de carbon în sus (xileni, propilbenzeni etc) crește în importanță ionul  $[C_nH_6]^{2+}$ . Aceasta înseamnă că ionii  $[C_nH_n]^{2+}$  sînt importanți în spectrele compușilor cu greutate moleculară mică.

Importanța ionilor  $[C_nH_n]^{2+}$  și  $[C_nH_6]^{2+}$  pentru o parte din compușii studiați, corelată cu separarea sarcinilor în ionii dublu încărcăți [11; 12], sugerează ca structuri rezonabile pentru acești ioni structurile (a) și (b) din fig. 2

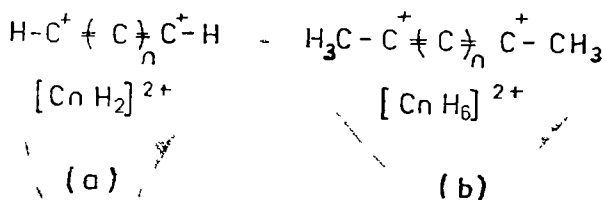


Fig 2 Structura ionilor  $[C_nH_n]^{2+}$  și  $[C_nH_6]^{2+}$ .

Analiza structurii ionilor dublu încărcăți arată că geometria cea mai stabilă a lor este net diferită de structura stării fundamentale a moleculei neutre precursore. Acest lucru se poate datora proceselor de rearanjament extensive care au loc în acești ioni.

Din încercările de studiu a ionilor dublu încărcăți prin tehnica MIKE (mass-analysed ion kinetic energy spectrometry) la spectrometrul de masă comercial MAT-311, a rezultat că acești ioni se pot fragmenta, cu eliminarea unor fragmente neutre. Cîteva din fragmentările de acest gen ale ionilor dublu încărcăți sînt prezentate în tabelul 1.

Tabel 1

Fragmentări ale ionilor  $[C_nH_nX]^{2+}$  în spectrometrul de masă MAT - 311

Compusul	Poziția picului în spectral MIKE	Tranziția	Compusul		
			$m_1$	$m_2$	$m_3$
Nitrobenzen $C_6H_5NO_2$	0 65E	$75^{2+} - -40^+ + 26$	$C_6H_3$	$C_4H$	$C_2H_2$
Fenol $C_6H_5OH$	0 70E	$94^{2+} - -66^{2+} + 28$	$C_6H_5OH$	$C_5H_6$	CO
Anilină $C_6H_5NH_2$	0 98E	$93^{2+} - -92^{2+} + 1$	$C_6H_7N$	$C_6H_6N$	H
	0 97E	$92^{2+} - -91^{2+} + 1$	$C_6H_6N$	$C_6H_5N$	H
	0 71E	$93^{2+} - -66^{2+} + 27$	$C_6H_7N$	$C_5H_6$	HCN
	0 70E	$92^{2+} - -65^{2+} + 27$	$C_6H_6N$	$C_5H_5$	HCN

Acești ioni, prin transfer de sarcină, dau ioni simplu încărcăți

Pe de altă parte, ionii simplu încărcăți rezultați din reacțiile de transfer de sarcină pot să se descompună, la rîndul lor, dînd naștere unor picuri metastabile corespunzătoare

Se poate presupune că, în urma proceselor care au loc în prezența gazului de ciocnire și a ionilor dublu încărcăți, rezultă ionii simpli încărcăți din următoarele trei surse:

- schimb de sarcină a ionilor dublu încărcăți formați în regiunea sursei;
- fragmentarea ionilor dublu încărcăți cu pierderea unui fragment neutru și apoi schimb de sarcină,
- descompunerile metastabile ale ionilor simpli încărcăți proveniți din sursele de sus.

De asemenea, ca o concluzie importantă se poate spune că între spectrele compușilor organici ale ionilor simpli și dublu încărcăți (spectre 2E) există diferențe mari, care pot fi utilizate pentru a obține informații suplimentare pentru diferențierea compușilor cu spectre de masă identice (izomeri).

(Intrat în redacție la 15 martie 1984)

#### BIBLIOGRAFIE

- 1 Stela Cuna, V Mercea, Sesiunea anuală de comunicări „Progrese în fizică”, 22–24 oct 1981, Timișoara
- 2 Stela Cuna, C Cuna, V Mercea, Conferința Națională de Fizică, 21–23 oct 1982, București
- 3 Stela Cuna, C Cuna, Sesiunea anuală de comunicări „Progrese în Fizică”, 29 sept — 1 oct 1983, Craiova
- 4 J H Beynon, R G Cooks, J. Phys. E Sci Instr, **7**, 10–18 (1974)
- 5 T Ast J H Beynon, R G Cooks, Org Mass Spectrom, **6**, 749–763 (1972)
- 6 Stela Cuna, C Cuna, Rev Roum Phys, **27**, 10, 921–925 (1982)
- 7 C Cuna, D Ioanoviciu, Int J Mass Spectrom Ion Proc, **54**, 333–336 (1983)
- 8 Stela Cuna, D Ioanoviciu, C Cuna, Rev Roum Phys, în curs de apariție.
- 9 Stela Cuna, C Cuna, Sesiunea de comunicări științifice și tehnice, secțiunea „Fizică și energie nucleară”, 16 noiembrie 1983, Cluj-Napoca
- 10 R G Cooks, T Ast, J H Beynon, Int J Mass Spectrom Ion Phys, **11**, 490–494 (1973)
- 11 Stela Cuna, C Cuna, St Cerc Fiz., **34**, 10, 982–985 (1982)
- 12 Stela Cuna, C Cuna, Sesiunea anuală de comunicări „Progrese în fizică”, 29 sept — 1 oct, 1983, Craiova

#### COLLISION-INDUCED CHARGE TRANSFER OF THE $[C_6H_5X]^{2+}$ IONS

(Summary)

Collision-induced charge transfer reactions can be observed when a collision gas at a pressure of the order  $10^{-5}$  torr is introduced into the field-free region in a double-focusing mass spectrometer. These reactions provide a source of information on ion structures.

## THE POTENTIAL DEPTH OF PRIMARY ALCOHOLS AND THEIR MIXTURES

CARMEN ȘTEȚIU

**Introduction.** It is well known that the sound velocity in liquids depends on their structure. There are a lot of relations describing this dependence on either the molecular volume, or the molecular interactions [1].

In this paper, we made ultrasonic studies in some primary alcohols and their mixtures, in order to prove a relation between sound velocity and the potential depth.

**Theory.** Using a thermodynamic treatment, the following relationship between the sound velocity  $v$  and the potential depth  $\Phi_0$  has been found [2]

$$\Phi_0 = \frac{1}{\gamma} \left( \frac{M}{v} v^2 - TR \right) \quad (1)$$

where  $\gamma$  is the ratio of the specific heats,  $M$  — the molecular weight,  $R$  the universal gas constant,  $T$  the temperature in K, and  $i, j$  are exponents of Lennard-Jones potential, written as function of volume,  $\Phi(V) = \frac{A}{V^i} - \frac{B}{V^j}$ .

As we had to prove this equation, it was necessary to know  $i, j$  exponents. For that we used the (12-6) potential in case of liquids assuming a spherical molecular symmetry, and a modified Lennard-Jones potential for associated liquids.

Then, for liquids with a spherical molecular symmetry, we have

$$\Phi(r) = 4\epsilon_0 \left[ \left( \frac{\sigma_0}{r} \right)^m - \left( \frac{\sigma_0}{r} \right)^n \right] \quad (m = 12, n = 6) \quad (2)$$

where  $\sigma_0$  is the collision diameter, and  $\epsilon_0$  the potential depth (at  $r_0 = 2^{1/6} \sigma_0$ ). In this case  $\Phi_0 = \epsilon_0$ , and  $i = \frac{m}{3}$ ,  $j = \frac{n}{3}$ .

For non-ideal liquids, the (12-6) potential can not be used. Increasing the repulsive exponent, it is possible to obtain [3] a modified Lennard-Jones potential, which describes better the molecular interaction, in these liquids. Of course, here  $\Phi_0 \neq \epsilon_0$ ,  $r_0 \neq 2^{1/6} \sigma_0$  and  $i, j$  as  $\epsilon_0$  can be taken from Table 1.

Table 1

$m$	$n$	$r_0/\sigma_0$	$\Phi_0/\epsilon_0$
12	6	1.122	1
14	6	1.112	1.211
16	6	1.103	1.388
18	6	1.096	1.540
20	6	1.090	1.671
22	6	1.084	1.787
24	6	1.080	1.890
26	6	1.076	1.982



Having  $\varepsilon_0$ , we tried to build up the (12 - 6) potential from Eq. (2), giving different values to  $\sigma_0/r$ .  $\sigma_0$  was taken from Van Dael's relationship [4], which expresses the dependence of the sound velocity on the molecular volume  $V_m$ . Van Dael's relationship may be rewritten as follows:

$$V_m = \frac{M}{N_A \rho} \left[ 1 - \frac{1 - \sqrt[3]{3 \left( 3 \frac{v^2 M}{RT} \right) + 1}}{3 \frac{v^2 M}{RT}} \right]^3 \quad (3)$$

where  $N_A$  is Avogadro's number, and  $\rho$  is the density.

So, if we know the sound velocity, the density and the ratio of the specific heats, we can find the potential depth as well as the collision diameter using Eqs. (1, 3). It is then possible to represent the function  $\Phi(r)$  using Eq. (2).

**Results and discussions. A. Pure liquids.** Using Eq. (1) the potential depth was calculated for primary alcohols (methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, heptanol, octanol, decanol and hexadecanol). Figure 1 shows the linear decrease of the potential depth with increasing temperature in all studied liquids.

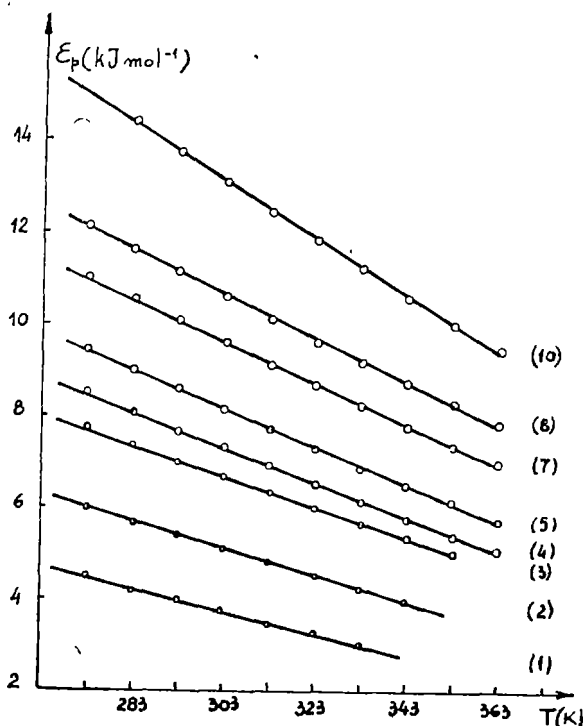


Fig. 1. Influence of temperature increase on the potential depth of methanol (1), ethanol (2), propanol (3), butanol (4), pentanol (5), heptanol (7), octanol (8) and decanol (10).

Figure 2 is a plot of the potential of interaction versus the distance, for several alcohols, at 40°C.

Figure 3 shows the function  $\Phi(r)$ , at different temperatures, for propanol. For the other alcohols, the shape of  $\Phi(r)$  is similar. In the case of methanol and ethanol, a (12-6) potential was used. For higher alcohols the repulsive exponent  $i$  had to be increased, because of the increase of the molecular chain length with several  $\text{CH}_2$  groups.

**B. Mixtures.** A number of two component mixtures were investigated, using methanol (1) as solvent, the second component being: ethanol (2), propanol (3), butanol (4), pentanol (5), heptanol (7), octanol (8), decanol (10) and hexadecanol. The number in brackets indicates the number of Carbon atoms in the molecular chain.

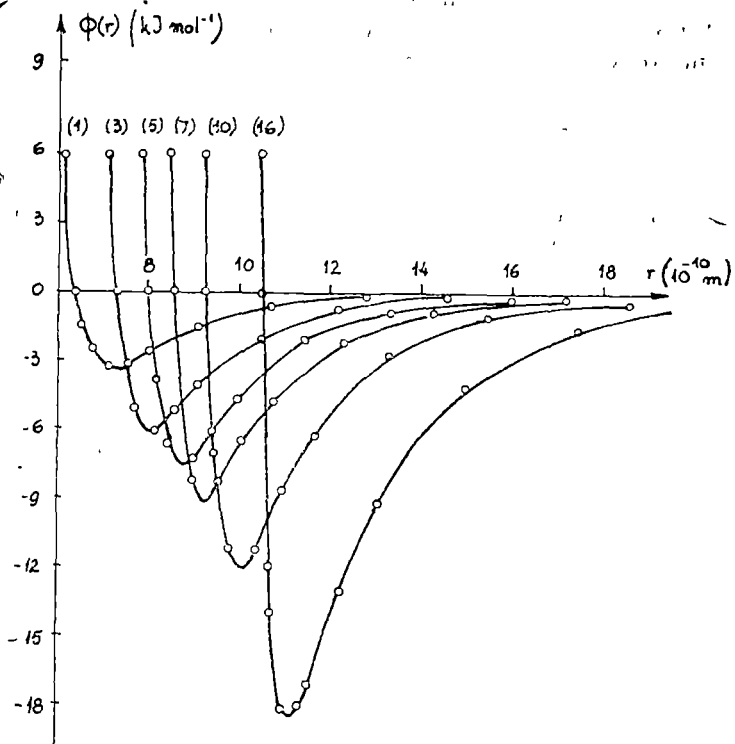


Fig 2 The plot of potential of interaction versus the distance at  $40^\circ\text{C}$  for methanol (1), propanol (3), pentanol (5), heptanol (7), decanol (10) and hexadecanol (16).

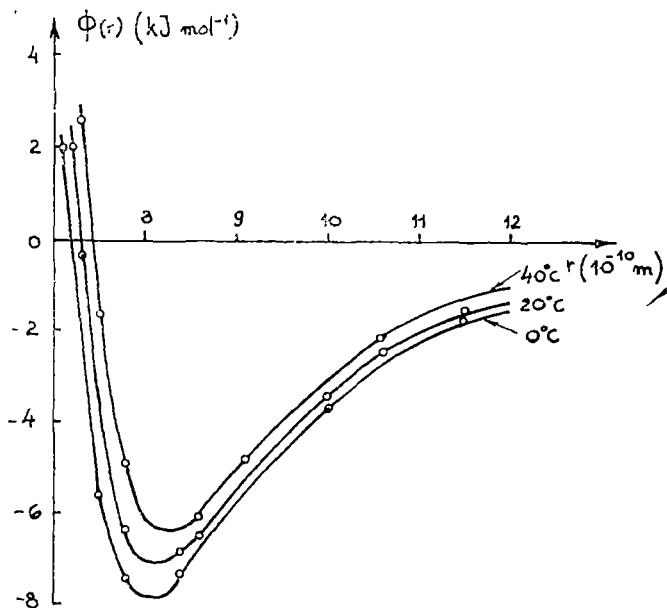


Fig. 3 Variation of the potential of interaction, for propanol, with temperature.

If A and B denote the two components of the mixture, three kinds of interactions can occur, having the following parameters  $(\sigma_{AA}, \varepsilon_{AA})$ ,  $(\sigma_{AB}, \varepsilon_{AB})$  and  $(\sigma_{BB}, \varepsilon_{BB})$ . An ideal mixture follows the Lorentz-Berthelot relationships:

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_{AA} \varepsilon_{BB})^{1/2} \quad (4)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_{AA} + \sigma_{BB}) \quad (5)$$

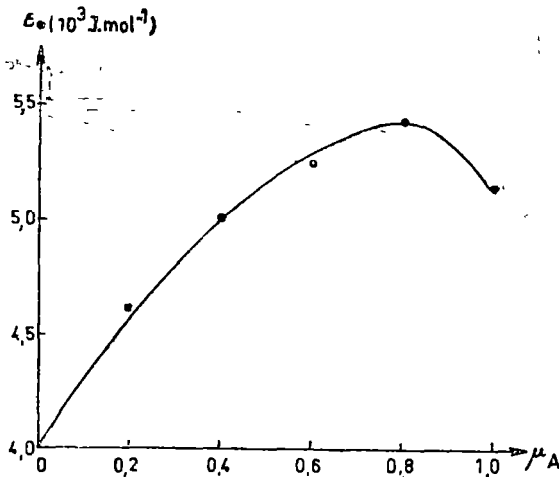


Fig. 4 Influence on the concentration of pentanol in methanol of the potential depth of the mixture

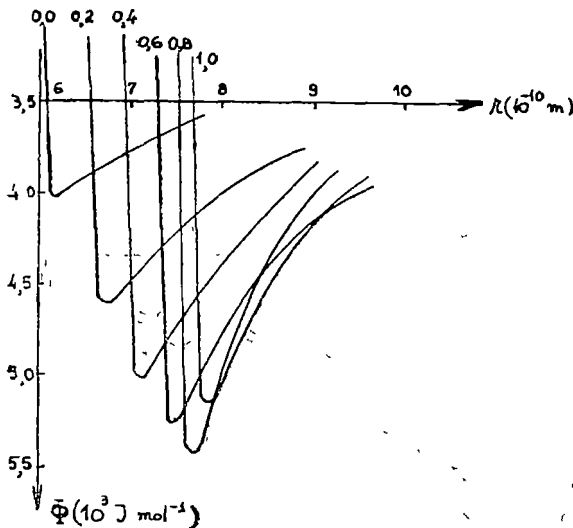


Fig. 5 Variation of the potential of interaction versus the distance, for several concentrations of pentanol in methanol, at 20°C

The values of  $\varepsilon_{AB}$  and  $\sigma_{AB}$  were calculated using Eqs. (1, 3) for all the mixtures considered. The results for the ethanol-methanol (2-1) mixtures were in good agreement with Eqs (4, 5) proving that the (2-1) mixture behaved as an ideal one. For all other mixtures Eqs (4, 5) did not hold, i.e. they showed a non ideal behaviour. As it can be seen from Fig. 4, for mixture (5-1)  $\varepsilon_{AB}$  was greater than  $\varepsilon_{AA}$  or  $\varepsilon_{BB}$  i.e. the AB interactions were greater than the AA or BB ones. In Fig. 5 the  $\Phi(r)$  function was plotted for the (5-1) mixture, for different concentrations, at 20°C.

The validity of this non ideal behaviour was proved by finding the excess volume  $V^E$  and the difference between the measured and ideal adiabatic compressibilities  $\Delta\beta = \beta_{\text{meas}} - \beta_{\text{id}}$ . As it can be seen from Fig. 6, both  $V^E$  and  $\Delta\beta$  are negative, proving that the mixtures studied were indeed non-ideal, and that the AB interactions were stronger than AA or BB.

The experimental data were explained theoretically by adopting the average potential theory [5] and the two-liquids model. Under these assumptions the intermolecular potential of a mixture takes the form:

$$\Phi(r) = \mu_A \Phi_A(r) + \mu_B \Phi_{AB}(r) \quad (6)$$

In this equation the expression for  $\Phi(r)$  is similar to Eq. (2), with

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{(\mu_A \varepsilon_A \sigma_A^6 + \mu_B \varepsilon_{AB} \sigma_{AB}^6)^2}{\mu_A \varepsilon_A \sigma_A^{12} + \mu_B \varepsilon_{AB} \sigma_{AB}^{12}} \quad (7)$$

$$\langle \sigma \rangle = \left( \frac{\mu_A \varepsilon_A \sigma_A^{12} + \mu_B \varepsilon_{AB} \sigma_{AB}^{12}}{\mu_A \varepsilon_A \sigma_A^6 + \mu_B \varepsilon_{AB} \sigma_{AB}^6} \right)^{1/6} \quad (8)$$

where  $\langle \varepsilon \rangle$  and  $\langle \sigma \rangle$  have for the mixtures the same significance as the Lenard-Jones parameters for pure liquids

The values of  $\langle \varepsilon \rangle$  and  $\langle \sigma \rangle$  calculated using Eqs (7, 8) were in good agreement with those obtained from Eqs (1, 3).

**Conclusions.** The results of the present work demonstrate that the general expression for the potential depth (1) has a rather wide range of applicability. It allows one to calculate the potential depth in pure liquids as well as in mixtures. At the same time it can be used as a tool to prove the validity of a particular theoretical model for a liquid mixture.

(Received November 23, 1983)

#### REFERENCES

- 1 Mihailov, I G, Soloviev, V D, Sîrnîkov, I P, *Osnovî Molekuljarnoi Akustiki*, Nauka, Moskva, 1964
- 2 SteŃiu, C, *Studia Univ Babeş-Bolyai, Physica*, **21**, 11 (1976)
- 3 Hamman, S D, Lambert, J A, *Austr J Chem*, **7**, 219 (1954), **8**, 21 (1955)
- 4 Van Dael, W, Van Itterbeck, A, *Physics of High Pressures and the Condensed Phase* Ed A Van Itterbeck, North Holland Publ Co Amsterdam, 1965
- 5 Mihailenko, S. A., Blagoi, I P, *Fizika Jrdkogo Sostojanja*, **2**, 3 (1974)

#### BARIERA DE POTENŢIAL ÎN ALCOOLII PRIMARI ŞI AMEŞTECURI DE ALCOOLII

(Rezumat)

Lucrarea îşi propune să obţină informaţii despre unele proprietăţi structurale ale lichidelor asociate, pe baza cunoaşterii unor proprietăţi macroscopice. Se evaluează potenţialul de interacţiune intermoleculară şi volumul molecular, atât în lichide pure cât şi în amestecurile acestora. Rezultatele obţinute pentru amestecuri sînt explicate teoretic folosind modelul bilichid şi teoria potenţialului mediu.

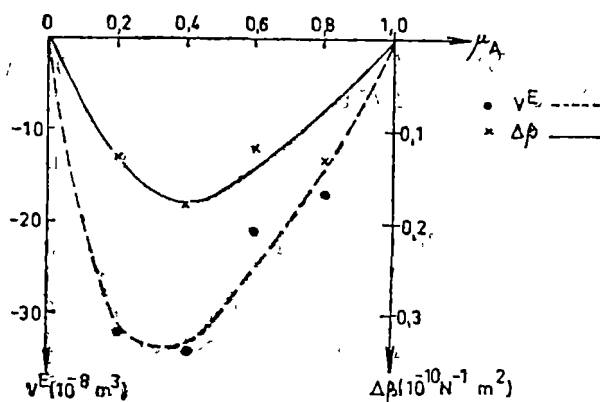


Fig. 6 The plot of the excess volume and of the difference between the measured and ideal compressibilities versus the concentration of pentanol in methanol, at 20°C

# INSTABILITATEA RAYLEIGH-TAYLOR A UNUI FLUID VÎSCO-ELASTIC CU CONDUCTIVITATE ELECTRICĂ FINITĂ. ECUAȚIA DE DISPERSIE

M. VASIU

**1. Introducere.** În lucrarea de față ne propunem să stabilim ecuația de dispersie în cazul instabilității magnetohidrodinamice de tip Rayleigh-Taylor pentru un fluid vîscos-elastic, ionizat, cu conductivitate electrică finită, în prezența unui câmp magnetic uniform  $\vec{B}$  care are o singură componentă dirijată după axa verticală Oz. Fluidul se găsește și sub acțiunea accelerației gravitaționale  $\vec{g}(0, 0, -g)$  dirijată după axa Oz. Fluidul vîscos-elastic verifică relația de tip Oldroyd [1]

$$\left(1 + \lambda \frac{d}{dt}\right) T_{ij} = 2\tilde{\mu} \left(1 + \lambda_0 \frac{d}{dt}\right) e_{ij}$$

unde  $T_{ij}$  este tensorul tensiunilor de forfecare,  $e_{ij}$  este tensorul vitezelor de deformare,  $\lambda$  este timpul de relaxare al tensiunilor,  $\lambda_0$  este timpul de retardare al deformărilor,  $\tilde{\mu}$  este coeficientul de viscozitate dinamică al fluidului. Densitatea  $\rho_0$  a fluidului în starea de echilibru se consideră că variază cu coordonata  $z$  ( $\rho_0 = f(z)$ )

Lucrarea de față se bazează pe metoda utilizată de R. Sharma, K. Sharma [2] pentru cazul unui fluid vîscos-elastic neionizat și pe lucrarea noastră [3] care studiază cazul unui fluid ionizat, în absența visco-elasticității, cu conductivitate electrică finită.

**2. Sistemul de ecuații magnetohidrodinamice pentru micile perturbații.** În fluidul considerat se consideră că apar mici perturbații care verifică următorul sistem de ecuații magnetohidrodinamice [2], [3]

$$\left(1 + \lambda \frac{d}{dt}\right) \rho_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \left(1 + \lambda \frac{d}{dt}\right) \left[ -\nabla(\delta p) + \vec{g}\delta\rho + \frac{1}{\mu_0} (\text{rot } \delta\vec{B} \times \vec{B}_0) \right] + \rho_0 \nu \left(1 + \lambda_0 \frac{d}{dt}\right) \Delta \vec{u}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\delta\rho) = -(\vec{u} \cdot \nabla) \rho_0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\delta\vec{B}) = \text{rot}(\vec{u} \times \vec{B}_0) + \nu_m \Delta(\delta\vec{B}), \quad (3)$$

$$\text{div } \vec{u} = 0, \quad (4)$$

$$\text{div } \delta\vec{B} = 0, \quad (5)$$

unde  $\vec{u}(u, v, w)$  este perturbația vectorului viteză,  $\delta\vec{B}(\delta B_x, \delta B_y, \delta B_z)$  este perturbația vectorului câmp magnetic,  $\delta p$  este perturbația presiunii,  $\delta\rho$  este

perturbația densității,  $\nu$  este coeficientul de viscozitate cinematică a fluidului,  $\nu_m$  este coeficientul de viscozitate magnetică a fluidului,  $\nabla$  este operatorul naba,  $\Delta$  este operatorul lui Laplace.

Perturbațiile  $\delta\varphi(x, y, z, t)$  se consideră de forma

$$\varphi\delta(x, y, z, t) = \varphi^*(z) \exp(ik_x x + ik_y y + \omega t) \quad (6)$$

unde  $\varphi^*(z)$  este amplitudinea perturbației,  $k_x, k_y$  sînt componentele vectorului număr de undă de-a lungul axei Ox, respectiv Oy,  $\omega$  este pulsația perturbației.

Înlocuind (6) în sistemul de ecuații magnetohidrodinamice (1)–(5), efectuînd calculele, se obține următorul sistem de ecuații diferențiale

$$\rho_0 \omega u^* = -ik_x p^* + \frac{B_0}{\mu_0} (DB_x^* - ik_x B_z^*) + \rho_0 \nu \frac{1 + \lambda_0 \omega}{1 + \lambda \omega} (D^2 - k^2) u^*, \quad (7)$$

$$\rho_0 \omega v^* = -ik_y p^* + \frac{B_0}{\mu_0} (DB_y^* - ik_y B_z^*) + \rho_0 \nu \frac{1 + \lambda_0 \omega}{1 + \lambda \omega} (D^2 - k^2) v^*, \quad (8)$$

$$\rho_0 \omega w^* = -Dp^* - g\rho^* + \rho_0 \nu \frac{1 + \lambda_0 \omega}{1 + \lambda \omega} (D^2 - k^2) w^*, \quad (9)$$

$$\omega \rho^* = -(D\rho_0) w^*, \quad (10)$$

$$\Omega_m \vec{B}^* = B_0 D \vec{u}^*, \quad (11)$$

$$ik_x u^* + ik_y v^* + Dw^* = 0, \quad (12)$$

$$ik_x B_z^* + ik_y B_y^* + DB_z^* = 0, \quad (13)$$

unde  $D = \frac{d}{dz}$ ,  $D^2 = \frac{d^2}{dz^2}$ ,  $k^2 = k_x^2 + k_y^2$ ,  $\Omega_m = \omega - \nu_m(D^2 - k^2)$ ,  $B_z = B_0 = \text{const.}$

**Ecuația de dispersie.** Înmulțind ecuația (7) cu mărimea  $-ik_x$ , ecuația (8) cu mărimea  $-ik_y$ , ținînd seama de ecuațiile (10) și (11), adunînd membru cu membru egalitățile obținute, obținem

$$\begin{aligned} & -k^2[\omega - \nu_m(D^2 - k^2)]p^* = \omega\rho_0[\omega - \nu_m(D^2 - k^2)]Dw^* - \\ & -\rho_0 \nu \frac{1 + \lambda_0 \omega}{1 + \lambda \omega} [\omega - \nu_m(D^2 - k^2)](D^2 - k^2)Dw^* - \frac{B_0^2}{\mu_0} (D^2 - k^2)Dw^*. \end{aligned} \quad (14)$$

Să aplicăm operatorul  $D$  în egalitatea (14). Rezultă

$$\begin{aligned} & -k^2[\omega - \nu_m(D^2 - k^2)]Dp^* = D\{\omega\rho_0[\omega - \nu_m(D^2 - k^2)]Dw^*\} - \\ & -D\left\{\rho_0 \nu \frac{1 + \lambda_0 \omega}{1 + \lambda \omega} [\omega - \nu_m(D^2 - k^2)](D^2 - k^2)Dw^*\right\} - \frac{B_0^2}{\mu_0} (D^2 - k^2)D^2w^*. \end{aligned} \quad (15)$$

Să înmulțim ecuația (9) cu operatorul  $k^2[\omega - \nu_m(D^2 - k^2)]$ . Obținem

$$\begin{aligned} & -k^2[\omega - \nu_m(D^2 - k^2)]Dp^* = \omega k^2[\omega - \nu_m(D^2 - k^2)](\rho_0 w^*) - \\ & - \frac{g(D\rho_0)k^2}{\omega} [\omega - \nu_m(D^2 - k^2)]w^* - \nu k^2 \frac{1 + \lambda_0 \omega}{1 + \lambda \omega} [\omega - \\ & - \nu_m(D^2 - k^2)][\rho_0(D^2 - k^2)w^*]. \end{aligned} \quad (16)$$

Să eliminăm termenul  $k^2[\omega - \nu_m(D^2 - k^2)]Dp^*$  între egalitățile (15) și (16). Obținem ecuația

$$\begin{aligned} \omega(1 + \lambda\omega)[D(\rho_0 Dw^*) - k^2\rho_0 w^*] - (1 + \lambda_0\omega)D[\rho_0(D^2 - k^2)v(Dw^*)] - \\ - \frac{B_0^2}{\mu_0\omega}(1 + \lambda\omega)(D^2 - k^2)D^2 w^* + \frac{g(D\rho_0)k^2}{\omega}(1 + \lambda\omega)w^* + \\ + \nu\rho_0 k^2(1 + \lambda_0\omega)(D^2 - k^2)w^* - \nu_m(1 + \lambda\omega)D[\rho_0(D^2 - k^2)Dw^*] + \\ + \frac{\nu\nu_m}{\omega}(1 + \lambda_0\omega)(D^2 - k^2)^2 D(\rho_0 Dw^*) + \nu_m k^2(1 + \lambda\omega)(D^2 - \\ - k^2)(\rho_0 w^*) - \frac{g(D\rho_0)\nu_m k^2}{\omega^2}(D^2 - k^2)w^* - \frac{k^2\nu_m\nu}{\omega}(1 + \lambda_0\omega)(D^2 - \\ - k^2)[\rho_0(D^2 - k^2)w^*] = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Aceasta este ecuația de dispersie căutată, care generalizează ecuațiile de dispersie obținute în lucrările [2] și [3].

În cazul în care se admite  $\rho_0 = \text{const}$ , ecuația (17) capătă forma

$$\begin{aligned} \omega(1 + \lambda\omega)\rho_0(D^2 - k^2)w^* - \nu\rho_0(1 + \lambda_0\omega)(D^2 - k^2)^2 w^* - \\ - \frac{B_0^2}{\mu_0\omega}(1 + \lambda\omega)(D^2 - k^2)D^2 w^* + \rho_0\nu_m(1 + \lambda\omega)(D^2 - k^2)^2 w^* - \\ - \frac{\nu\nu_m\rho_0}{\omega}(1 + \lambda_0\omega)(D^2 - k^2)^3 w^* = 0. \end{aligned} \quad (18)$$

**Cazuri particulare.** 1. Cazul unui fluid visco-elastic, neionizat, astfel că un câmp magnetic aplicat nu are nici un efect asupra fluidului (aceasta revine la a considera că  $B_0 = 0$ ,  $\nu_m = 0$ ). În acest caz ecuația (18) se reduce la ecuația obținută în lucrarea [2]; 2. Cazul unui fluid ionizat, în absența visco-elasticității, cu conductivitate electrică finită ( $\lambda = 0$ ,  $\lambda_0 = 0$ ,  $\nu_m \neq 0$ ,  $\nu = \tilde{\mu} = 0$ ), și cu o singură componentă a câmpului magnetic aplicat ( $B_x = 0$ ,  $B_y = 0$ ,  $B_z = B_0$ ). În acest caz ecuația de dispersie (18) se reduce la ecuația stabilită în lucrarea [3].

(Întră în redacție la 17 martie 1984)

#### BIBLIOGRAFIE

1. J. Oldroyd, Proc. Roy. Soc., A **245**, 278 (1958)
2. R. Sharma, K. Sharma, Acta Phys. Acad. Scient. Hungar., **45** (3), 153 (1978).
3. M. VasIU, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Phys., **26** (2), 67 (1981)

#### L'INSTABILITÉ MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE DE TYPE RAYLEIGH-TAYLOR D'UN FLUIDE VISQUEUX-ÉLASTIQUE AVEC UNE CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE FINIE. L'ÉQUATION DE DISPERSION

(Résumé)

Dans le présent article, nous voulons déduire l'équation de dispersion pour le cas de l'instabilité magnétohydrodynamique de type Rayleigh-Taylor d'un fluide visqueux - élastique, ionisé, avec une conductivité électrique finie. Le fluide se trouve sous l'action d'un champ magnétique uniforme  $B(0, 0, B_0)$  et sous l'action de l'accélération gravitationnelle  $g(0, 0, -g)$ .

L'équation de dispersion obtenue généralise les équations de dispersion établies dans les travaux cités

## THERMAL PROPERTIES OF SOME CHOLESTEROL DERIVATIVES

S. SELINGER

**1 Introduction.** Thermal studies on liquid crystalline compounds provide information about characteristics of the mesophases. Interest concerning thermal transitions, mesophase stability and other physical properties of cholesterol derivatives [1]. The dielectric properties of these compounds have also been studied [2].

Scanning calorimetry has proven particularly well suited for monitoring thermal properties but hot-stage studies using a polarizing microscope would also be profitable.

In this paper we present thermograms of the cholesteryl ethyl carbonat  $C_{32}H_{54}O_4$ , cholesteryl ethoxy-ethyl carbonat  $C_{30}H_{50}O_3$ , cholesteryl palmitat  $C_{43}H_{76}O_3$  [3].

The cholesterol derivatives were synthesized at the Chemicals and Pharmaceuticals Research Institute — I C C F., Fihala Cluj-Napoca.

**2 Experimental methods.** Measurements were made with a PERKIN-ELMER DSC — 2 calorimeter, in a highly-purified nitrogen atmosphere. The thermal calibration of the instrument was made with bidistilled water and with an indium standard. The weight of the samples was altered in the range 5–9 mg, with  $\pm 10^{-3}$  mg accuracy. The heating and cooling rates were  $10^{\circ}/\text{min}$

and the sensitivity of the instrument was 5–10 mcal/sec. The temperatures of the phase transition could be reproduced with an accuracy of  $\pm 0.4^{\circ}$ . The calorimetric calibration was made with a known quantity of indium standard.

**3 Results and discussion.**

The thermograms of cholesterol derivatives are shown in figures 1, 2 and 3 respectively.

The lower parts of the diagrams show the phase transition upon heating, and the upper parts of the diagram the phase transition upon cooling.

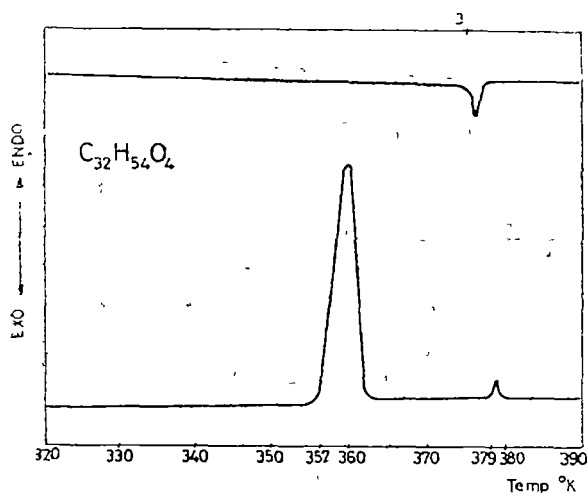


Fig. 1. Thermogram of cholesteryl ethyl carbonat.



First from these compounds show enantiotropic, other two compounds show monotropic liquid crystalline phases.

On the basis of the thermograms the following phase schemes are characteristic for the changes in the state of the materials. (Figure 4)

Letter "C" means the crystalline state of matter, symbol "Ch" represents the cholesteric mesophase, symbol "I" the isotropic liquid

Thermograms of the three compounds were constructed from several runs and different samples.

The peak areas are proportional to the heat capacities of the phase transitions.

Cholesteryl ethyl carbonate (Figure 4a) shows a simple enantiotropic cholesteric mesophase transition. The mesophase exist in a 22° temperature interval

Cholesteryl ethoxy-ethyl carbonate (Figure 4b.) have an monotropic cholesteric state. This mesomorphic state is stable in a 2.5° temperature range.

Cholesteryl palmitate (Figure 4c.) are an monotropic transition chain similar to the case of compound mentioned above. The cholesteric mesophase is stable in a 30° interval.

It is sometimes observed that phase transition temperatures of a liquid crystalline material are slightly different from laboratory to laboratory [4].

Generally this is supposed as being due to the different purities of the materials used. Knowledge of polymorphism is of basic importance for thermo-

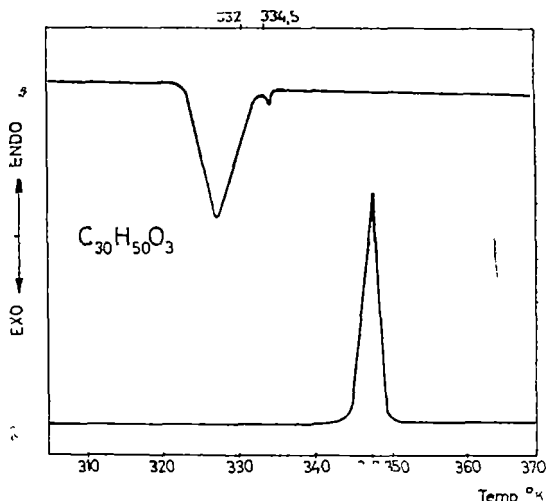


Fig. 2 Thermogram of cholesteryl ethoxy-ethyl carbonate

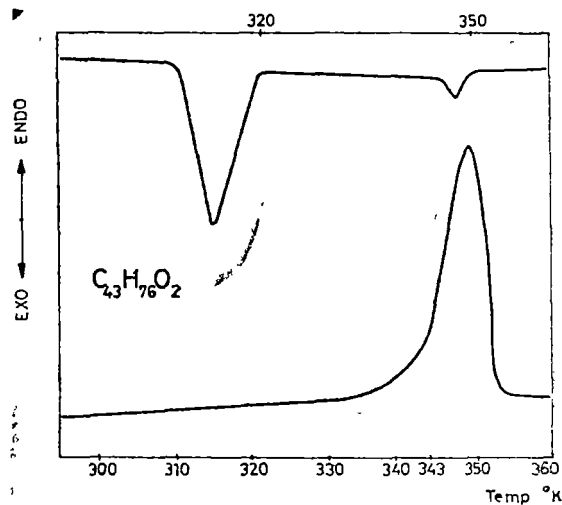


Fig. 3. Thermogram of cholesteryl palmitat

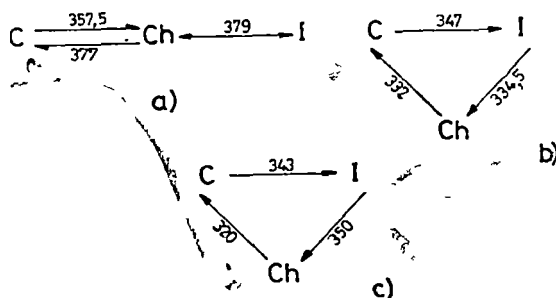


Fig. 4 Phase transition schemes of the compounds

dynamic and microscopic studies of liquid crystalline compounds. Impurities shift (depress) the cholesteric — isotropic phase transition temperature. Due to small amounts of impurity no metastable solid modification a liquid crystalline phase is generated and that an enantiotropic pair becomes monotropic [5].

(Received March 29, 1982)

#### REFERENCES

- 1 G H Brown, *Advances in Liquid Crystals*, vol. II, Academic Press, New York, 1976
- 2 S Selinger, F Puskás, R. Schwartz, A. Juhász, *Studia Univ Babeş-Bolyai, Physica*, 26 (2), 72 (1981).
- 3 D Demus, H. Demus, H Z aschke, *Flussige Kristalle in Tabellen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974.
- 4 J. Szabon, L Bata, K. Pintér, KFKI-74-82, Budapest, 1974.
- 5 J Szabon, L Bata, K. Pintér, KFKI-78-22, Budapest, 1978.

#### PROPRIETĂȚILE TERMICE ALE UNOR ESTERI COLESTERICI

(Rezumat)

În lucrare sînt prezentate proprietățile termice ale tranzițiilor de fază în colesteril etil carbonat, colesteril etoxyetil carbonat și colesteril palmitat, metoda folosită fiind cea a calorimetrului diferențial

Locurile transformărilor de fază pe termograme sînt indicate prin „vîrfuri” pronunțate. Se observă că temperaturile transformărilor de fază prin încălzire diferă de cele prin răcire

Pe lângă termograme sînt date și schemele tranzițiilor de fază.

RECENZII

A. N. Matveev, **Moleculiarnaia fizica** (Fizica moleculară), Moskva, Vissiaia Scola, 1981

Scrisă pe 397 pagini, cartea este structurată în șase capitole mari: 1. Metoda statistică, 2. Metoda termodinamică, 3. Gazul electronic și fononic, 4. Gazele cu interacțiuni intermoleculare și lichidele, 5. Corpurile solide, 6. Fenomene de transport. Este una din cele mai moderne cărți de fizică moleculară apărute pe plan mondial. Se distinge printr-o selectare și sistematizare riguroasă a materialului, prin nivel științific și metodic ridicat, prin tratare matematică riguroasă și în același timp accesibilă studenților din primul an de studiu. Ținuta grafică, frumusețea și cursivitatea demonstrațiilor și limbajul științific ales conferă cărții calități deosebite.

După modul în care abordează mișcarea moleculară cartea s-ar putea intitula „Metode de studiu a sistemelor de mai multe particule și aplicații”. Fără a se neglija metoda termodinamică, autorul pune accentul pe metoda statistică, aplicabilă atât sistemelor clasice de mai multe particule cât și sistemelor cuantice. Combinând metodele inductive cu cele deductive autorul trece pe neobservate la sistemele cuantice și stabilește legile de distribuție Fermi-Dirac și Bose-Einstein, care apoi le aplică la studiul gazului fermionic electronic și a gazului bosonic fonic. Acest mod de abordare reflectă concepția autorului, conform căreia în ultima vreme în abordarea fizicii moleculare centrul de greutate s-a deplasat continuu spre studiul legăturilor statistice și metodelor termodinamice, exemplificate pe sisteme moleculare, electronice și fonice. Aceste tendințe își găsesc tot mai mult locul în programele cursurilor universitare.

Autorul acestei cărți consideră că studenții care audiază un curs de fizică generală nu trebuie să rămână cu impresia că pentru aprofundare se va reveni asupra temei la alte cursuri, de nivel superior. Studentul trebuie să-și facă o imagine corectă și pe cât posibil completă despre fenomenele studiate la orice curs de fizică generală. În acest scop în carte sînt incluse și teme care ies din cadrul cursurilor tradiționale de fizică moleculară, care însă sînt absolut necesare pentru o înțelegere corectă a fenomenelor. Acest mod de abordare are ca efect nu numai o înțelegere mai profundă a mișcării în sistemele de mai multe particule ci descongesează, în același timp, cursurile ulterioare, pentru a putea cuprinde nenumăratele probleme ale fizicii actuale care sînt abordate, de regulă, cu prea multă timiditate. Așa se explică faptul că autorul face în mod constant referiri la sistemele cuantice de mai multe particule, introducînd aproape toate noțiunile cu care operează mecanica cuantică.

În ultimele două capitole sînt studiate proprietățile sistemelor lichide și solide reale, între moleculele cărora se manifestă forțe de interacțiune și transformările de stare ale substanței. Ultimul capitol cuprinde teoria fenomenelor de transport în fazele gazoasă, lichidă și solidă și elemente de termodinamica proceselor ireversibile.

Cele 62 probleme rezolvate ca exemple și 85 probleme propuse pentru rezolvare la sfîrșitul fiecărui capitol, cu răspunsuri, întregesc conținutul cărții.

GH CRISTEA

I BARBUR



În cel de al XXIX-lea an (1984) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* apare în specialitățile :

matematică

fizică

chimie

geologie-geografie

biologie

filozofie

științe economice

științe juridice

istorie

filologie

На XXIX году издания (1984) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai*, выходит по следующим специальностям :

математика

физика

химия

геология-география

биология

философия

экономические науки

юридические науки

история

филология

Dans sa XXIX-e année (1984) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* paraît dans les spécialités :

mathématiques

physique

chimie

géologie-géographie

biologie

philosophie

sciences économiques

sciences juridiques

histoire

philologie