

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

PHYSICA

1

1981

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR ȘEF: Prof. I. VLAD

REDACTORI ȘERII 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, prof. AL. NICULA, prof. I. POP, prof. E. TĂTARU (redactor responsabil), asist. O. COZAR (secretar de redacție)

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

PHYSICA

1

R e d a c t i o n : 3400 CLUJ-NAPOCA, str M. Kogălniceanu, 1 • Telefon 1 34 50

S U M A R — C O N T E N T S — S O M M A I R E

Şase decenii de realizări în domeniul fizicii la Cluj-Napoca ● Six décennies de réalisations dans le domaine de la physique à Cluj-Napoca (V. MERCEA)	3
C. BĂLEANU, Effect of ion dynamics on the parametric instabilities of an unmagnetized plasma (II) ● Efectul dinamicii ionilor asupra instabilităților parametrice ale unei plasme nemagnetizate (II)	5
S. SIMON, V. SIMON, AL. NICULA, Effect on the soda-borate glasses structure of nickel, copper, cobalt and titanium oxides and of melting temperature ● Efectul oxizilor de nichel, cupru, cobalt și titan și a temperaturii de preparare a probelor asupra structurii sticlelor borosodice	11
M. VASIU, Asupra ecuației de disperzie a unui model de plasmă compusă (III) ● Sur l'équation de dispersion d'un modèle de plasma composé (III)	15
R. I. CÂMPEANU, P. BECKER, The positronium formation in hydrogen ● Formarea pozitroniuului în hidrogen	22
O COZAR, V. ZNAMIROVSCHI, Competition between the association tendency of the metallic complexes and the structural degree of the solution ● Competiția dintre tendința de asociere a complecșilor metalici și gradul de structuralizare al soluției	28
GH CRISTEA, V. CHIOREANU, I. BARBUR, Comportarea la temperaturi joase a constantei dielectrice și a unghiului de pierdere a unor materiale dielectrice electroizolatoare ● Low temperature behaviour of dielectric permittivity and lossess of some electro-insulating materials	32
S SELINGER, F. PUSKÁS, R. SCHWARTZ, A. JUHÁSZ, Temperature and composition dependence of the light transmission of cholesteryl chloride-cholesteryl caprate	

mixture ● Dependența transmisiiei lumini de temperatură într-o mixtură de clorură de colesterol-colesterol caproat	38
C. COSMA, I. MASTAN, V. ZNAMIROVSCHI, N. GOOPENȚA, Radioactivitatea gama a apelor termale din Valea Cernei ● The gamma radioactivity of the geothermal waters from Cerna Valley	42
V. ZNAMIROVSCHI, M. SĂLĂGEAN, A. MOTIU, C. NEGUCIOIU, Determinarea concentrației pământurilor rare în dăvidit prin metoda activării cu neutroni ● Determination of rare earths concentration in davydite by neutron activation method	47
C. COSMA, O. COZAR, V. ZNAMIROVSCHI, I. POP, Analiza puritatei unor aliaje cu titan prin activare cu neutroni ● Purity analysis of some titanium alloys by neutron activation	51
L. COCIU, I. CIOGOŁAŞ, AL. NICULA, Rezonanța paramagnetică electronică a centrilor de argint în sticle de tipul $B_2O_3-Li_2O-SiO_2$ și $B_2O_3-Li_2O-Al_2O_3$ iradiate gamma ● EPR of silver centers in gamma irradiated $B_2O_3-Li_2O-SiO_2$ and $B_2O_3-Li_2O-Al_2O_3$ glass systems	57
M. PETEANU, AL. NICULA, EPR investigation of Mn^{2+} ions in $xMnO \cdot (1-x)Na_2B_4O_7$ glasses ● Investigarea prin RPE a ionilor Mn^{2+} în sticlele $xMnO \cdot (1-x)Na_2B_4O_7$.	63
I. ILEO, A. BÓDI, Effets des neutrons rapides sur quelques ferrites microondes du type Ni-Zn. Mise en évidence du déplacement atomique par la technique de résonance ferromagnétique ● Efectul neutronilor rapizi asupra unor ferite de tip Ni-Zn utilizate în microonde. Evidențierea deplasării atomilor prin tehnica rezonanței feromagnetic	70
I. MILEA, Efectul solventului asupra spectrului electronic al naftalinelor monosubstituite (II) ● Solvent effect at electronic spectra of monosubstituted naphthalenes (II)	77
R e c e n z i i — Books — Livres parus	
Al. Nicula, Rezonanța magnetică (I. POP)	80

ŞASE DECENII DE REALIZĂRI ÎN DOMENIUL FIZICII LA CLUJ-NAPOCA

Începuturile fizicii la Cluj sunt legate de Universitate. În cadrul Facultății de științe, încă începînd din 1920 au funcționat două catedre de fizică, ca unități didactice și totodată ca unități de cercetare sub forma a două institute: cel de Electricitate-căldură-fizică teoretică și cel de Mecanică-optică-fizică moleculară. Încă de la începuturile ei, deși restrînsă ca număr, fizica clujeană s-a distins prin personalități de seamă, creatori în domeniul științei.

Astfel, prof. A. Maior (membru al Academiei de științe) a fost, pe plan mondial, primul care a dat soluții teoretice și practice privind telefonia multiplă pe un singur circuit, el a fost un remarcabil teoretician, distingîndu-se prin lucrări privind gravitația, mecanica cuantică etc Prof. G Athanasiu, membru al Academiei R. S. România, s-a remarcat, în perioada cât a lucrat la Cluj prin cercetări în domeniul radioactivității mediului ambiant. Prof V. Marian, profesor emerit, s-a distins prin lucrări de magnetism și prin contribuții la istoria fizicii, editînd pentru prima dată în limba română operele fundamentale ale lui Newton, Pascal, Galileu, cât și o serie de lucrări privind începuturile fizicii în țara noastră Prof A. Ionescu, distins prin lucrări de spectroscopie moleculară, s-a remarcat ulterior prin lucrări de electronică și mai ales prin cracarea în arc electric a gazului metan care a dus, în anii 1949–53 la crearea unui procedeu industrial de producere a acetilenei este una din primele cercetări de fizică care s-a finalizat în producția industrială chimică din țara noastră.

Adevărată dezvoltare a fizicii începe după ce regimul democrat-popular, instaurat în țara noastră în 1945, sub conducerea Partidului Comunist Român trece la reorganizarea sistematică a învățămîntului superior și a cercetării în fizică.

Din 1949, treptat, fizica clujeană cunoaște o dezvoltare rapidă. Dacă în perioada interbelică numărul fizicienilor era redus, cu puține laboratoare și o dotare modestă, situația evoluează rapid începînd cu anii 50.

În Universitate învățămîntul fizicii cunoaște o creștere fără precedent. Se introduc — în facultatea nou organizată de matematică-fizică — domenii de actualitate ca fizica atomică și nucleară, fizica teoretică, electronică fizică, ultraacustica, iar începînd din anii 60 se dezvoltă fizica solidului, a semiconducitorilor, a temperaturilor joase, fizica moleculei. Între timp se înfințează Facultatea de fizică, care, pe lîngă cadrele didactice, a căror număr crescuse de peste șase ori, organizează și un laborator propriu de cercetare în care, din 1962, încep și se dezvoltă cercetări de rezonanță magnetică nucleară, rezonanță electronică paramagnetică, magnetism, analize de activare prin neutroni, creșteri de cristale și studiu de semiconductori, construcția de aparatură științifică de laborator.

În paralel cu dezvoltarea fizicii în cadrul Universității se creează în 1950 secția de fizică a Academiei, trecută apoi la Institutul de fizică atomică sub formă de filială și dezvoltată treptat astfel încît în 1970 devine Institutul

de izotopi stabili și în 1977 Institutul de tehnologie izotopică și moleculară (ITIM).

Activitatea acestei instituții de cercetare se axează pe probleme de fizică nucleară cum ar fi separarea izotopilor stabili. În 1962 se reușește punerea la punct a unei tehnologii de separare a apei grele, apoi săt sepați izotopii elementelor ușoare: carbon, oxigen, bor, azot, neon, argon etc. care situează țara noastră printre puținele țări producătoare de izotopi stabili și de substanțe marcate cu acești izotopi. Legat de aceste cercetări se dezvoltă spectrometria de masă, gaz-cromatografia, cercetări de noi surse de energie (hidrogen), cercetări de biofizică moleculară, aplicații ale izotopilor în industrie, hidrologie și prospecțiuni petrolifere. Colectivul institutului dezvoltă construcția de aparatură de laborator și reușește în 1974 să realizeze primul aparat de construcție românească lansat cu un satelit artificial în cadrul programului Intercosmos. Se continuă și se dezvoltă cercetări de fizică spațială, iar recent s-a abordat domeniul separărilor izotopice prin excitarea selectivă cu radiații laser a atomilor și moleculelor.

În celelalte instituții de învățămînt superior din Cluj-Napoca fizica joacă un rol din ce în ce mai important. La Institutul politehnic, fizicienii se grupează într-o secție didactică și de cercetare care acoperă nevoile de pregătire în domeniul fizicii a viitorilor ingineri de diferite specialități și efectuează cercetări în domeniul fizicii solidului, a semiconducătorilor, a opticii cuantice și diferitelor aplicații practice ale fizicii. La Institutul de medicină și farmacie fizica se dezvoltă ca disciplină de învățămînt și ca disciplină de frontieră în unitatea de medicină nucleară. De asemenea se semnalează o activitate crescîndă în domeniul fizicii și în Institutul agronomic, în Institutul de igienă etc., preocupările avînd un caracter fie didactic fie aplicativ.

Învățămîntul preuniversitar din domeniul fizicii cunoaște și el o rapidă dezvoltare. În prezent funcționează în Cluj-Napoca două licee cu profil de matematică-fizică, pregătind cadre medii pentru industrie și fiind totodată rezerva de tinere talente pentru învățămîntul superior de fizică.

Se remarcă o puternică legătură cu cadrele din învățămîntul mediu de fizică, a căror pregătire și perfecționare este organizată în cadrul Facultății de fizică, de asemenea, mai ales în ultima vreme, legăturile fizicienilor cu industria atîță cea clujeană cît și din restul țării devin tot mai ample și mai eficiente.

Privită în ansamblu, dezvoltarea fizicii clujene este impresionantă. Este de subliniat că numărul mare de fizicieni din învățămînt, cercetare și industrie, a fost format cu precădere în cadrul învățămîntului clujean de fizică, formîndu-se specialiști cu o calificare superioară, capabilă să atace cu succes probleme de actualitate. Această strădanie de formare a cadrelor de fizicieni este poate cea mai importantă realizare, asigurînd în final materialul uman care a făcut posibil progresul general al fizicii în această parte a țării noastre.

Evident, aceste realizări sunt consecința unei politici deliberate, de dezvoltare a științelor în general, a fizicii în particular. La cea de-a 60-a aniversare a Partidului Comunist Român se cuvine să subliniem că această politică a dus la succese remarcabile, ridicînd fizica clujeană pe o treaptă superioară. Era modernă a fizicii românești în general, a celei clujene în particular, este o realizare a acestei politici.

EFFECT OF ION DYNAMICS ON THE PARAMETRIC INSTABILITIES OF AN UNMAGNETIZED PLASMA (II)

C. BĂLEANU

In what follows we will consider a perpendicular propagation of the electric field perturbation to the pump field in a two component fully ionized plasma. Before treating this problem, we consider suitable to recall that in the first part of this paper we have taken the wave vector of the perturbation parallel to the pump field. Our present investigation is based on R. Prasad's method given in [5].

Starting from Boltzmann's equations for the considered electron-ion plasma with relaxation collision terms in which ν_{ee} and ν_{ii} are the effective electron-ion and ion-ion collision frequency, after applying the same method as in [1] we obtain for the components of the response field

$$\vec{E}_1[\vec{r}(t), t] = \vec{E}_1(x, t) = \exp[i(kx - \omega t)] \sum_{n=-\infty}^{\infty} \vec{E}_n(k) e^{-invt} \quad (27)$$

the following system:

$$\begin{aligned} & -i \frac{\epsilon_e}{2} \omega_{pe}^2 \frac{\omega + nv}{\omega + n - 1v} \psi_2^{e(n)} E_{n-1}^x + i \frac{\epsilon_i}{2} \omega_{pi}^2 \frac{\omega + nv}{\omega + n - 1v} \psi_2^{i(n)} E_{n-1}^x + \\ & + \left\{ (\omega + nv)^2 + \frac{\omega + nv}{v} \omega_{pe}^2 \psi_2^{e(n)} + \frac{\omega + nv}{v} \omega_{pi}^2 \psi_2^{i(n)} \right\} E_n^x + \end{aligned} \quad (28)$$

$$+ i \frac{\epsilon_e}{2} \omega_{pe}^2 \frac{\omega + nv}{\omega + n + 1v} \psi_2^{e(n)} E_{n+1}^x - i \frac{\epsilon_i}{2} \omega_{pi}^2 \frac{\omega + nv}{\omega + n + 1v} \psi_2^{i(n)} E_{n+1}^x = 0 \quad (29)$$

$$\left\{ c^2 k^2 - (\omega + nv)^2 - \frac{\omega + nv}{v} \omega_{pe}^2 \psi_0^{e(n)} - \frac{\omega + nv}{v} \omega_{pi}^2 \psi_0^{i(n)} \right\} E_n^y = 0 \quad (29)$$

$$\begin{aligned} & \omega_{pe}^2 \frac{v}{k \theta_e^{1/2}} \frac{\omega + nv}{\omega + n - 2v} \frac{\epsilon_e^2}{4} \psi_1^{e(n-1)} E_{n-2}^x + \omega_{pi}^2 \frac{v}{k \theta_i^{1/2}} \frac{\omega + nv}{\omega + n - 2v} \frac{\epsilon_i^2}{4} \psi_1^{i(n-1)} E_{n-2}^x + \\ & + \omega_{pe}^2 \frac{i \epsilon_e}{2} \frac{\omega + nv}{k \theta_e^{1/2}} \psi_1^{e(n-1)} E_{n-1}^x - \omega_{pi}^2 \frac{i \epsilon_i}{2} \frac{\omega + nv}{k \theta_i^{1/2}} \psi_1^{i(n-1)} E_{n-1}^x + \\ & + \left\{ c^2 k^2 - (\omega + nv)^2 - \omega_{pe}^2 \frac{\omega + nv}{v} \psi_0^{e(n)} - \frac{\omega + nv}{v} \omega_{pi}^2 \psi_0^{i(n)} - \right. \\ & \left. - \omega_{pe}^2 \frac{\epsilon_e^2}{4} \frac{v}{k \theta_e^{1/2}} (\psi_1^{e(n-1)} + \psi_1^{e(n+1)}) - \omega_{pi}^2 \frac{\epsilon_i^2}{4} \frac{v}{k \theta_i^{1/2}} (\psi_1^{i(n-1)} + \psi_1^{i(n+1)}) \right\} E_n^z - \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned}
& - i \frac{\varepsilon_e}{2} \omega_{pe}^2 \frac{\omega + nv}{k\theta_e^{1/2}} \psi_1^{e(n+1)} E_{n+1}^x + \omega_{pi}^2 \frac{i\varepsilon_i}{2} \frac{\omega + nv}{k\theta_i^{1/2}} \psi_1^{i(n+1)} E_{n+1}^x + \\
& + \omega_{pe}^2 \frac{\varepsilon_e^2}{4} \frac{v}{k\theta_e^{1/2}} \frac{\omega + nv}{\omega + n + 2v} \psi_1^{e(n+1)} E_{n+2}^x + \omega_{pi}^2 \frac{\varepsilon_i^2}{4} \frac{v}{k\theta_i^{1/2}} \frac{\omega + nv}{\omega + n + 2v} \psi_1^{i(n+1)} E_{n+2}^x = 0
\end{aligned}$$

The ψ_1 and ψ_2 in the above expressions are given by :

$$\psi_1^{e,i(n)} = \frac{v}{\theta_{e,i}^{1/2} (2\pi\theta_{e,i})^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{ue^{-iu^2/2\theta_{e,i}}}{ku - \omega + nv + iv_{ce,i}} du \quad (31)$$

$$\psi_2^{e,i(n)} = \frac{v}{\theta_{e,i}^{1/2} (2\pi\theta_{e,i})^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{u^2 e^{-iu^2/2\theta_{e,i}}}{ku - \omega + nv + iv_{ce,i}} du \quad (32)$$

From equations (28) and (30) we immediately see that the transverse field E^x and the longitudinal field E^z are coupled to one another.

We eliminate E^x from (28) by help of (30), then using also the well known expansions of the functions $\psi_0^{e,i(n)}$, $\psi_1^{e,i(n)}$ and $\psi_2^{e,i(n)}$ and by limiting ourselves to the main terms in the expansions, we obtain the following dispersion relation for the longitudinal field up to the second order of parameters ε_e and ε_i .

$$\begin{aligned}
\Omega^2 - \omega_{pe}^2 - \omega_{pi}^2 - \omega_{pe}^2 \frac{3k^2\theta_e - v_{ce}^2}{\Omega^2} + \omega_{pe}^2 \frac{iv_{ce}}{\Omega} + i\omega_{pe}^2 \frac{\Omega^2}{k^2\theta_e} f_e(\Omega) - \\
- \omega_{pi}^2 \frac{3k^2\theta_i - v_{ci}^2}{\Omega^2} + \omega_{pi}^2 \frac{iv_{ci}}{\Omega} + i\omega_{pi}^2 \frac{\Omega^2}{k^2\theta_i} f_i(\Omega) + \\
+ \frac{1}{4} (\omega_{pe}^2 \varepsilon_e - \omega_{pi}^2 \varepsilon_i) \frac{v^2}{\Omega^2} \left\{ \frac{1}{G(\Omega - v)} + \frac{1}{G(\Omega + v)} \right\} = 0
\end{aligned} \quad (33)$$

where .

$$\Omega = \omega + nv \quad (34)$$

$$f_{e,i}(\Omega) = \frac{\pi^{1/2} \Omega}{k(2\theta_{e,i})^{1/2}} e^{-\frac{\Omega^2}{2k^2\theta_{e,i}}} \quad (35)$$

$$G(\Omega \pm v) = \Omega_k^2 - (\Omega \pm v)^2 + \frac{\omega_{pe}^2(k^2\theta_e - v_{ce}^2)}{(\Omega \pm v)^2} + \frac{\omega_{pi}^2(k^2\theta_i - v_{ci}^2)}{(\Omega \pm v)^2} -$$

$$- i\omega_{pe}^2 \frac{v_{ce}}{\Omega \pm v} + f_e(\Omega \pm v) - i\omega_{pi}^2 \frac{v_{ci}}{\Omega \pm v} + f_i(\Omega \pm v) \quad (36)$$

$$\Omega_k^2 = c^2 k^2 + \omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2 \quad (37)$$

We immediately see from (33) that an instability may appear near the frequency $\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}$, with the growth rate

$$\begin{aligned}
\gamma_s = & - \left\{ \frac{\omega_{pe}^2}{2} \frac{v_{ce}}{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} + \frac{\omega_{pe}^2}{2} \frac{(\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2)^{1/2}}{k^2 \theta_e} f_e(\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}) + \right. \\
& + \frac{\omega_{pi}^2}{2} \frac{v_{ci}}{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} + \frac{\omega_{pi}^2}{2} \frac{(\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2)^{1/2}}{k^2 \theta_i} f_i(\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}) + \\
& + \frac{1}{8} \frac{(\omega_{pe}^2 v_{ce} - \omega_{pi}^2 v_{ci})^2 v^2}{(\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2)^{3/2}} \left\{ \left\{ \omega_{pe}^2 \left(\frac{v_{ce}}{\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} - v} + f_e(\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} - v) \right) + \right. \right. \\
& + \omega_{pi}^2 \left(\frac{v_{ci}}{\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} - v} + f_i(\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} - v) \right) \left. \right\} [\Omega_k^2 - (\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} - v)^2]^{-2} + \\
& + \left. \left\{ \omega_{pe}^2 \left(\frac{v_{ce}}{\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} + v} + f_e(\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} + v) \right) + \omega_{pi}^2 \left(\frac{v_{ci}}{\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} + v} + \right. \right. \\
& \left. \left. + f_i(\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} + v) \right) \right\} [\Omega_k^2 - (\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} + v)^2]^{-2} \right\} \quad (38)
\end{aligned}$$

and the threshold condition

$$\begin{aligned}
E_0 > & \left\{ \frac{8(\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2)^{3/2} v^2}{\left(\frac{\omega_{pe}^2}{m} - \frac{\omega_{pi}^2}{M} \right)^2} \left\{ \left\{ \omega_{pe}^2 \left(\frac{v_{ce}}{v - \sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}} + f_e(v - \sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}) \right) + \right. \right. \right. \\
& + \omega_{pi}^2 \left(\frac{v_{ci}}{v - \sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}} + f_i(v - \sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}) \right) \left. \right\} [\Omega_k^2 - (\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} - v)^2]^{-2} - \\
& - \left. \left\{ \omega_{pe}^2 \left(\frac{v_{ce}}{\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} + v} + f_e(\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} + v) \right) + \omega_{pi}^2 \left(\frac{v_{ci}}{\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} + v} + \right. \right. \\
& + f_i(\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} + v) \right\} [\Omega_k^2 - (\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} + v)^2]^{-2} \right\}^{-1} + \frac{\omega_{pe}^2}{2} \frac{v_{ce}}{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} + \\
& + \frac{\omega_{pe}^2}{2} \frac{(\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2)^{1/2}}{k^2 \theta_e} f_e(\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}) + \frac{\omega_{pi}^2}{2} \frac{v_{ci}}{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} + \\
& + \frac{\omega_{pi}^2}{2} \frac{(\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2)^{1/2}}{k^2 \theta_i} f_i(\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}) \}^{1/2} \quad (39)
\end{aligned}$$

Using (28) to eliminate E^x from (30), we obtain the following system for the components of the transversal electric field:

$$b_{n-2} \frac{vE_n^{*}}{\omega + n - 2v} + a_n \frac{vE_n^{*}}{\omega + nv} + c_{n+2} \frac{vE_{n+2}^{*}}{\omega + n + 2v} = 0. \quad (40)$$

For small v_{ce}/v , v_{cs}/v , $k^2\theta_e/v^2$ and $k^2\theta_i/v^2$ and up to higher orders of ϵ_e^2 and ϵ_i^2 , we have:

$$b_n = -v^2(\eta^e + \eta^i) \frac{1}{\mu(s+1)} - (\omega_{pe}\eta^e + \omega_{pi}\eta^i)^2 \frac{1}{(s+1)^2\mu(s+1)} \quad (41)$$

$$\begin{aligned} a_n = & -v^2 \left\{ s^2 - \alpha^2 + i\omega_{pe}^2 \left(\frac{v_{ce}}{v} \frac{1}{s} + f_e(sv) \right) + i\omega_{pi}^2 \left(\frac{v_{cs}}{v} \frac{1}{s} + f_i(sv) \right) - \right. \\ & - (\eta^e + \eta^i) \left(\frac{1}{\mu(s+1)} + \frac{1}{\mu(s-1)} \right) + \frac{(\omega_{pe}\eta^e + \omega_{pi}\eta^i)^2}{v^2} \left(\frac{1}{(s-1)^2\mu(s-1)} + \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{(s+1)^2\mu(s+1)} \right) \right\} \end{aligned} \quad (42)$$

$$c_n = -v^2(\eta^e + \eta^i) \frac{1}{\mu(s-1)} - (\omega_{pe}\eta^e + \omega_{pi}\eta^i)^2 \frac{1}{(s-1)^2\mu(s-1)} \quad (43)$$

$$\alpha^2 = \frac{\Omega_k^2}{v^2} = \frac{c^2 k^2 + \omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}{v^2} \quad (44)$$

$$s = \frac{\Omega}{v} = \frac{\omega + nv}{v} \quad (45)$$

$$\mu(s) = s^2 - \frac{\omega_{pe}^2}{v^2} - \frac{\omega_{pi}^2}{v^2} + i \frac{\omega_{pe}^2}{v^2} \left(\frac{v_{ce}}{vs} + \frac{s^2 v^2}{k^2 \theta_e} f_e(sv) \right) + i \frac{\omega_{pi}^2}{v^2} \left(\frac{v_{cs}}{vs} + \frac{s^2 v^2}{k^2 \theta_i} f_i(sv) \right) \quad (46)$$

$$\eta^e = \frac{\epsilon_e(k)}{2} \frac{\omega_{pe}}{v} \quad (47)$$

$$\eta^i = \frac{\epsilon_i(k)}{2} \frac{\omega_{pi}}{v} \quad (48)$$

Now we firstly proceed to seek the roots of the dispersion equation up to η^e and η^i , i.e. $a_n = 0$. One sees at once from (42) that a significant root lies around

$$s \approx \alpha \approx 1 - \frac{\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}}{v}$$

Denoting by δ a small difference between α and

$$1 - \frac{\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}}{v}$$

and by $\frac{\gamma}{v}$ the correction term we have $s = \alpha + \frac{\gamma}{v} = \left[1 - \frac{\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}}{v} + \delta \right] + \frac{\gamma}{v}$.

After some manipulations one gets :

$$\frac{\gamma}{v} = \frac{1}{2} \left[-[\delta + i(d+b)] \pm \left(\delta^2 - (d-b)^2 + 2i\delta(d-b) - \frac{\left[\eta^{e*} + \eta^{i*} + \frac{(\omega_{pe}\eta^e + \omega_{pe}\eta^i)^2}{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} \right] v^2}{\Omega_k \sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}} \right)^{1/2} \right] \quad (49)$$

where .

$$b = \frac{\omega_{pe}^2}{2\Omega_k^2} \left(\frac{v_{ce}}{v} + \frac{\Omega_k}{v} f_e(\Omega_k) \right) + \frac{\omega_{pe}^2}{2\Omega_k^2} \left(\frac{v_{ci}}{v} + \frac{\Omega_k}{v} f_i(\Omega_k) \right) \quad (50)$$

$$d = \frac{\omega_{pe}^2}{2v\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}} \left(\frac{v_{ce}}{\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}} + \frac{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}{k^2\theta_e} f_e(\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}) \right) + \frac{\omega_{pi}^2}{2v\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}} \left(\frac{v_{ci}}{\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}} + \frac{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}{k^2\theta_i} f_i(\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}) \right) \quad (51)$$

By requiring that the root with positive sign given by (49) should have a positive imaginary part we obtain the threshold condition .

$$\frac{\left[\eta^{e*} + \eta^{i*} + \frac{(\omega_{pe}\eta^e + \omega_{pe}\eta^i)^2}{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2} \right] v^2}{\Omega_k \sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}} > 4db \left(1 + \frac{\delta^2}{(d+b)^2} \right) \quad (52)$$

If in the above expression we put $\theta_{ei} \rightarrow 0$, $\delta = 0$ and $v_{ce} = v_{ci} = 0$ and we limit ourselves to terms of order m/M we obtain the same expression as D. M o n t g o m e r y and I. A l e x e f f [3].

Next, with the help of the infinite determinant of the system (40) we will deduce a dispersion equation in which corrections of order η^{e*} and η^{i*} are significant. For the case of cold plasma we assume that $\alpha = 1 \pm \frac{\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}}{v}$.

Following the same method as in [1] we obtain the following expression for the growth rate:

$$(\lambda_{gr})_{max} = (\lambda_{gr}^0)_{max} + \left(\frac{m}{M} \right)^3 \frac{5\pi}{64} \left(\frac{eE_0\omega_{pe}}{mcv^2} \right)^4 \frac{\alpha}{v^2} - \frac{\omega_{pi}^2}{2\alpha^2 v^2} v_{ci} \quad (53)$$

where $(\lambda_{gr}^0)_{max}$ was already calculated by R. Prasad [5].

From our calculations one concludes that ion dynamics introduce for the longitudinal mode a decrease of the threshold field and an increase of the growth rate, whilst for the transverse mode an increase of the threshold field occurs and a decrease of the growth rate.

Our results are in agreement with those given by other methods [2]. These results may be explained in the following way.

As it is well known [4] if the pump wave in the considered plasma has a long wavelength compared with the wavelength of the excited waves, then the energy is transferred to the particles via collective effects. If an increase of the frequency oscillations occurs due to the ion dynamics then the energy of oscillations grows on account of the ions energy. Since a smaller energy is necessary from the pump wave than in case of fixed ions in order that a turbulent state should appear, the threshold field is yet smaller. By a similar reason, when a frequency decrease occurs a growth of the threshold will appear.

The dipole approximation is fulfilled if the difference between v and $\sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}$ is sufficiently small and if in the same time one has $\alpha \gg 1$.

Stimulating discussions with Professor M Drăganu are gratefully acknowledged.

(Received March 15, 1980)

REFERENCES

- 1 C. Băleanu, Studia Univ Babeș-Bolyai, Phys., **25**, 1 (1980)
- 2 C S Chen, G J Lewak, J Plasma Phys., **4**, 357 (1970)
- 3 D. Montgomery, I Alexeff, Phys Fluids, **9**, 1362 (1966)
- 4 M Porkolab, R P H Chang, Reviews of Modern Physics, **50**, 745 (1978)
- 5 R. Prasad, Phys Fluids, **11**, 1768 (1968).

EFFECTUL DINAMICII IONILOR ASUPRA INSTABILITĂȚILOR PARAMETRICE ALE UNEI PLASME NEMAGNETIZATE (II)

(Rezumat)

Folosind o metodă dată de R. Prasad în [5] este studiat efectul dinamicii ionilor asupra instabilităților parametrice ale unei plasme total ionizate nemagnetizate formată din electroni și ionii de o singură specie. S-a considerat că propagarea perturbației cîmpului electric se face perpendicular pe cîmpul pompă și s-au luat în considerare ciocnirile electron-ion și ion-ion printr-un model de relaxare. Studiul a fost efectuat atît asupra modului răspuns longitudinal cît și transversal. S-a dat o explicație a rezultatelor obținute.

EFFECT ON THE SODA-BORATE GLASSES STRUCTURE OF NICKEL, COPPER, COBALT AND TITANIUM OXIDES AND OF MELTING TEMPERATURE

S. SIMON, V. SIMON, AL. NICULA

1 Introduction. In order to understand the complex physical and chemical properties of glasses, it is of great importance to know the short range order in these materials. One of the most rigorous methods utilized in the obtaining of this information is the magnetic resonance method, in form of EPR for the glasses with transition metal ions, used as colouring centers or to confer to matrix special electrical and magnetical properties or to study the effect of radiation on them [1], and in form of NMR, especially in case of borate glasses [2].

Generally, due to their low stability, the borate glasses have a practical application range more limited than the silicate glasses, while the boro-silicate ones dominate the world glass production. It was demonstrated that all the properties of borosilicate glasses are determinantly influenced by the composition and properties of borate glasses which would obtain whether the silicon dioxide wouldn't be present, which explains the considerable increase of studies carried out on the borate glasses [3].

By means of ^{11}B -NMR were identified the different structural units fractions, existing in the alkali-borate glasses, according to their composition [4] and it was evidenced the effect of SiO_2 [5], Al_2O_3 [6] and P_2O_5 [7] on these fractions.

In the present paper it is shown the influence of CuO , Co_2O_3 , NiO and TiO_2 on the boron coordination in the soda-borate glasses with $R = 0.2$ and 0.5 . For the samples with TiO_2 it was pointed out also the preparing temperature effect on this coordination.

II Experiment and results. The studied samples were prepared by melting in desired proportions of H_3BO_3 , Na_2CO_3 and CuO , Co_2O_3 , NiO and TiO_2 respectively at 1000°C , 1100°C (samples with TiO_2 and $R = 0.25$) and 1210°C (samples with TiO_2 and $R = 0.5$), for 30 minutes. The resulted mixtures were cast onto a stainless steel plate, at room temperature. All the samples were homogenous. The components proportions were chosen so that $R = y/x$ takes the values 0.2 and 0.5, where y and x are the molare percentages of sodium oxide and boron oxide respectively, at these matrices adding 5 mol %, 10 mol %, 15 mol % and 20 mol % copper, cobalt and nickel oxides. In case of samples with titanium oxide, for $R = 0.5$, in addition to the above mentioned concentrations there were prepared also samples with 25 mol % TiO_2 .

The ^{11}B -NMR spectra were recorded on a JEOL spectrometer. The signals are characteristic of ^{11}B nuclei from soda-borate glasses (Fig. 1). They consist of a large line, determined by the three-coordinated boron-atoms nuclei

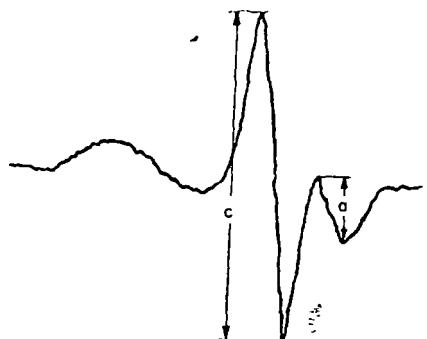


Fig. 1 Typical boron nuclear resonance in alkali oxide - boron oxide glass, showing notation used in text.

superposed on a narrow line determined by the tetra-coordinated boron-atoms nuclei. The experimental recording conditions were kept constant, which allowed, according to Bray and Keffe [8], to use the ratio c/a between the intensities of the two lines in order to estimate the value of tetra-coordinated (N_4) and three-coordinated (N_3) boron-atoms fractions. Fig. 2 indicates the manner in which the increasing of copper and cobalt oxides content influences the ratio between the number of $[BO_3]$ and $[BO_4]$ units. Fig. 3 shows the modification of the N_4/N_3 ratio value when the titanium oxide concentration increases and the melting temperature differs.

III Discussion. 1 *Effect of metallic oxide concentration* For the alkali borate glasses was shown that the phase separation phenomenon presents a maximum at $R = 0.2$ and is unsignificant for 0.5, while the share of main structural units existing in these glasses (Fig. 4) presents a distinctive development [4]. Thus, in the samples with $R = 0.2$ the tetraborate units are prevalent and the boroxol and diborate units are in small quantities, while for the samples with $R = 0.5$ the diborate units are predominant.

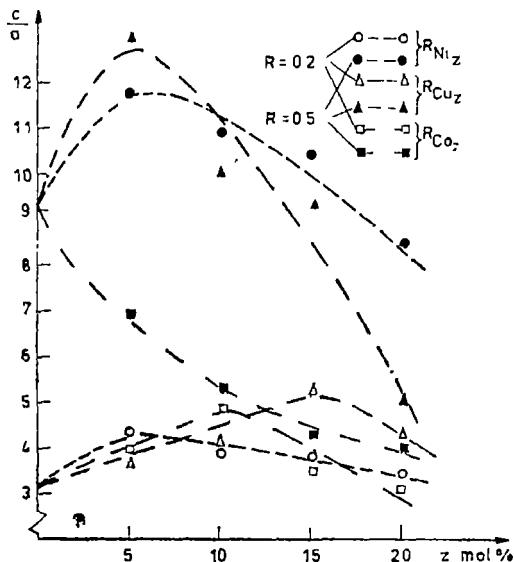


Fig. 2 Dependence of c/a ratio on copper (Δ , \blacktriangle) and cobalt (\square , \blacksquare) and nickel (\circ , \bullet) oxide concentration.

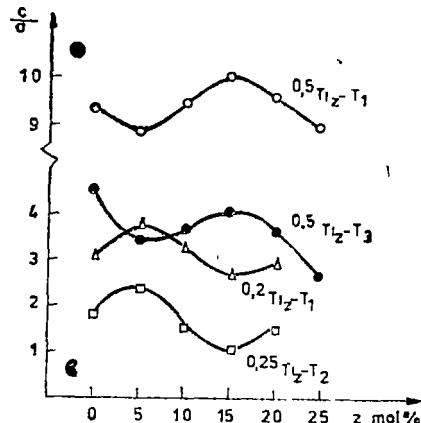


Fig. 3 Dependence of c/a ratio on titanium oxide concentration, at different melting temperature of samples ($T_1 = 1000^\circ\text{C}$, $T_2 = 1100^\circ\text{C}$, $T_3 = 1210^\circ\text{C}$)

Starting from the results shown in Figs 2 and 3, one can appreciate that the effect of different metallic oxides on the glasses with $R = 0.2$ is small, which testifies to the great stability of tetraborate units and leads to the conclusion that these oxides are disposed around the $[\text{BO}_4]$ units, their distribution being not statistical.

Due to this unstatistical distribution the possibility to form crystalline microdomains with high metallic oxide concentration increases restricting the formation range of glasses, this conclusion being supported by the results obtained in case of TiO_2 , where, opposite to the samples with $R = 0.5$, for $R = 0.2$ it was not possible to acquire glasses with 25 mol % TiO_2 .

For the samples with $R = 0.5$ it was ascertained that nickel, copper and cobalt oxides influence more drastically the tetracoordinated boron atoms fraction, in comparison with the titanium oxide, whose influence is comparable, in this case, with that of samples with $R = 0.2$. The weak effect of titanium oxide confirms that in addition to the modifier role, which have all the other metallic oxides, the titanium oxide occupies also network former sites, without affecting too much the ratio between tetraborate and diborate units number.

The considerable effect of cobalt oxide shown in Fig. 2 illustrates that by addition of Co_2O_3 a part of diborate units, wherin the ratio between the tetra-coordinated and three-coordinated boron atoms number is one to one, are changed into tetraborate units, where this ratio is one to three. One remarks that for the samples with 20% Co_2O_3 the value of N_4/N_3 ratio approaches the value typical of samples with $R = 0.2$, in whose case the diborate units share is unsignificant.

The nickel and copper oxides have similar effects in the samples with $R = 0.5$. The increasing of N_4/N_3 ratio at smaller CuO and NiO concentrations proves that a part of tetraborate units was changed into diborate units. As the nickel oxid concentration increases a contrary process occurs also, but wholly one can consider that the nickel oxide effect is much smaller than that of cobalt or copper oxides. The increasing of CuO concentration above 15 mol % leads to a quick decreasing of N_4/N_3 ratio value, which demonstrates the transformation of a great number of diborate units into tetraborate units.

The relative disagreement with the results obtained previously [9] is due to the different maintenance times of samples at the melting temperature.

2. Effect of melting temperature According to Fig. 3, the effect of melting temperature on the ratio N_4/N_3 is considerable. The higher the melting temperature is the smaller the tetra-coodinate boron atoms share is. This result shows that as the melting temperature increases, the number of $[\text{BO}_3]$ units also increases; due to the high thermal agitation these structural units may be not comprised in the boroxol type units and form chains of different length. This effect

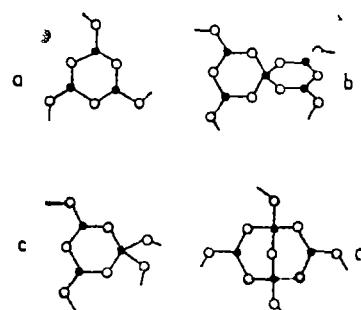


Fig. 4. The four crystalline structural groups found in sodium borate glasses (a — boroxol, b — pentaborate, c — triborate and d — diborate). The tetraborate group is formed by connecting one oxygen atom of $[\text{BO}_4]$ unit in the triborate group to a $[\text{BO}_3]$ unit of the pentaborate group. ● boron, ○ oxygen.

is extremely conclusive for the samples with $R = 0.5$, in whose case, when the temperature increases with $\approx 200^\circ\text{C}$, there occurs a marked reduction of the diborate units number in favour of the tetraborate ones, the tetra-coordinated boron atoms share being similar with that of the samples with $R = 0.2$ prepared at 1000°C .

Thus, an increasing of melting temperature with 100°C compensates the effect caused by an increasing by 15% of sodium oxide concentration. This effect of melting temperature was evidenced as well for the other two series of samples with $R = 0.2$ (Δ) and $R = 0.25$ (\square).

It is known that as R increases the N_4 fraction also increases, therefore if the samples with $R = 0.25$ was prepared at 1000°C , then the values of the ratio c/a would be greater than in case of samples with $R = 0.2$. It can be seen that a melting temperature increase of 100°C led to a decreasing of these values under the values obtained for the samples with $R = 0.2$ prepared at 1000°C . Similar effects were obtained as well for soda-borate glasses with molybdenum oxide [10].

IV Conclusions. It was established that the effect of nickel, copper, cobalt and titanium oxides on the soda-borate glasses structure is specific of each oxide type and his proportions depend on the soda-borate matrix composition. The melting temperature has a considerable effect on the soda-borate glasses structure, the increasing of this temperature leading to an appreciable reduction of tetra-coordinated boron atoms number.

(Received May 31, 1980)

REFERENCES

- 1 P. C. Taylor, *Resonance Effects in Glasses*, Acad. Press, New York-London, 1977.
- 2 P. J. Bray, *Borate Glasses*, Plenum Press, New York, 1978
- 3 W. Vogel, *J. Non Cryst. Solids*, **25**, 171 (1977)
- 4 G. E. Jellinson, P. J. Bray, *J. Non. Cryst. Solids*, **29**, 187 (1978).
- 5 J. H. Yun, P. J. Bray, *J. Non Cryst. Solids*, **27**, 363 (1978).
- 6 R. Gresch et al., *J. Non Cryst. Solids*, **21**, 31 (1976)
- 7 Y. H. Yun, P. J. Bray, *J. Non Cryst. Solids*, **30**, 45 (1978)
- 8 P. J. Bray, J. G. O'Keffe, *Phys. Chem. Glasses*, **4**, 37 (1963)
- 9 S. Simon, Al. Nicula, *Studia Univ. Babes-Bolyai, Phys.*, **26**, 1, 63 (1980)
- 10 S. Simon, Al. Nicula (to be published)

EFFECTUL OXIZILOR DE NICHEL, CUPRU, COBALT SI TITAN SI A TEMPERATURII DE PREPARARE A PROBELOR ASUPRA STRUCTURII STICLELOR BOROSODICE

(Rezumat)

Cu ajutorul RMN a ^{11}B s-au urmărit efectele oxizilor de nichel, cupru, cobalt și titan și a temperaturii de preparare a probelor asupra structurii sticlelor boro-sodice.

S-a constatat că amplierea efectelor oxizilor amintiți este diferențiată de la un oxid la altul, fiind mai pronunțată pentru oxizi de cobalt și cupru, și depinde de compoziția matricii boro-sodice, fiind considerabil mai mare în cazul sticlelor cu $R = 0.5$.

S-a constatat de asemenea că creșterea temperaturii de prepararea probelor determină o reducere a numărului de atomi de bor tetracoordonati, efect mai pronunțat, de asemenea, în cazul probelor cu $R = 0.5$.

ASUPRA ECUAȚIEI DE DISPERSIE A UNUI MODEL DE PLASMĂ COMPUSĂ (III)

MIRCEA VASIU

1. Introducere. În două lucrări anterioare ne-am ocupat de stabilirea ecuațiilor de dispersie pentru un model de plasmă compusă [1], [2]. În lucrarea de față ne propunem să stabilim ecuația de dispersie pentru un model analog de plasmă compusă. Spre deosebire de lucrările menționate, în prezenta lucrare considerăm că perturbațiile sunt de forma

$$\delta\varphi = \varphi_0^* \exp [\imath(k_x x + k_z z - \omega t)] \quad (1)$$

unde k_x , k_z sunt numerele de undă corespunzătoare propagării perturbațiilor de-a lungul axei Ox , respectiv Oz , iar ω este pulsulația perturbației respective

De asemenea, cîmpul magnetic aplicat \vec{B}_0 are componentă numai după axa Oz ($\vec{B}_0(0, 0, B_0)$) și se ia în considerare acțiunea curentului Hall asupra componentei ionizate

2. Ecuațiile fundamentale pentru starea perturbată a plasmei. Pentru modelul de plasmă analizat, ecuațiile fundamentale magnetohidrodinamice pentru starea perturbată a plasmei sunt de forma [1]

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\nabla(\delta \overset{\leftrightarrow}{P}) - \rho_0 \nabla(\delta V) + 2\rho_0 \vec{u} \times \vec{\Omega} + \rho_0 v_c (\vec{u}_n - \vec{u}) + \tilde{\mu} \Delta \vec{u} + \frac{\tilde{\mu}}{3} \nabla(\nabla \cdot \vec{u}) + \frac{1}{4\pi} (\nabla \times \delta \vec{B}) \times \vec{B}_0, \quad (2)$$

$$\tilde{\mu} \Delta \vec{u}_n + \frac{\tilde{\mu}}{3} \nabla(\nabla \cdot \vec{u}_n) + \frac{1}{4\pi} (\nabla \times \delta \vec{B}) \times \vec{B}_0,$$

$$\rho_{no} \frac{\partial \vec{u}_n}{\partial t} = -\nabla(\delta p_n) - \rho_{no} \nabla(\delta V) - \rho_0 v_c (\vec{u}_n - \vec{u}) + \tilde{\mu}_n \Delta \vec{u}_n + \frac{\tilde{\mu}_n}{3} \nabla(\nabla \cdot \vec{u}_n), \quad (3)$$

$$\frac{\partial(\delta \rho)}{\partial t} = -\rho_0 \nabla \cdot \vec{u}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial(\delta \rho_n)}{\partial t} = -\rho_{no} \nabla \cdot \vec{u}_n, \quad (5)$$

$$\frac{\partial(\delta \vec{B})}{\partial t} = \nabla \times (\vec{u} \times \vec{B}_0) + v_m \Delta(\delta \vec{B}) - K \nabla \times [(\nabla \times \delta \vec{B}) \times \vec{B}_0], \quad (6)$$

$$\Delta(\delta V) = 4\pi G(\delta \rho + \delta \rho_n), \quad (7)$$

unde \vec{u} este perturbația vitezei unui element al componentei ionizate a plasmei, $\overset{\leftrightarrow}{P}$ este perturbația tensorului presiune, δV este perturbația potențialului gravitațional, $\delta \vec{B}$ este perturbația cîmpului magnetic, \vec{u}_n este perturbația vitezei

unui element al componentei neutre, $\delta\rho_n$ este perturbația presiunii componentei neutre, $\delta\rho$ este perturbația densității componentei ionizate, $\delta\rho_n$ este perturbația densității componentei neutre, ρ_0 este densitatea componentei ionizate pentru starea de echilibru, ρ_{n0} este densitatea componentei neutre pentru aceeași stare, $\tilde{\mu}$ este coeficientul de viscozitate dinamică a componentei ionizate, $\tilde{\mu}_n$ este coeficientul de viscozitate dinamică a componentei neutre, v_e este frecvența de ciocnire dintre ioni și atomi, v_m este coeficientul de viscozitate magnetică a plasmei, $K = \frac{c}{4\pi N e}$, unde N este densitatea particulelor ionizate din plasmă, e este sarcina electrică a particulelor respective, c este viteza luminii în spațiul liber, ∇ este operatorul nabla, Δ este operatorul lui Laplace, G este constanta gravitațională.

Pentru componenta după axa Oz a cîmpului magnetic, perturbațiile componentelor tensorului presiune $\overset{\leftrightarrow}{P}$ sunt de forma [2]

$$\begin{aligned}\delta P_{xx} &= \delta p - \rho_0 v \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right), \\ \delta P_{yy} &= \delta p + \rho_0 v \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right), \\ \delta P_{zz} &= \delta p, \\ \delta P_{xy} &= \delta P_{yx} = \rho_0 v \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{\partial u_y}{\partial y} \right), \\ \delta P_{xz} &= \delta P_{zx} = -2\rho_0 v \left(\frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} \right), \\ \delta P_{yz} &= \delta P_{zy} = 2\rho_0 v \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right).\end{aligned}\quad (8)$$

Tinând seama de formulele (8), precum și de relațiile vectoriale

$$\begin{aligned}(\nabla \times \vec{\delta B}) \times \vec{B}_o &= (\vec{B}_o \cdot \nabla) \vec{\delta B} - \nabla (\vec{B}_o \cdot \vec{\delta B}) = B_o \frac{\partial (\delta \vec{B})}{\partial z} - B_o \nabla (\delta B_z), \\ \vec{u} \times \vec{\Omega} &= \vec{\epsilon}_x \Omega u_y - \vec{\epsilon}_y \Omega u_x, \\ \nabla \times (\vec{u} \times \vec{B}_o) &= (\vec{B}_o \cdot \nabla) \vec{u} - \vec{B}_o \nabla \cdot \vec{u} = \vec{B}_o \frac{\partial \vec{u}}{\partial z} - \vec{B}_o \nabla \cdot \vec{u}, \\ \nabla \times [(\nabla \times \vec{\delta B}) \times \vec{B}_o] &= \\ &= \vec{B}_o \left[-\vec{\epsilon}_x \frac{\partial^2 (\delta B_y)}{\partial z^2} + \vec{\epsilon}_y \left(\frac{\partial^2 (\delta B_x)}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 (\delta B_z)}{\partial x \partial z} \right) + \vec{\epsilon}_z \frac{\partial^2 (\delta B_y)}{\partial x \partial z} \right],\end{aligned}\quad (9)$$

ecuațiile (2) și (6) capătă forma

$$\begin{aligned} \rho_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = & - \left\{ \vec{\epsilon}_x \left[\frac{\partial}{\partial x} (\delta P_{xx}) + \frac{\partial}{\partial y} (\delta P_{xy}) + \frac{\partial}{\partial z} (\delta P_{xz}) \right] + \right. \\ & + \vec{\epsilon}_y \left[\frac{\partial}{\partial x} (\delta P_{yx}) + \frac{\partial}{\partial y} (\delta P_{yy}) + \frac{\partial}{\partial z} (\delta P_{yz}) \right] + \\ & \left. + \vec{\epsilon}_z \left[\frac{\partial}{\partial x} (\delta P_{zx}) + \frac{\partial}{\partial y} (\delta P_{zy}) + \frac{\partial}{\partial z} (\delta P_{zz}) \right] \right\} - \\ & - \rho_0 \left[\vec{\epsilon}_x \frac{\partial (\delta V)}{\partial x} + \vec{\epsilon}_y \frac{\partial (\delta V)}{\partial y} + \vec{\epsilon}_z \frac{\partial (\delta V)}{\partial z} \right] + \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} & + 2\rho_0 (\vec{\epsilon}_x \Omega u_y - \vec{\epsilon}_y \Omega u_x) + \rho_{no} v_c (\vec{u}_n - \vec{u}) + \tilde{\mu} \Delta \tilde{u} + \\ & + \frac{\tilde{\mu}}{3} [\nabla (\nabla \cdot \vec{u})] + \frac{1}{4\pi} \left[B_0 \frac{\partial \delta \vec{B}}{\partial z} - B_0 \left(\vec{\epsilon}_x \frac{\partial (\delta B_x)}{\partial x} + \vec{\epsilon}_y \frac{\partial (\delta B_z)}{\partial y} + \vec{\epsilon}_z \frac{\partial (\delta B_x)}{\partial z} \right) \right], \\ & \frac{\partial (\delta \vec{B})}{\partial t} = B_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial z} - \vec{B}_0 \nabla \cdot \vec{u} + v_m \Delta (\delta \vec{B}) - \\ & - K B_0 \left[- \vec{\epsilon}_x \frac{\partial^2 (\delta B_y)}{\partial z^2} + \vec{\epsilon}_y \left(\frac{\partial^2 (\delta B_x)}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 (\delta B_z)}{\partial x \partial z} \right) + \vec{\epsilon}_z \frac{\partial^2 (\delta B_y)}{\partial x \partial z} \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Considerind perturbațiile de forma (1), ecuațiile (10), (3), (4), (5), (11) și (7) apătă forma (în proiecții pe axele de coordonate carteziene $Oxyz$) :

$$\begin{aligned} -i\omega \rho_0 u_x = & -ik_x V_s^2 \delta \rho - \rho_0 v k_x^2 u_y - 2\rho_0 v k_x^2 u_y - ik_x \rho_0 \delta V + 2\rho_0 \Omega u_y + \\ & + \rho_{no} v_c (u_{nx} - u_x) - \tilde{\mu} k^2 u_x - \frac{\tilde{\mu}}{3} (k_x^2 u_x + k_x k_z u_z) + \end{aligned} \quad (12)$$

$$+ \frac{ik_x B_0}{4\pi} \delta B_x - \frac{ik_x B_0}{4\pi} \delta B_z,$$

$$\begin{aligned} -i\omega \rho_0 u_y = & \rho_0 v k_x^2 u_x + 2\rho_0 v k_x k_z u_z - 2\rho_0 \Omega u_x + 2\rho_0 v k_z^2 u_x + \\ & + \rho_{no} v_c (u_{ny} - u_y) - \tilde{\mu} k^2 u_y + \frac{ik_x B_0}{4\pi} \delta B_y, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} -i\omega \rho_0 u_z = & -ik_x V_s^2 \delta \rho - 2\rho_0 v k_x k_z u_y - ik_x \rho_0 \delta V + \\ & + \rho_{no} v_c (u_{nz} - u_z) - \tilde{\mu} k^2 u_z - \frac{\tilde{\mu}}{3} (k_x k_z u_x + k_z^2 u_z), \end{aligned} \quad (14)$$

$$-i\omega \rho_{no} u_{nx} = -ik_x V_{sn}^2 \delta \rho_n - ik_x \rho_{no} \delta V - \rho_0 v_c (u_{nx} - u_x) - \tilde{\mu}_n k^2 u_{nx} - \quad (15)$$

$$- \frac{\tilde{\mu}_n}{3} (k_x^2 u_{nx} + k_x k_s u_{ns}),$$

$$-i\omega \rho_{no} u_{ny} = -\rho_0 v_c (u_{ny} - u_y) - \tilde{\mu}_n k^2 u_{ny}, \quad (16)$$

$$-i\omega \rho_{n0} u_{ns} = -ik_x V_{sn}^2 \delta \rho_n - ik_x \rho_{n0} \delta V - \tilde{\mu}_n k^2 u_{ns} - \quad (17)$$

$$- \rho_0 v_c (u_{ns} - u_s) - \frac{\tilde{\mu}_n}{3} (k_x k_s u_{nx} + k_x^2 u_{ns}),$$

$$\omega \delta \rho = \rho_0 (k_x u_s + k_s u_s), \quad (18)$$

$$\omega \delta \rho_n = \rho_{n0} (k_x u_{nx} + k_s u_{ns}), \quad (19)$$

$$-i\omega \delta B_x = ik_x B_o u_x - v_m k^2 \delta B_x - KB_o k_x^2 \delta B_y, \quad (20)$$

$$-i\omega \delta B_y = ik_x B_o u_y - v_m k^2 \delta B_y + KB_o k_x^2 \delta B_x - KB_o k_x k_s \delta B_z, \quad (21)$$

$$-i\omega \delta B_z = -ik_x B_o u_z - v_m k^2 \delta B_z + KB_o k_x k_s \delta B_y, \quad (22)$$

$$-k^2 \delta V = 4\pi G (\delta \rho + \delta \rho_n), \quad (23)$$

unde $k^2 = k_x^2 + k_s^2$, $\delta \rho = V_s^2 \delta \rho$, $\delta \rho_n = V_{sn}^2 \delta \rho_n$; V_s și V_{sn} este viteza sunetului în compoziția ionizată și respectiv viteza sunetului în compoziția neutră.

Înlocuind mărimele $\delta \rho$, $\delta \rho_n$ și δV din ecuațiile (18), (19) și (23) — după ce în prealabil în ecuația (23) s-au înlocuit mărimele $\delta \rho$ și $\delta \rho_n$ cu expresiile lor din ecuațiile (18) și (19) — în ecuațiile (12), (14), (15) și (17), se obțin, prin ordonarea în mod convenabil a termenilor și împărțirea cu mărimea ρ_0 , ecuațiile

$$\left(-i\omega + \frac{ik_x^2 V_s^2}{\omega} + \tilde{\nu} k^2 + \frac{\tilde{\nu}}{3} k_x^2 + \beta v_c - \frac{4\pi i G \rho_0 k_x^2}{k^2 \omega} \right) u_x + [\tilde{\nu} (k_x^2 + 2k_s^2) - 2\Omega] u_y +$$

$$+ \left(\frac{ik_x k_s V_s^2}{\omega} + \frac{\tilde{\nu}}{3} k_x k_s - \frac{4\pi i G \rho_0 k_x k_s}{k^2 \omega} \right) u_z - \left(\beta v_c + \frac{4\pi i G \rho_{n0} k_x^2}{k^2 \omega} \right) u_{nx} - \quad (24)$$

$$- \frac{4\pi i G \rho_{n0} k_x k_s}{k^2 \omega} u_{ns} - \frac{ik_x B_o}{4\pi \rho_0} \delta B_x + \frac{ik_s B_o}{4\pi \rho_0} \delta B_z = 0,$$

$$\left(-i\omega + \frac{ik_x k_s V_s^2}{\omega} + \frac{\tilde{\nu}}{3} k_x k_s - \frac{4\pi i G \rho_{n0} k_x k_s}{k^2 \omega} \right) u_x + 2v_k k_s u_y +$$

$$+ \left(\frac{ik_s^2 V_s^2}{\omega} + \beta v_c + \frac{\tilde{\nu}}{3} k_s^2 - \frac{4\pi i G \rho_{n0} k_s^2}{k^2 \omega} \right) u_z - \frac{4\pi i G \rho_{n0} k_x k_s}{k^2 \omega} u_{nx} - \quad (25)$$

$$- \left(\beta v_c + \frac{4\pi i G \rho_{n0} k_x^2}{k^2 \omega} \right) u_{ns} = 0,$$

$$\left(-i\beta\omega + \frac{i k_x^2 \beta V_{sn}^2}{\omega} + \tilde{v}_n k^2 + \frac{\tilde{v}_n}{3} k_x^2 + v_c - \frac{4\pi i G \beta \rho_{no} k_x^2}{k^2 \omega} \right) u_{nx} - \\ - \left(v_c + \frac{4\pi i G \beta \rho_0 k_x^2}{k^2 \omega} \right) u_x - \frac{4\pi i G \beta \rho_0 k_x k_z}{k^2 \omega} u_z + \\ + \left(\frac{i k_x k_z \beta V_{sn}^2}{\omega} + \frac{\tilde{v}_n}{3} k_x k_z - \frac{4\pi i G (\beta \rho_{no} k_x k_z)}{k^2 \omega} \right) u_{nz} = 0, \quad (26)$$

$$- \frac{4\pi i G \beta \rho_0 k_x k_z}{k^2 \omega} u_z - \left(v_o + \frac{4\pi i G \beta \rho_0 k_z^2}{k^2 \omega} \right) u_z + \\ + \left(\frac{i k_x k_z \beta V_{sn}^2}{\omega} + \frac{\tilde{v}_n}{3} k_x k_z - \frac{4\pi i G \beta \rho_{no} k_x k_z}{k^2 \omega} \right) u_{nx} + \\ + \left(-i\omega\beta + \frac{i k_x^2 \beta V_{sn}^2}{\omega} + \tilde{v}_n k^2 + \frac{\tilde{v}_n}{3} k_x^2 + v_c - \frac{4\pi i G \beta \rho_{no} k_x^2}{k^2 \omega} \right) u_{nz} = 0, \quad (27)$$

Ordonând termenii și în ecuațiile (13), (16), (20), (21) și (22) rezultă

$$- (v k_x^2 + 2v k_z^2 + 2\Omega) u_x + (-i\omega + \tilde{v} k^2 + \beta v_c) u_y - \\ - 2v k_x k_z u_x - \beta v_c u_{ny} - \frac{i k_x B_0}{4\pi \rho_0} \delta B_y = 0, \quad (28)$$

$$(-i\omega\beta + \tilde{v}_n k^2 + v_c) u_{ny} - v_c u_y = 0, \quad (29)$$

$$(v_m k^2 - i\omega) \delta B_x = i k_x B_0 u_x - K B_0 k_x^2 \delta B_y, \quad (30)$$

$$(v_m k^2 - i\omega) \delta B_y = i k_x B_0 u_y + K B_0 k_x^2 \delta B_x - K B_0 k_x k_z \delta B_z, \quad (31)$$

$$(v_m k^2 - i\omega) \delta B_z = -i k_x B_0 u_z + K B_0 k_x k_z \delta B_y, \quad (32)$$

unde

$$\beta = \frac{\rho_{no}}{\rho_0}, \quad \tilde{v} = \frac{\tilde{\mu}}{\rho_0}, \quad \tilde{v}_n = \frac{\tilde{\mu}_n}{\rho_0}.$$

Introducind constantele

$$A_1 = -i\omega + \frac{i k_x^2 V_s^2}{\omega} + \tilde{v} k^2 + \frac{\tilde{v}_n}{3} k_x^2 + \beta v_c - \frac{4\pi i G \beta \rho_0 k_x^2}{k^2 \omega}, \quad (33)$$

$$A_2 = v(k_x^2 + 2k_z^2) - 2\Omega,$$

$$A_3 = \frac{i k_x k_z V_s^2}{\omega} + \frac{\tilde{v}}{3} k_x k_z - \frac{4\pi i G \beta \rho_0 k_x k_z}{k^2 \omega},$$

$$\begin{aligned}
A_4 &= \beta v_c + \frac{4\pi i G \rho_{n0} k_x^2}{k^2 \omega}; & A_5 &= \frac{4\pi i G \rho_{n0} k_x k_z}{k^2 \omega}, \\
A_6 &= \frac{i k_x B_0}{4\pi \rho_0}; & A_7 &= \frac{i k_x B_0}{4\pi \rho_0}, \\
A_8 &= -i\omega + \frac{i k_x k_z V_s^2}{\omega} + \frac{\tilde{v}_n}{3} k_x k_z - \frac{4\pi i G \rho_0 k_x k_z}{k^2 \omega}, \\
A_9 &= 2v_k k_z; & A_{10} &= \frac{i k_x^2 V_s^2}{\omega} + \beta v_c + \frac{\tilde{v}_n}{3} k_x^2 - \frac{4\pi i G \rho_0 k_x^2}{k^2 \omega}, \\
A_{11} &= \beta v_c + \frac{4\pi i G \rho_{n0} k_x^2}{k^2 \omega}; \\
A_{12} &= -i\omega \beta + \frac{i k_x^2 \beta V_{sn}^2}{\omega} + \frac{\tilde{v}_n}{3} k^2 + \frac{\tilde{v}_n}{3} k_x^2 + v_c - \frac{4\pi i G \beta \rho_{n0} k_x^2}{k^2 \omega}, \\
A_{13} &= v_c + \frac{4\pi i G \beta \rho_0 k_x^2}{k^2 \omega}; & A_{14} &= \frac{4\pi i G \beta \rho_0 k_x k_z}{k^2 \omega}, \\
A_{15} &= \frac{i k_x k_z \beta V_{sn}^2}{\omega} + \frac{\tilde{v}_n}{3} k_x k_z - \frac{4\pi i G \beta \rho_{n0} k_x k_z}{k^2 \omega}, \\
A_{16} &= v_c + \frac{4\pi i G \beta \rho_0 k_x^2}{k^2 \omega}, \\
A_{17} &= -i\omega \beta + \frac{i k_x^2 \beta V_{sn}^2}{\omega} + \frac{\tilde{v}_n}{3} k^2 + \frac{\tilde{v}_n}{3} k_x^2 + v_c - \frac{4\pi i G \beta \rho_{n0} k_x^2}{k^2 \omega}, \\
A_{18} &= v_k^2 + 2v_k k_z^2 + 2\Omega; & A_{19} &= -i\omega + \tilde{v}_n k^2 + \beta v_c, \\
A_{20} &= 2v_k k_z; & A_{21} &= -i\omega \beta + \tilde{v}_n k^2 + v_c, \\
A_{22} &= i k_x B_0; & A_{23} &= K B_0 k_x^2, & A_{24} &= K B_0 k_x k_z, \\
A_{25} &= i k_x B_0; & \Omega_m &= -v_m k^2 + i\omega
\end{aligned}$$

ecuațiile (24)–(32) capătă forma

$$A_1 u_x + A_2 u_y + A_3 u_z - A_4 u_{nx} - A_5 u_{nz} - A_6 \delta B_x + A_7 \delta B_z = 0 \quad (34)$$

$$A_8 u_x + A_9 u_y + A_{10} u_z - A_5 u_{nx} - A_{11} u_{nz} = 0, \quad (35)$$

$$A_{12} u_{nx} - A_{13} u_x - A_{14} u_z + A_{15} u_{nz} = 0, \quad (36)$$

$$-A_{14} u_x - A_{16} u_z + A_{15} u_{nx} + A_{17} u_{nz} = 0, \quad (37)$$

$$A_{18} u_x + A_{19} u_y - A_{20} u_z - \beta v_c u_{ny} - A_8 \delta B_y = 0, \quad (38)$$

$$A_{21} u_{ny} - v_c u_y = 0, \quad (39)$$

$$A_{22}u_x + \Omega_m \delta B_x - A_{23} \delta B_y = 0, \quad (40)$$

$$A_{22}u_y + A_{23} \delta B_x + \Omega_m \delta B_y - A_{24} \delta B_z = 0, \quad (41)$$

$$-A_{25}u_z + A_{24} \delta B_y + \Omega_m \delta B_z = 0 \quad (42)$$

Pentru a obține *ecuația de dispersie* vom anula determinantul constituit din coeficienții necunoscuteelor $u_x, u_y, u_z, u_{nx}, u_{ny}, u_{nz}, \delta B_x, \delta B_y$ și δB_z din sistemul omogen de ecuații algebrice (34)–(42).

Într-o viitoare lucrare ne vom ocupa de ecuația de dispersie pentru modelul de plasmă analizat.

(Intrat în redacție la 10 iunie 1980)

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

1. M. Vasile, Studia Univ. Babes-Bolyai, Phys., 24, 1, 54 (1979).
2. M. Vasile, Studia Univ. Babes-Bolyai, Phys., 25, 2, 68 (1980).

SUR L'ÉQUATION DE DISPERSION D'UN MODÈLE DE PLASMA COMPOSÉ (III)

(Résumé)

Dans le présent travail nous voulons déduire le système des équations qui permet d'établir l'équation de dispersion pour un modèle de plasma constitué d'un composant ionique, compressible, visqueux, en mouvement de rotation, doué d'une conductivité électrique finie et d'une pression anisotrope, sous l'action d'un champ magnétique dirigé d'après l'axe Oz et d'un composant neutre, compressible, visqueux. Le plasma se trouve sous l'action de son propre champ gravifique et aussi sous l'action du courant Hall.

THE POSITRONIUM FORMATION IN HYDROGEN

R. CAMPEANU and P. BECKER

In a previous paper [1] (here denoted by paper I) we gave the general formulation for a variational approach to a two channels rearrangement problem, such as the positronium formation in hydrogen. The use of the Hylleraas type expansions for the short range part of the trial functions (I8) led us to a matrix equation (I16), where the matrix elements are integrals on the space of the two vectors r_1 and r_2 . The size of the matrices was $2N+4$, N being the number of Hylleraas terms. Alternatively, the matrix equation can be split into 2 equations involving matrices with the size $N+2$ and in this case the matrix manipulation is very similar to the one shown explicitly by H u m b e r s t o n [2]

In this paper we shall discuss the integration of the matrix elements and the results obtained after the matrix manipulation. Comments will also be made about the accuracy and the convergence of the results

Method of integration. From all the integrals involved in (I16) only $\langle \chi_s L \chi_s \rangle$ can be performed analitically. But even in this case, because of the large number of such integrals, we prefered the gaussian numerical integration, which provides exact results with a relatively small number of integration points.

We devided the integrals into three categories, which were solved in three different subroutines. Subroutine SINGLE dealt with the integrals containing only the long range terms (I13) of the trial functions. The integrals containing only the elastic channel wave functions s_1 and c_1 were calculated partly analitically.

Let us show for instance the $\langle s_1 L s_1 \rangle$ integration. After the derivation indicated in (I7) and the reduction of the terms this matrix element had the form

$$\langle s_1 L s_1 \rangle = \frac{k}{4\pi^2} \int \int \left(\frac{\sin kr_1}{kr_1} \right)^2 e^{-2r_1} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_{12}} \right) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (1)$$

which can be written explicitly as

$$\langle s_1 L s_1 \rangle = 2 \int_0^\infty \left(\frac{\sin kr_1}{kr_1} \right)^2 r_1 dr_1 \int_0^\infty e^{-2r_1} r_2 dr_2 \int_{|r_1-r_2|}^{r_1+r_2} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_{12}} \right) r_{12} dr_{12} \quad (2)$$

The notation is the same as in paper I. The last two integrals in (2) can be solved analitically. For $r_1 > r_2$ the last integral is equal to zero and for $r_1 < r_2$ we obtained the following results:

$$\langle s_1 L s_1 \rangle = \int_0^\infty \left(\frac{\sin kr_1}{kr_1} \right)^2 r_1(r_1 + 1) e^{-2r_1} dr_1 \quad (3)$$

This integration can be performed only numerically and we employed 24 Gauss-Laguerre points. The precision of the integration was checked with the equation (I44) and was found to be better than 10^{-5} for all the 7 energies considered.

The integrals of SINGLE containing second channel long range functions (s_2 and c_2) were performed only numerically because of the complicated form of ρ contained in s_2 and c_2 :

$$\rho = (r_1^2 + r_2^2 - 2r_{12})^{\frac{1}{2}}$$

We have changed our coordinates to a perimetric set defined as:

$$\begin{aligned} x &= r_1 + r_2 - r_{12} \\ y &= r_2 + r_{12} - r_1 \\ z &= r_1 + r_{12} - r_2 \end{aligned} \quad (4)$$

The Jacobian of the transformation is equal to 4 and consequently the new volume element is $d\tau = 2\pi^2 r_1 r_2 r_{12} dx dy dz$. The use of perimetric coordinates implies that the limits of all the integrals are 0 and ∞ and can be calculated accurately with 24 Gauss—Laguerre points. Tests on the accuracy of the integration were obtained by using (IA1) and the second channel alternative of (IA4). The accuracy was found to be better than 10^{-3} for the second channel matrix elements and better than 10^{-4} for the channels interference matrix elements. It is interesting to note that the integrals $\langle s_2 L s_2 \rangle$ and $\langle c_2 L s_2 \rangle$ are equal to zero because after applying the hamiltonian (I7b) the potential L becomes $\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$, which is zero in the positronium channel.

The second group of integrals contains only short range wave functions and the results are the elements of a square matrix for each incident energy. The subroutine SQUARE integrates the expressions $\langle \chi_s L \chi_j \rangle$ in the perimetric coordinates space using, as mentioned before, a small number of Gauss—Laguerre points. In order to use the same simplified hamiltonian (I7a) as in SINGLE we used the modified Hylleraas functions:

$$\chi_s = \chi'_s \Phi_H(r_s) \quad (5)$$

where χ_s is given by (I9). This type of integrals depends on the positron incident energy only through k^2 contained in L . We have therefore written:

$$\langle \chi_s L \chi_j \rangle = \langle \chi_s, \left(-\nabla_{r_1}^2 - \frac{2}{r_{12}} + \frac{2}{r_1} \right) \chi_j \rangle - k^2 \langle \chi_s \chi_j \rangle \quad (6)$$

where now the integrals do not depend on k and can be solved once for all the incident energies.

The third group of integrals contained both short and long range wave functions, such as $\langle s_1 L \chi_s \rangle$. There are 4 columns of such integrals for each incident energy. It is important to note that these matrix elements obey the commutation rule

$$\langle s_1 L \chi_s \rangle = \langle \chi_s L s_1 \rangle \quad (7)$$

which can be used as a check on the accuracy of the numerical integration in COLUMN. We used again perimetric coordinates and 24 Gauss—Laguerre integration points

Results. We have employed in our calculation the following nonlinear parameters: $\lambda = 0.5$ used by Humberston and Wallace [3] in their positron-hydrogen elastic scattering paper, $\alpha = \beta = 0.75$ based on a study of Schwartz [4] and $\zeta = 0.2$ chosen for a smooth behaviour of the integrals containing c_2 .

We have used up to 35 Hylleraas type wave functions (I9), corresponding to $\omega = 4$. After the matrix manipulation the trial R_{mn} and the coefficients e_i and d_i were replaced in the equations (I14) to obtain the variational \bar{R}_{mn} .

The results with the most elaborate trial function are given in table 1. and are compared with the best results to date. We have also given our static approximation results, obtained with no Hylleraas functions in the trial functions. Our calculation didn't give a bounded \bar{R} matrix. However, like in the elastic case [3], we noticed a monotonous behaviour of \bar{R}_{11} , except for $k=0.866$ where there were some small oscillations. The convergence of \bar{R}_{mn} with ω is given in table 2, for two different energies. As shown in table 2, the variational $\bar{R}_{12} = \bar{R}_{21}$ and \bar{R}_{22} had sharp oscillations in their variation with ω especially

Table 1

k	R_{mn}	35 terms	static	[5] 26 terms	[5] static	[6]	[7]
0.71	R_{11}	-0.069	-0.438	-0.065	-0.304		
	R_{12}	-0.003	-0.080	-0.136	-0.0005		
	R_{22}	-0.274	-0.406	-0.079	-0.268		
0.72	R_{11}	-0.074	-0.441				
	R_{12}	-0.004	-0.114				
	R_{22}	-0.602	-0.760				
0.73	R_{11}	-0.079	-0.446				
	R_{12}	-0.002	-0.142				
	R_{22}	-1.269	-1.008				
0.75	R_{11}	-0.089	-0.458	-0.086	-0.347	-0.133	-0.315
	R_{12}	-0.0075	-0.209	-0.025	-0.005	-0.003	-0.048
	R_{22}	-1.774	-1.569	-0.723	-1.486	-0.805	-0.472
0.8	R_{11}	-0.101	-0.507	-0.111	-0.347	-0.159	-0.339
	R_{12}	-0.064	-0.574	-0.047	-0.035	-0.009	-0.065
	R_{22}	-4.682	-5.050	-1.854	-5.490	-2.448	-0.586
0.83	R_{11}	-0.130	-0.636				
	R_{12}	-0.1505	-1.864				
	R_{22}	-9.324	-18.590				
0.866	R_{11}	0.2605	-0.340	-0.146			
	R_{12}	17.032	1.379	-0.243			
	R_{22}	717.950	16.125	-9.662			

Table 2

k	R_{mn}	$\omega =$	0	1	2	3	4
		N = 0	1	4	10	20	35
0.71	R_{11}	-0.438	-0.407	-0.259	-0.148	-0.090	-0.069
	R_{12}	-0.080	-0.026	-0.006	0.009	0.002	-0.003
	R_{22}	-0.406	-0.313	-0.283	-0.321	-0.291	-0.274
0.866	R_{11}	-0.340	-0.440	-0.336	-0.206	-0.175	-0.2605
	R_{12}	1.379	-0.295	-0.340	0.200	-0.406	17.032
	R_{22}	16.125	-11.721	-8.558	5.000	13.110	717.950

cially at high energies. In a bounded calculation such a behaviour would mean the presence of some resonances, but we cannot draw any such conclusions with our method.

Our 35 terms- \bar{R}_{11} are very close to the 26 terms- \bar{R}_{11} of Chan [5]. Except for $k = 0.866$, our \bar{R}_{11} can be considered bounded, like the results of Chan, and are probably the best \bar{R}_{11} to date. Our static approximation \bar{R}_{11} are also comparable to the similar results of Chan [5]. The results of Dirks and Hahn [6] and of Wakid and LaBahn [7] are much poorer than ours. Unfortunately the good agreement with the bounded calculation of Chan observed in the \bar{R}_{11} case was not noticed for \bar{R}_{12} and \bar{R}_{22} . The bad convergence obtained for these R matrix elements precluded us from getting results in agreement with the bounded results of Chan. It is difficult to assess the accuracy of our \bar{R}_{12} and \bar{R}_{22} and any guess-work, based on the observed quasi-convergence for some energies, was too risky.

The R-matrix elements were used in (I11) to obtain the s-wave elastic σ_{11} and the positronium formation σ_{12} cross sections. These results are given in the figures 1. and 2. respectively.

As we expected, our 35 terms- σ_{11} are in good agreement with the corresponding cross sections of Chan. They are much lower than our static approximation cross sections and than the results of Dirks and Hahn [6] and of Wakid and LaBahn [7]. Our 35 terms- σ_{12} are in a poorer agreement with the results of Chan than the elastic cross sections. However, the agreement looks reasonable, with our cross sections being an order of magnitude smaller at low energies and becoming almost equal to the results of Chan near the first excitation threshold. In any case our positronium formation cross sections seem to be much more

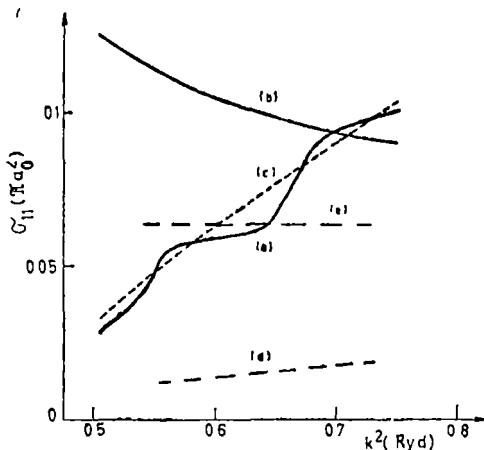


Fig. 1 S-Wave partial elastic cross sections
 a) present calculation with 35 Hylleraas terms,
 b) present static approximation $\times 10^{-1}$,
 c) Chan and Fraser [5], d) Dirks and Hahn [6] $\times 10^{-1}$,
 e) Wakid and LaBahn [7], their approximation (e) $\times 10^{-1}$.

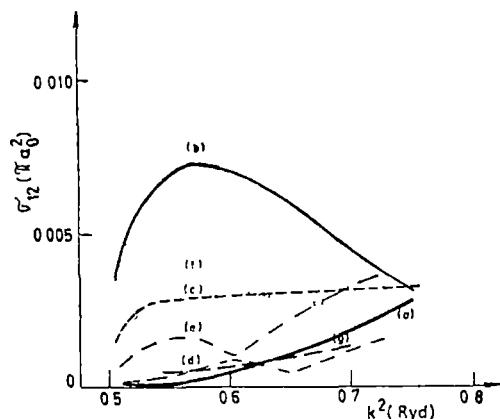


Fig. 2 S-wave partial positronium formation cross sections. Notations as in figure 1, except. d) Dirks and Hahn [6] $\times 10^{-1}$, f) Bransden and Jundt [11], their approximation B(1) $\times 10^{-2}$, g) Fels and Middleman [12], their model V

reliable than the results of Dirks and Hahn [6] and Wakid and LaBahn [7], taking as a criterium the closeness to the elaborate bounded theoretical results of Chan [5].

Conclusions. The advantage of using the Kohn method for a rearrangement problem is that a large body of calculations can be taken from the elastic scattering programs, the matrix elements of SQUARE and many of the matrix elements of SINGLE and COLUMN are identical with the matrix elements calculated in the elastic scattering case and the computation of the others implies only small modifications to the elastic scattering subroutines. On the other hand, the matrix manipulation can be performed as an extension of the elastic scattering case.

We have performed this calculation hoping that the good convergence of the Kohn variational elastic scattering phase shifts will be preserved in the two channels problem too. Our expectations were only partially fulfilled as only the variational \bar{R}_{11} showed a quasi-lower bound behaviour. However, our 35 Hylleraas terms calculation gave elastic and positronium formation cross sections in good agreement with the corresponding bounded results of Chan [5], which remain the best results to date. Our calculation gave better cross sections than all the other calculations reported in the literature. On these grounds we believe that a similar calculation in the helium case is worth to be performed. The results of such a calculation, which is a simple extrapolation of the elastic scattering programs [8,9], can be compared with the experimental positronium formation cross sections of Colemann et al [10].

R E F E R E N C E S

- 1 R. I. Câmpeanu, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Phys., **25**, 1, 11 (1980).
- 2 J. W. Humberston, Nucl. Phys., **69**, 291 (1965)
- 3 J. W. Humberston, J. B. G. Wallace, J. Phys. B, **5**, 1138 (1972).
- 4 C. Schwartz, Phys. Rev., **124**, 1468 (1961)
- 5 Y. F. Chan, PhD Thesis, University of Western Ontario (1972) and Y. F. Chan, P. A. Fraser, J. Phys. B, **6**, 2504 (1973).
- 6 J. F. Dirks, Y. Hahn, Phys. Rev. A, **3**, 310 (1971).
- 7 S. E. A. Wakid, R. W. LaBahn, Phys. Rev. A, **6**, 2039 (1972)
- 8 J. W. Humberston, J. Phys. B, **6**, L305 (1973).
- 9 R. I. Câmpeanu, J. W. Humberston, J. Phys. B, **8**, L244 (1975)
- 10 P. G. Coleman, T. C. Griffith, G. R. Heyland, T. L. Killen, J. Phys. B, **8**, L185 (1975)
- 11 B. H. Bransden, Z. Jundi, Proc. Phys. Soc., **92**, 880 (1967).
- 12 M. F. Feis, M. H. Middleman, Phys. Rev., **163**, 129 (1967)

FORMAREA POZITRONIULUI ÎN HIDROGEN

(Rezumat)

Sunt prezentate rezultatele obtinute prin aplicarea metodei Kohn la problema formarii pozitroniului in hidrogen, o problema tipica de rearanjare in cociuniri atomice. Se arata ca R_{11} varational se modifica monoton cu cresterea numarului de termeni Hylleraas din functia de unda a sistemului, in timp ce pentru celelalte elemente ale matricei R se observa oscilatii. Rezultatele obtinute cu 35 de termeni Hylleraas sunt in bun acord cu rezultatele obtinute de Chan cu metoda cuplajului strins intre canale si 26 de termeni Hylleraas.

COMPETITION BETWEEN THE ASSOCIATION TENDENCY OF THE METALLIC COMPLEXES AND THE STRUCTURAL DEGREE OF THE SOLUTION

O. COZAR and V. ZNAMIROVSCHE

1. Introduction. One of the most important properties of the molecules is their association tendency. This fact has a great significance in biological and related systems [1]. A typical example is given by metallo-protoporphyrins in which the formation of the molecular aggregates in both solid state and solution was revealed [2].

The association degree of the cations species depends in the first time on the metallic ion concentration in the solution. This fact was evidenced in the case of Cu^{2+} ions which were doped in the molecular space of γ -irradiated polyvinyl alcohol gels [3].

The shape modification of the EPR spectra in terms of Cu^{2+} ions concentration was explained by the superposition of two absorption lines, one with well-resolved hyperfine structure, due to the isolated ions and another without structure due to the ionic clusters.

The clustering effect of the paramagnetic ions in solution may be also influenced by the structural degree of the solvent. Thus the presence of the ethanol in water leads to an increase in the hydrogen bonding number and consequently to a more highly ordered solution structure [4]. The EPR evidence for the structuring effect of the ethanol in water was reported in our previous papers [5–8].

The structural degree of the solvent may also be influenced by H–D isotope substitution, because the heavy water has a stronger structural tendency than the natural water [9].

In this paper we present some EPR results which confirm that the clustering effect of metallic complexes is influenced by the structuring degree of the solution.

2. Results and Discussion. The EPR spectra of Cu^{2+} , VO^{2+} and Mn^{2+} ions at 77 K in the water-ethanol mixture are modified by the increase of ethanol concentration from their characteristic shape in water, without structure, due to the clustering effect of ions, to the shape with a well-resolved hyperfine structure, due to the isolated ions in solutions (Fig. 1).

The water model advanced by Franklin-Wen [10] and quantitatively developed by Nemethy-Scheraga [11] suggests the polymeric nature of the

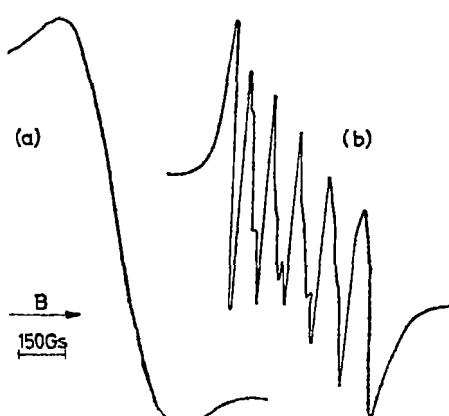


Fig. 1. E.P.R. spectra of Mn^{2+} ions at 77 K H_2O (a) and 35% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 65\%$ H_2O (b).

water. Thus, the liquid water may be considered as a mixture of a free water and a bond water.

The presence of metallic ion in water has a breaking effect on the structure of water in its immediate neighbourhood, imposing its own structure in the hydrated complex form [12]. Consequently, the paramagnetic ions are surrounded by the radial oriented water molecules. This fact has an unfavourable influence on the hydrogen bond formation, on the structure of water.

By freezing, the water has a reorganizing tendency but this is only partially realized because of the clusters of ions appearance. The interaction force among the metallic ions is greater than among the water molecules and the structural degree of the water is insufficient for an isolated fixation of the ions. The exchange interaction among the clustered ions leads to a coalescence of the hyperfine lines into a single EPR intensive line [3].

The presence of the ethanol in water leads to an increase of the rigidity of the solution structure on the base of the hydrogen bond [4]. So, for a certain concentration of ethanol the association forces among the solvent molecules are greater than those among the paramagnetic ions, determining by freezing an isolated fixation of the cations. In this case, the exchange interaction among the ions has disappeared and the EPR spectrum has resolved their hyperfine structure.

Evidently, between these extremely cases in terms of the paramagnetic ions and the ethanol concentrations in solution, may coexist as clustering ions as isolated ions so that EPR spectrum is a result of the superposition of the two described characteristic spectra. A similar behaviour was noticed in the case of $[\text{Cu}(\text{trien})\text{SCN}]^+$ complex. The EPR spectrum obtained in water at 77 K (concentration of 5 mg/cm³) consists of a single line at $g = 2,083$ (Fig. 2a) indicating a formation of $[\text{Cu}(\text{trien})\text{SCN}]^+$ clusters. In a mixture of 17% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 83% H_2O (Fig. 2b) was obtained an EPR spectrum with a well resolved hyperfine structure, indicating a fixation of the cations in isolated positions. The characteristic parameters are. $g_{||} = 2,185$, $g_{\perp} = 2,060$, $A_{||} = 156,6 \text{ Gs}$ and $A_{\perp} = 21 \text{ Gs}$.

In the case of the substitution of H_2O with D_2O and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ with $\text{C}_2\text{D}_6\text{OD}$ hasn't observable effect in comparison with the spectra from fig. 2. This shows that the isotope effect is not able to modify the number of isolated or associated cations.

By increasing the concentration of the cations to 10 mg/cm³ it was noticed that the cations aren't in totality fixed in isolated positions though the solvent contains 35% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Fig. 3a). The EPR spectrum will be characterized by an intense signal at $g = 2,083$ which is attributed to the clustering ions and by a diminished hyperfine structure due to the isolated ions. The number of the last is smaller than those associated.

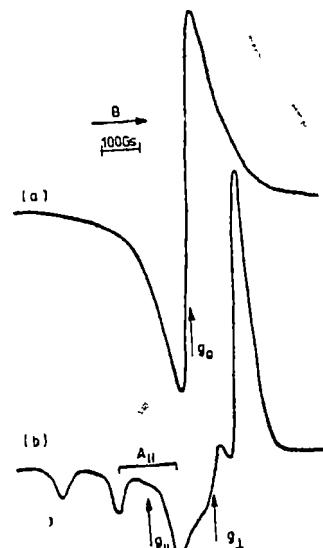


Fig. 2. E.P.R. spectra of $[\text{Cu}(\text{trien})\text{SCN}]^+$ in concentration of 5 mg/cm³ at 77 K: H_2O (a) and 17% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 83% H_2O (b).

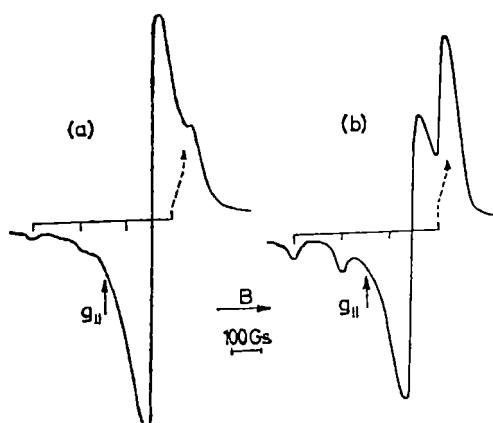


Fig. 3. E.P.R. spectra of $[\text{Cu}(\text{triene})\text{SCN}]^+$ in concentration of 10 mg/cm^3 at 77 K : 35% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 65\%$ H_2O (a) and 35% $\text{C}_2\text{D}_6\text{OD} + 65\%$ D_2O (b).

3. Conclusions. The experimental results reveal that between the association tendency of the metallic complexes and the structural degree of the solution a permanent competition exists. This determines the ratio of the associated ions and isolated ions, which appears in the shape of the EPR spectra.

Also, the solvent H—D isotope effect is noticed only when the two mechanism are comparable. In the case of a clear domination of one of them, the additional isotope H—D structural effect isn't enough for a sensitive exchange of the clustered and isolated ions number.

(Received September 23, 1980)

REFERENCES

1. E. D. Goddard (Ed.), *Advan. Chem. Ser.*, **84** (1968)
2. P. D. W. Boyd, T. D. Smith, J. H. Price, J. R. Pilbrow, *J. Chem. Phys.*, **56**, 1253 (1972).
3. S. Fujiwara, S. Katsumata, T. Seki, *J. Phys. Chem.*, **71**, 115 (1967)
4. C. F. Wells, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 204 (1970)
5. V. Znamirovski, O. Cozar, A. Nicula, *Molec. Physics*, **27**, 273 (1974).
6. O. Cozar, V. Znamirovski, I. Haidec, *J. Molec. Struct.*, **31**, 153 (1976).
7. V. Znamirovski, O. Cozar, A. Nicula, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Phys.*, **21**, 70 (1976).
8. V. Znamirovski, O. Cozar, *Acta Phys. Polonica*, **A42**, 3 (1972).
9. I. Kirshenbaum, *Physical Properties and Analysis of Heavy Water*, N.Y., 1951.
10. H. S. Frank, W. Y. Wen, *Disc. Farad. Soc.*, **24**, 133 (1957).
11. G. Némethy, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3382 (1962).
12. R. A. Horne, *Encycl. Chem. Technn.*, **21**, 668 (1970).

**COMPETIȚIA DINTRU TENDINȚA DE ASOCIERE A COMPLECȘILOR METALICI ȘI GRADUL
DE STRUCTURALIZARE AL SOLUȚIEI**

(Rezumat)

Se arată că între tendința de asociere a complecșilor metalici și gradul de structuralizare al soluției există o permanentă competiție. Aceasta determină raportul dintre ionii asociați și cei izolați, care se manifestă concret în forma spectrului R.P.E.

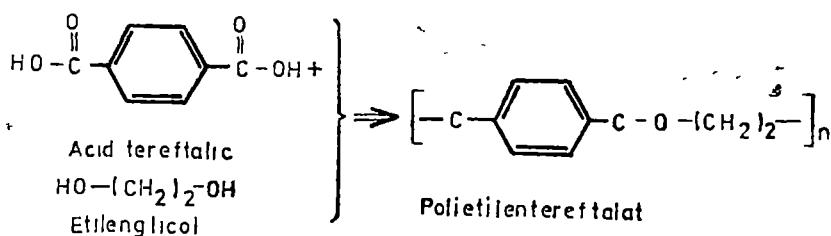
De asemenea efectul izotopic de solvent H-D este sesizabil numai atunci cind cele două mecanisme sunt comparabile. În cazul dominării nete a uneia dintre ele, structuralizarea suplimentară dată de substituția izotopică nu este suficientă pentru a schimba sensibil numărul ionilor izolați și asociați.

COMPORTAREA LA TEMPERATURI JOASE A CONSTANTEI
DIELECTRICE SI A UNGHIULUI DE PIERDERE A UNOR MATERIALE
DIELECTRICE ELECTROIZOLATOARE

GH. CRISTEA, V. CHIOREANU*, I. BARBUR

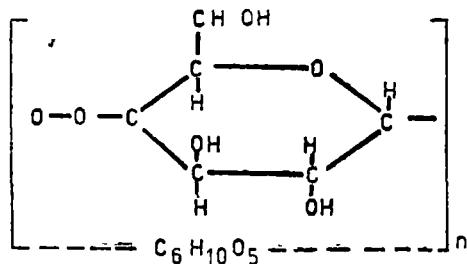
În lucrare sînt prezentate rezultatele măsurătorilor experimentale, în domeniul temperaturilor joase, asupra permittivității electrice relative ϵ , și a tangentei unghiului de pierdere $\operatorname{tg} \delta$, pentru materialele electroizolatoare indigene și mylar, preșpan, samicanită, H_2MSi și S_2MSi . În literatura de specialitate există numeroase referiri la proprietățile dielectrice ale materialelor de acest tip la temperatură camerei și peste această temperatură [1,2,3,4,5], dar lipsesc aproape total pentru domeniul temperaturilor criogenice. Preocupările mai recente din țară noastră în domeniul electrotehnicii au impus necesitatea extinderii materialelor electroizolatoare spre domeniul temperaturilor joase.

Descrierea materialelor [6, 7, 8]. Mylarul sau hostafanul este o rășină sintetică — tereftalat de polietilenă — cu molecule liniare, care se obține în urma polimerizării prin condensare a acidului tereftalic în etilglicol, după schema



Grupările CO imprimă materialului un caracter polar ceea ce determină în esență comportarea sa în cîmp electric.

Preșpanul este un carton din (sau pe bază de) celuloză ($C_6H_{10}O_6$), substanță macromoleculară cu celula structurală de tipul:



* Institutul Politehnic „Traian Vuia”, Timișoara.

Din formula chimică a celulozei se vede că fiecare inel al lanțului molecular conține trei grupări OH care atribuie substanței o polaritate pronunțată. Preșpanul se obține în urma presării în stare umedă a mai multor straturi subțiri de celuloză. În cazul preșpanului pe bază de celuloză, acesta este impregnat cu diferite uleiuri sau lianți.

H_2MSi și S_2MSi sunt substanțe anorganice stratificate, în compoziția cărora intră peste 50% mică naturală sub formă de muscovit $[K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O]$ sau flogopit $[K_2O \cdot 7MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 3H_2O]$. Foliiile de mică sunt presate la cald, cu liant siliconic, între două folii de masă plastică în cazul H_2MSi și de ţesătură de sticlă în cazul S_2MSi . Astfel de materiale se cunosc sub numele de micanite sau micafolii.

Samicanita este un material pe bază de mică. El se obține din mică măcinată și lianți anorganici, printr-o tehnologie asemănătoare obținerii hîrtiei din celuloză. Datorită naturii lor anorganice micanitele și samicanitele pot fi folosite ca material izolant la temperaturi pînă la $180^{\circ}C$.

Tehnica experimentală. Măsurările, atît pentru ϵ_r , cît și pentru $tg \delta$, au fost efectuate în curent alternativ, la frecvență de 1 kHz și valoare efectivă de 50V, cu ajutorul unei punți digitale automate, de tip E-315A, de fabricație poloneză. Variația temperaturii, între 77 și 273K, a fost obținută cu ajutorul unui dewar de construcție specială, prin evaporarea naturală a azotului lichid. Condensatorul de măsură este ecranat de însăși pereții dewarului (Fig. 1). Electrodul inferior al condensatorului de măsură este prelungit cu o tige de aluminiu care asigură conducția termică între azotul lichid, cu nivel variabil, și condensatorul cu probă. Pentru a elimina influența umidității asupra mărimilor dielectrice măsurate, măsurările au fost efectuate în atmosferă de azot. Atmosfera de azot a fost creată prin evaporarea azotului în dewar, întrucît dewarul a fost închis cu ajutorul unui piston prevăzut cu un orificiu îngust de evacuare, care are și rolul de a centra electrodul superior. Pentru ca toate probele să fie măsurate în condiții identice de presare între electrozi, electrodul superior a fost apăsat prin forță gravitațională a unei mase așezate pe electrodul superior. Temperatura a fost măsurată cu ajutorul unui termocuplu cupru-constantan, plasat în armătura inferioară a condensatorului, la o zecime de milimetru de probă, asociat cu un milivoltmetru digital. Precizia măsurătorilor a fost de $\pm 0,1\%$ pentru capacitate, $\pm 2\%$ pentru tangentă de delta și sub 1K pentru temperatură.

Rezultate experimentale. Observăm de la început că măsurările fiind efectuate la frecvență joasă (1kHz), proprietățile dielectrice ale tuturor materialelor sunt determinate de toate cele trei mecanisme principale de polarizare: polarizare electronică, polarizare ionică și polarizare dipolară, prin orientare. Pentru discuția ce urmează împărțim probele în două grupe: a) probe din materiale organice-myler (Fig. 2) și preșpan (Fig. 3), b) probe din materiale anor-

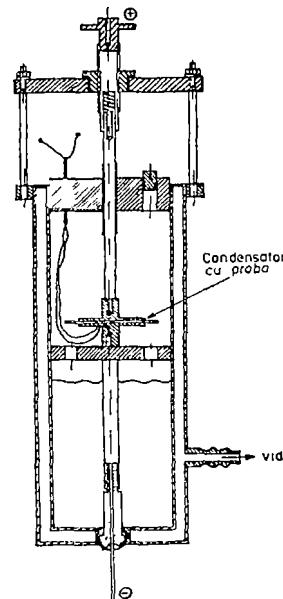
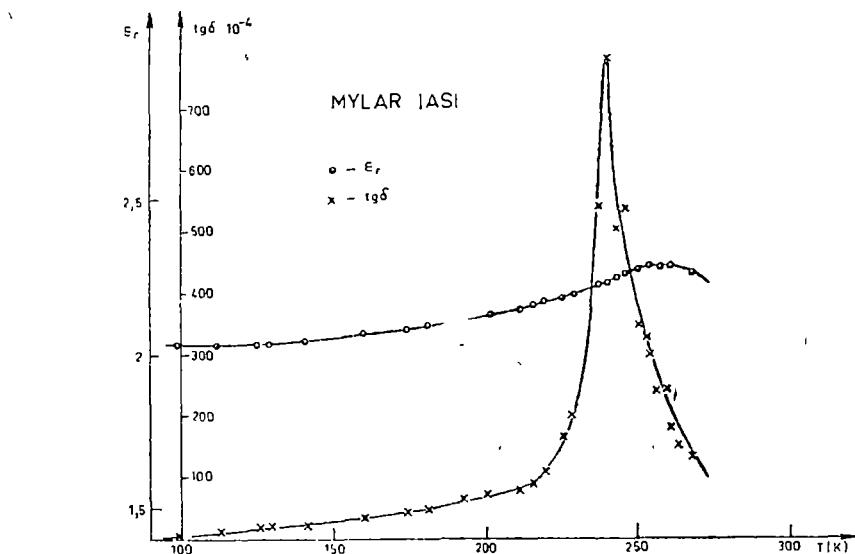
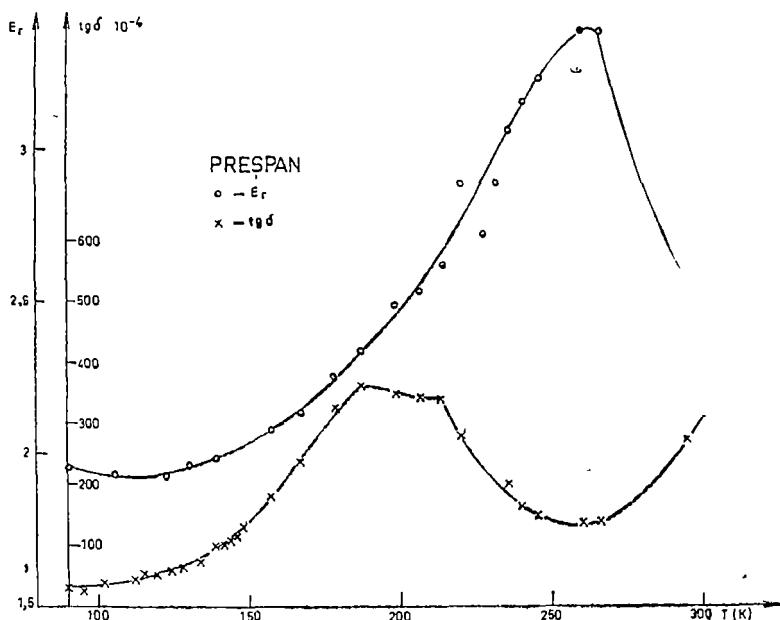


Fig. 1 Schema dispozitivului de măsură

Fig 2 Dependența de temperatură a parametrilor ϵ_r și $\text{tg}\delta$ pentru Mylar.Fig 3. Dependența de temperatură a parametrilor ϵ_r și $\text{tg}\delta$ pentru Prespan.

ganice — H_2MSi (Fig. 4), S_2MSi (Fig. 5) și samicanită (Fig. 6) Mylarul este proba cea mai omogenă din punct de vedere al compozиiei, deoarece la temperatură camerei mylarul este o masă amorfă de polietilentereftalat, cu caracter polar pronunțat. Cu scăderea temperaturii, la aproximativ 245K, ϵ_r și mai ales $\text{tg } \delta$ prezintă un maxim după care ambele mărimi scad monoton pînă la temperatura azotului lichid. De regulă, în substanțele anorganice astfel de maxime sunt puse pe seama tranzițiilor de fază. Datează fiind natura polară a materialului o astfel de tranziție de fază se poate manifesta și în cazul materialelor de natură organică. Prin urmare, cu excepția unui domeniu îngust de temperatură, proprietățile electroizolatoare ale mylarului se îmbunătățesc odată cu scăderea temperaturii.

Aceleași observații sunt valabile și în cazul preșpanului, cu deosebirea că datorită lianților care au fost introdusi pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice ale probelor, largimea picului maximului în valoarea lui ϵ_r este extinsă asupra unui domeniu relativ larg de temperatură. Pierderile dielectrice în preșpan prezintă o dependență de temperatură destul de complicată, manifestând un minim la aproximativ 265K, unde ϵ_r are maxim. Pentru preșpanul impregnat cu askarel (amestec de difenili ciorurăți) maximul în $\text{tg } \delta$ apare la temperatura de solidificare a impregnantului, temperatură care depinde de concentrația difenilului. La temperaturi apropiate de cea a azotului lichid atât ϵ_r , cât și $\text{tg } \delta$ scad pronunțat, ceea ce conferă preșpanului calitatea electroizolatoare superioare celor de la temperatura camerei.

Referindu-ne la micanite și la samicanită remarcăm că în cazul tuturor probelor la temperaturi în jur de 240K acestea manifestă o tranziție de fază în structura probelor, evidentiată prin salturi ale permisivității și pierderilor

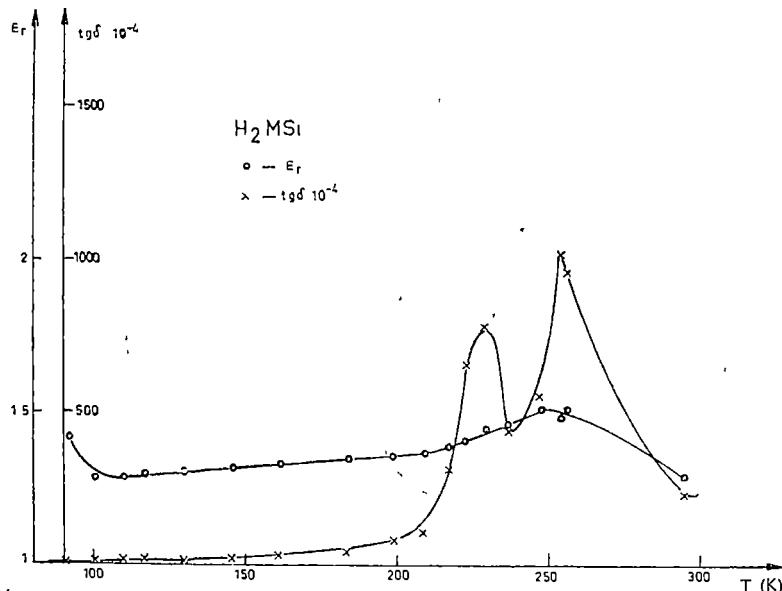


Fig. 4 Dependența de temperatură a parametrilor ϵ_r și $\text{tg } \delta$ pentru H_2MSi

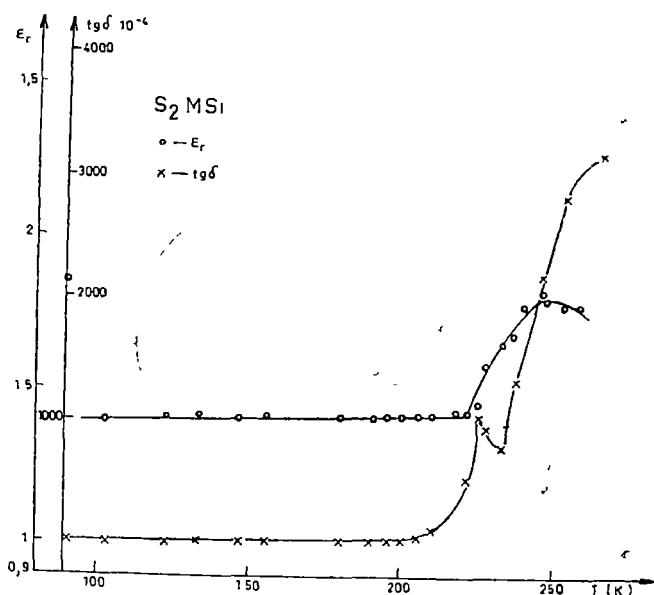


Fig. 5 Dependența de temperatură a parametrilor ϵ_r și $\text{tg}\delta$ pentru $S_2\text{MS}1$

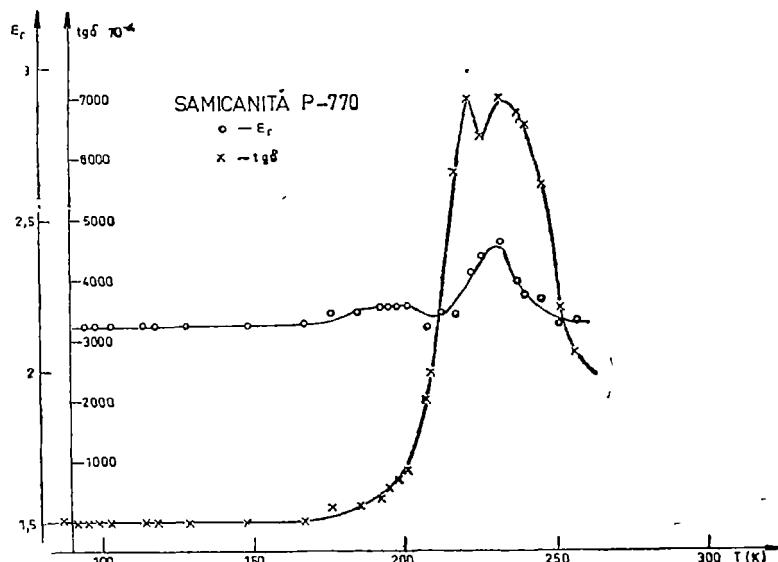


Fig. 6. Dependența de temperatură a parametrilor ϵ_r și $\text{tg}\delta$ pentru Samicanită

dielectrice. Din cauza structurii de tricomponente a acestor substanțe (mica, suportul și liantul) maximul în valorile lui ϵ_r și tg δ nu este unic ci se manifestă sub forma unei suprapunerî ale maximelor diferitelor componente. Este însă foarte semnificativă constanța față de temperatură a proprietăților electroizolatoare ale acestor materiale, începînd cu temperatura imediat inferioară celei de tranziție și pînă la temperatura azotului lichid.

Comparînd între ele cele trei materiale dielectrice anorganice observăm, la temperaturi joase, valoarea foarte mică a pierderilor în H_2MSi față de S_2MSi , pentru valori aproximativ egale ale lui ϵ_r . Această comportare poate fi explicată prin valorile mari ale pierderilor suportului din țesătură de sticlă pentru S_2MSi , comparativ cu pierderile în suportul de masă plastică al dielectricului H_2MSi . În cazul samicanitei proprietățile electroizolatoare sunt mult înrăutățite din cauza structurii poroase, deși omogene, a materialului.

Observațiile de mai sus, privind comportarea proprietăților dielectrice ale materialelor studiate, la temperaturi joase, au caracter calitativ. Aceasta datorită naturii foarte heterogene a probelor (cu excepția mylarului), atât din punct de vedere al compoziției și tehnologiei de preparare cât și sub aspectul structurii fizice.

(Intrat în redacție la 30 septembrie 1980)

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

- 1 V Lică, C Burdulea, *Materiale electroizolante (Îndreptar)*, Ed tehnică, București, 1969.
- 2 K Schmidt et al., ETZ B, 15, 603 (1963)
- 3 H. H. Race, R. J. Hemphil, General Electric Rev., 43, 492 (1940)
- 4 G I Duncan, M M Felger, Electrical Eng., 77, 318 (1958).
- 5 P Marcus, L Diaconu, V. Berinde, Electrotehnica, 13 (2), 53 (1965)
- 6 N P Bogorodițki, V V. Pasîncov, *Spravočnik po electrotehniceskim materialam*, vol. I, Moskva, 1960.
- 7 Gh Popescu et al., *Materiale electrotehnice — proprietăți și utilizări*, Ed tehnică, București, 1976
- 8 I V Koritskii, *Spravočnik po electrotehniceskim materialam*, vol 1—2, Moskva, 1974

LOW TEMPERATURE BEHAVIOUR OF DIELECTRIC PERMITTIVITY AND LOSSES OF SOME ELECTROINSULATING MATERIALS

(Summary)

The results on temperature dependence of dielectric permittivity and losses at low temperatures, for some indigen electroinsulating materials (mylar, pressboard, samicanite, H_2MSi and S_2MSi), are presented

The measurements showed that the electroinsulating properties of studied materials improve as temperature decreases. The critical values of ϵ_r and tg δ are supposed to be caused by structural transitions in materials.

TEMPERATURE AND COMPOSITION DEPENDENCE OF THE LIGHT TRANSMISSION OF CHOLESTERYL CHLORIDE-CHOLESTERYL CAPRATE MIXTURE

S. SELINGER, F. PUSKÁS, R. SCHWARTZ, A. JUHÁSZ

1 Introduction. In this paper the temperature and composition dependence of the transmittance is examined

It is known that when cholesteric liquids crystals are mixed, the resultant pitch depends not only on composition but also on temperature. The composition dependence of the pitch for a binary or a ternary liquid crystal mixture has been studied by many authors [1] K o z a w a g u c h i and W a d a [2] extended the continuum theory for binary mixtures. They explained experimental results by considering the difference of elastic constants in component molecules

2 Experimental methods. Cholesteryl chloride (CCl) and cholesteryl caprate (CC) used in our experiments were synthetized at the I C C F Filiala Cluj

These two components in 50% 50%, 75%. 25% and 25% 75% molar percents are heated up to the isotropic phase, stirred well and used as a sample. The temperature of the sample is controlled within the accuracy of 1°C and it is measured by a thermocouple placed in an oven placed around the sample

The light beam from the colimator passes through a 20 mmΦ hole centrally on the sample.

The apparatus used to measure of transmittance characteristics of the liquid crystal sample is Luxmeter type PU 150 METRA

The polarization plane of the transmitted light rotates due to the optical activity in cholesterics

The pitch can be calculated from the optical rotatory power r [3] by the relation

$$P = \frac{r\lambda^2}{45(\Delta n)^2} \quad (1)$$

Where Δn is the birefringence and represents the difference between the maximum and the minimum indices of refraction in a cholesteric layer, and λ is the wavelength of the sodium light

When a cell is placed between crossed linear polarizers, the light transmission for normal incidence is given by

$$I = \sin^2(2\Phi) \sin^2\delta/2 \quad (2)$$

with

$$\delta = 2\pi d \Delta n / \lambda$$

$$\Delta n = (n_e - n_0)_{\max} \cdot \sin^2\varphi$$

$$\varphi = \varphi(t)$$

φ is the angle between the liquid crystal optic axis and the direction of propagation of the incident light, Φ is the angle between the direction of the light

polarization and the projection of the liquid crystal optic axis onto a plane parallel to the surface of the cell, d is the thickness of the liquid crystal layer; δ is the relative phase retardation

The angle φ is determined by the temperature. Under the influence of the temperature the liquid crystal molecules are rotate around their optical axis, thus causing nonuniform light transmission

The cell is heated up to the vicinity of the clearing temperature and cooled down again

3 Experimental results. The transmission at the white natural light dependence of the temperature for CCl(50%) - CC(50%), CCl(75%) - CC(25%) and CCl(25%) - CC(75%) mixtures is shown in Figure 1. The plot shows sharp breaks in the curves at different transition temperatures. The breaks in the curves indicate phase changes.

Figures 2. and 3 show the transmission of the light when sample is situated between the polarizing plates by turning the one plate by 45° and 90° respectively

4 Discussion. If the angle between the polarizing plates is 45° transmission decreases by about half and is no longer dependent on composition.

If the angle increase at 90° transmission continues to diminish in accordance with value of the transmittance in natural light. In this case, responsible for the unusual transmission is the concentration of the cholesteric structure.

The transmittance at the same temperatures when angle of the polarization is 90° depends on molar percents of the components. This values of the transmittance is different from that obtained for the case when the sample consist of only CCl or CC

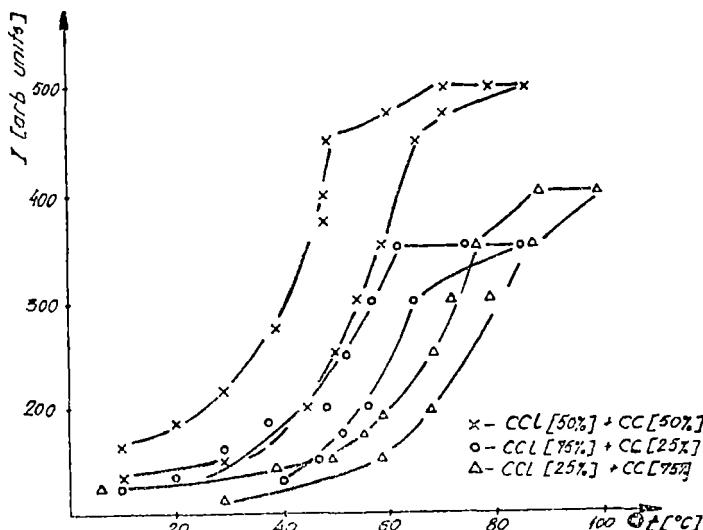


Fig 1 Temperature dependence of light transmission through in a CCl-CC mixture Incident light is natural light

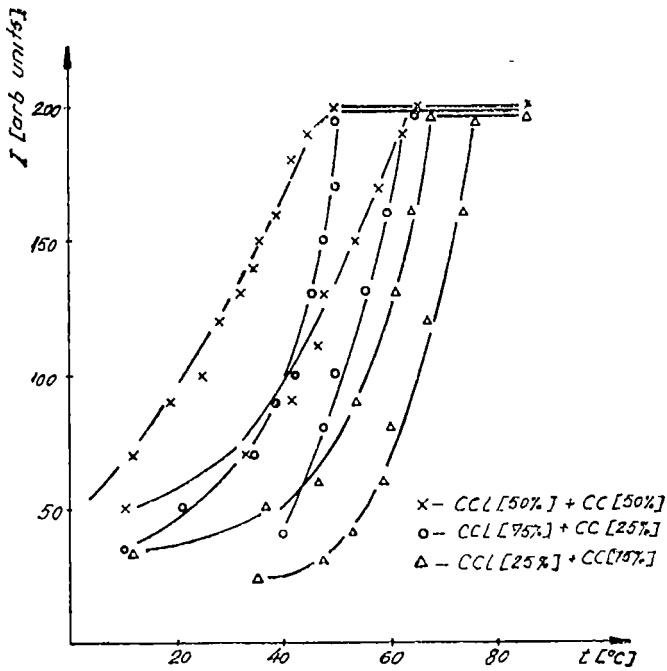


Fig. 2. Temperature dependence of light transmission through in a $\text{CCl}-\text{CC}$ mixture. Sample is there between the polarizing plates rotated by 45°

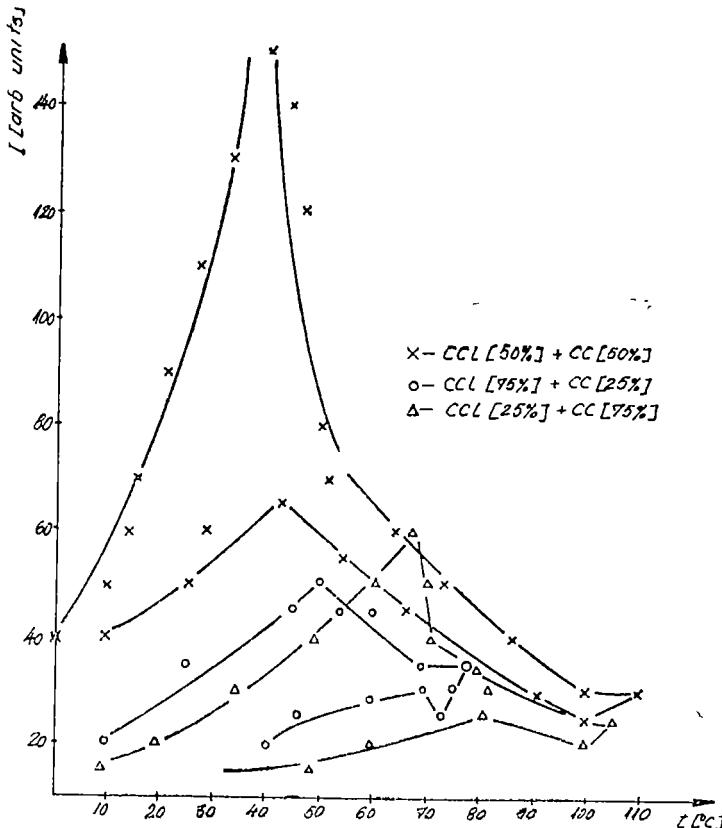


Fig. 3 Temperature dependence of light transmission through in a $\text{CCl}-\text{CC}$ mixture. Incident light is linear polarized,

5. Conclusion. The breaks in curves indicate phase changes, but the optical method used in this study may not necessarily measure true thermodynamic transition temperatures, since a change in translucency may be due to causes other than a phase transition. However, generally, the agreement between the transition temperatures obtained by this method agrees well with data obtained by other methods [4].

The composition variation of the transmittance in the linear polarized light in the CCl — CC mixtures is more pronounced thanks to the optically active nature of the cholesteric structure.

(Received October 30, 1980)

R E F E R E N C E S

1. J. W. Park and M. M. Labes, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 31, 335 (1975)
2. H. Kozawaguchi and M. Wada, Japan. J. Appl. Phys., 14, 657 (1975)
3. S. Selinger, R. Schwartz and A. Juhász, Submitted to Revista de Chimie
4. S. Selinger and F. Puskás, (to be published)

DEPENDENȚA TRANSMISIEI LUMINII DE TEMPERATURĂ ÎNTR-O MIXTURĂ DE CLORURĂ DE COLESTERIL-COLESTERIL CAPROAT

(Rezumat)

În lucrare este prezentată dependența de temperatură și de compoziție a transmisiei luminișului într-o mixtură de clorură de colesterol (CCl) și colesterol caproat (CC) având procente molare după cum urmează: CCl(50%) — CC(50%), CCl(75%) — CC(25%) și CCl(25%) — CC(75%).

Metoda optică folosită în experiențele noastre este destinată determinării tranziției de fază. Temperaturile de tranzitie sunt în concordanță cu datele obținute de noi prin alte metode. Se observă că odată cu variația procentajului molar a componentelor are loc o variație mai pronunțată a transmisiei luminișului linear polarizate.

RADIOACTIVITATEA GAMA A APELOR TERMALĂ DIN VALEA CERNEI

C. COSMA, I. MASTAN, V. ZNAMIROVSCHI, N. GOOPENȚA*

1 Introducere. Măsurători anterioare efectuate asupra radioactivității apelor provenite din surse geotermale și izvoare minerale [1] au stabilit că cea mai radioactivă apă din România se găsește în Valea Cernei și anume la grupul de izvoare cunoscut sub denumirea de „Șapte calde dreapta”, situate pe malul drept al râului Cerna în amonte de stațiunea Băile Herculane [2–5].

Apele geotermale din Valea Cernei sunt intens utilizate în tratamentul diferitelor afecțiuni. Tot în această zonă, la Cascadă, a fost măsurată și cea mai mare concentrație de ioni negativi din România. Din punctul de vedere al concentrației de ioni negativi din atmosferă stațiunea Băile Herculane este asemănătoare cu stațiunea Davos din Elveția [6], având efecte terapeutice de mare însemnatate. Rezultatele obținute în tratamentul medical au făcut ca în ultimii ani stațiunea Băile Herculane să capete o puternică dezvoltare. Din această cauză în stațiune și în vecinătatea ei au fost efectuate în ultimul timp mai multe foraje și scopul captării unor noi surse de apă geotermală.

Compoziția chimică și radioactivitatea gazelor ce însoresc apele termale din Valea Cernei au fost măsurate recent, rezultatele găsindu-se în lucrările [7–9]. Odată cu măsurătorile asupra compozиției chimice și radioactivității acestor gaze am considerat utilă și o investigare asupra radioactivității noilor surse de apă termală precum și o remăsurare a surselor deja cercetate [5].

2. Metoda experimentală. Posibilitatea măsurării radioactivității apelor cu conținut de radon (^{222}Rn) prin detecția radiației γ se bazează pe faptul că doi dintre urmășii radonului și anume $^{214}\text{Pb}(\text{RaB})$ și $^{214}\text{Bi}(\text{RaC})$ sedezintegreză emițind în proporție însemnată fotoni γ [10]. Metoda folosită pentru măsurarea radioactivității γ a probelor de apă și gaze cu ajutorul unei instalații de spectrometrie γ cu patru canale de tip NP424 este descrisă în lucrările [9, 11]. Volum mari din probele recoltate (0,5 l) sunt măsurate într-o geometrie inelară cunoscută, folosind vasul de probe NY424 astfel că factorul de unghi solid, Ω , se poate calcula. Eficacitatea instalației, ε , a fost determinată în regim integral cu ajutorul surselor etalon ^{137}Cs și ^{241}Am de activitate cunoscută fixând pragul astfel încât radiația cu energie mai mică de 40 keV să fie tăiată. În fiecare caz în calcul s-a folosit valoarea medie a cel puțin cinci măsurători, iar rezultatele au fost corectate față de fondul introdus de aceeași cantitate de apă distilată.

Pentru calculul activității în nCi/l s-a folosit relația

$$A = A' \frac{1}{37} \frac{4\pi}{\Omega} \frac{1}{\varepsilon} \frac{f_a}{\bar{n}} \quad (1)$$

în care A' este viteza de numărare în imp/s/l pentru o probă de 0,5 l, $\bar{n} = 2,5$ este numărul mediu de fotoni γ emiși de ^{214}Pb și ^{214}Bi aflați în echilibru radio-

* I B T Băile Herculane

activ cu radonul, la o dezintegrare α a acestuia din urmă [10], iar $f_a = 1,2$ este un factor care ține seama de absorbția și autoabsorbția radiației γ . Pentru ϵ și Ω s-au folosit valorile din [9] și anume $\epsilon = 38\%$ și $\Omega = 3,92$ steradiani

La ridicarea spectrului γ al probelor de apă s-a lucrat în regim diferențial, instalația fiind în prealabil etalonată energetic folosind surse de ^{241}Am , ^{137}Cs și ^{60}Co .

Probele au fost recoltate în sticle de 0,5 l sau 1 l avînd grija ca la umplerea sticlei să nu se producă barbotarea apei, săracind astfel conținutul în radon al acesteia. Sticlele au fost închise ermetic. Radioactivitatea probelor de apă astfel recoltate a fost măsurată după 2–3 zile de la recoltare, interval de timp suficient pentru instalarea echilibrului radioactiv dintre radon și cei doi urmași γ radioactivi ai acestuia, menționati mai sus.

Umplerea vasului de probă cu apa din sticle s-a făcut cu ajutorul unui furtun de cauciuc pentru evitarea barbotării.

Activitățile calculate cu relația (1) au fost recalculate pentru momentul recoltării cu relația .

$$A_0 = A \exp \left\{ \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \Delta t \right\} \quad (2)$$

unde Δt este intervalul de timp scurs între momentele recoltării și măsurării probei, iar $T_{1/2} = 3,82$ zile este timpul de înjumătățire al ^{222}Rn .

3 Rezultate și discuții. Măsurările efectuate recent [9] de către autori prezentei lucrări asupra radioactivității gazelor naturale care însotesc apele termale din Valea Cernei au demonstrat în mod clar că radioactivitatea acestor gaze se datorează în exclusivitate radonului (^{222}Rn). Este astfel de așteptat ca o parte din radon să fie dizolvat în apele termale cu care ajunge la suprafață. Spectrul γ din fig. 1 demonstrează acest fapt. În această figură sunt prezentate datele obținute pentru o probă de 0,5 l de apă recoltată de la sonda Scorilo. Picul de 610 keV apărut în spectru atribuit ^{214}Bi precum și picul de 350 keV atribuit ^{214}Pb pun în evidență existența ^{222}Rn care este precursorul acestor doi radionuclizi.

Măsurînd variația în timp a radioactivității apelor termale din Valea Cernei s-a obținut pentru timpul de înjumătățire valoarea de $T_{1/2} = 3,8$ zile care este tocmai timpul de înjumătățire al radonului 222 . Spectrul γ din fig. 1, împreună cu timpul de înjumătățire de 3,8 zile, demonstrează că radioactivitatea apelor termale din Valea Cernei se datorează aproape în exclusivitate radonului. În plus, în cazul în care probele de apă au fost barbotate, scoțind astfel radonul din probă, activitatea probei scădea rapid în timp indicînd un timp de

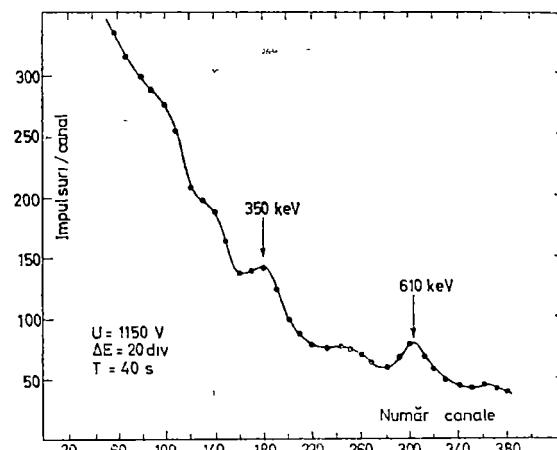


Fig. 1 Spectrul γ al unei probe de apă recoltată la Sonda Scorilo

înjumătățire de ordinul zecilor de minute. În acest context reamintim că timpii de înjumătățire pentru cei doi urmași γ radioactivi ai radonului, ^{214}Pb și ^{214}Bi , sunt 27 minute și respectiv 19,7 minute. Deci radioactivitatea γ a probelor de apă se datorează celor doi urmași RaB și RaC, aceștia găsindu-se în echilibru radioactiv cu radonul dizolvat în apă. Ca urmare, pentru calculul activității radonului conținut în probă se pot folosi relațiile (1) și (2) care au fost folosite și în lucrările anterioare [9, 11].

Rezultatele măsurătorilor efectuate asupra probelor de apă recoltate din 17 surse geotermale diferite din Valea Cernei cuprinse între Șapte izvoare calde dreapta și Fabrica de var, prelucrate cu relațiile (1) și (2), sunt prezentate sintetic în tabelul 1.

Din tabelul 1 se observă că pentru probele recoltate de la Șapte calde dreapta activitatea măsurată de noi în doi ani consecutivi a dat valori apropiate și în bună concordanță cu rezultatele din lucrările anterioare [1–5]. Subliniem faptul că în lucrările citate măsurătorile au fost efectuate asupra radonului scos din apă prin barbotare și compararea activității α a acestuia cu cea a unei probe etalon. Numerotarea celor trei izvoare de la Șapte calde dreapta este făcută în sensul de curgere a Cernei, temperatura acestora crescând de la izvorul 1 spre izvorul 3. După cum se observă de asemenea din tabelul 1, activitatea acestor izvoare scade odată cu creșterea temperaturii lor urmărind variația cu temperatura a coeficientului de dizolvare a radonului în apă. Comparată cu activitatea gazelor [9], raportul acestora dă o valoare apropiată de coeficientul de dizolvare la temperatura respectivă ($\sim 0,13$).

Activități însemnate au fost obținute și pentru probele recoltate din forajele mai noi Scorilo, Fabrica de var, Traian precum și de la izvoarele Higheia și Diana. Activitățile mai mari pentru probele de apă recoltate din aceste surse și de la Șapte calde dreapta sunt confirmate și de radioactivitatea mai pronunțată a gazelor însoțitoare [9].

Pe de altă parte, în cazul surselor enumerate mai sus există o variație destul de pronunțată a radioactivității acestora, variație care depășește erorile de măsură. În legătură cu aceste variații de radioactivitate subliniem faptul că și compoziția gazelor ce însoțesc aceste ape variază în limite destul de largi [7,8]. Pentru a înțelege caracterul variației radioactivității apelor termale din Valea Cernei ar fi necesare măsurători sistematice efectuate de-a lungul cîtorva ani consecutivi.

Rezultatul diferit obținut de noi pentru proba nr 11 de la Higheia, față de rezultatul din lucrarea [5], se explică prin faptul că în ultima perioadă acest izvor a fost reamenajat fiind folosit recent și în cură internă.

În lucrările noastre anterioare [9, 12] am arătat că aeroionizarea negativă puternică din Valea Cernei se datorează în primul rînd radioactivității pronunțate a gazelor naturale care ajung la suprafață prin multimea de fisuri adânci a albiei Cernei. O parte a acestor gaze, inclusiv radonul, rămân dizolvate în apă Cernei. Măsurători efectuate de-a lungul mai multor ani și prezentate sintetic în lucrarea [6] arată că aeroionizarea negativă cea mai puternică apare la Cascadă (amonte de complex Roman). Mecanismele propuse de noi pentru explicarea excesului de ioni negativi din această zonă sunt formarea de electroni hidratați și apariția unui exces de radon în atmosferă prin barbotarea apei. Pentru verificarea ultimului mecanism am măsurat radioactivitatea unor probe de apă din Cerna recol-

Tabel 1

Valorile activității în nCi/l pentru probele de apă din Valea Cernei

RADIOACTIVITATEA APELOR DIN VALEA CERNEI

Nr. probei	Locul recoltării	Data recoltării		martie 1978		aprilie 1979		iunie 1979		iunie 1980		septembrie 1980		Alte măsură- tori [1,5]
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
1	Şapte calde dreapta (1)	—	—	—	—	22,68	56,7	19,31	48,3	—	—	—	—	
2	Şapte calde dreapta (2)	—	—	—	—	21,52	53,8	19,04	47,6	—	—	—	—	20,54
3	Şapte calde dreapta (3)	—	—	—	—	19,67	49,2	18,71	46,7	—	—	—	—	
4	Sonda Scorilo	4,11	10,3	2,77	6,9	—	—	4,75	11,8	—	—	—	—	
5	Sonda Fabrica de var	—	—	2,05	5,1	—	—	4,4	11	—	—	—	—	
6	Sonda Neptun	—	—	0,72	1,8	—	—	1,19	2,9	—	—	—	—	
7	Sonda Decebal	—	—	0,7	1,7	—	—	0,28	0,7	—	—	—	—	
8	Izvor Venera	1,17	2,9	—	—	—	—	0,26	0,65	—	—	—	—	0,36
9	Sonda Traian	—	—	—	—	5,43	13,6	1,76	4,4	—	—	—	—	
10	Sonda Ghizela	—	—	—	—	—	—	0,25	0,6	—	—	—	—	
11	Izvor Higheia	—	—	—	—	—	—	2,18	5,5	—	—	—	—	6,08
12	Izvor Diana	—	—	—	—	—	—	3,52	8,8	—	—	—	—	
13	Sonda Abator	—	—	—	—	—	—	—	—	1,08	2,7	—	—	
14	Sonda Neptun (apă pt. stomac)	—	—	—	—	—	—	—	—	0,26	0,65	0,43	—	
15	Izvor Argus (apă pt. ochi)	—	—	—	—	—	—	—	—	0,73	1,8	0,52	—	
16	Apă din Cerna (amonte Cascadă)	—	—	—	—	—	—	1,12	2,8	—	—	—	—	
17	Apă din Cerna (aval Cascadă)	—	—	—	—	—	—	0,84	2,1	—	—	—	—	

(i), i = 1,2,3 — numărul izvorului

a — activitatea α a radonuluib — activitatea γ globală a radonului în echilibru cu urmașii săi ($b = 2,5 \text{ a}$)

tate în amonte și aval de Cascadă. Din analiza rezultatelor prezentate în tabelul 1 se observă o scădere a radioactivității apei în aval de Cascadă, fapt care confirmă pierderea prin barbotare a unei părți din radonul dizolvat.

Pe parcursul efectuării acestor cercetări am avut discuții interesante, schimburi utile de idei, cu Dr Ilie Cristescu directorul I B T Băile Herculane precum și cu Dr Simion Georgel, geolog principal la I G P S M S – București, cărora le aducem pe această cale mulțumirile noastre.

(Intrat în redacție la 31 octombrie 1980)

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

- 1 Á Szabó, *Ape și gaze radioactive în RSR*, Ed Dacia, Cluj-Napoca, 1978, p 111–121
- 2 G Atanasiu, Anuarul Inst Geol al României, vol VIII, București, 1929
- 3 T Donescu, G Ciortan, *Băile Herculane 1937–1938*, Ed Oficiul Național de Turism, București, 1938
- 4 A Sanielevici, J Auslaender, Bul secț st a Acad Române, XXX, 1 (1947).
- 5 Á Szabó, Stud cerc st, Fil Cluj a Acad RPR, 5, 46 (1954)
- 6 I Cristescu, *Tezaurul Cernei*, Ed Sport-Turism, București, 1978, p 46
- 7 I Mastan, V Znamirovski, I Pop, Protocol 01/03 01 1980 la Contractul de cercetare științifică 9, 1979
- 8 I Mastan, V Znamirovski, I Pop, Protocol 08/07 02 1979 la Contractul de cercetare științifică 2104, 1978
- 9 C Cosma, I Mastan, V Znamirovski, N Golopența, Stud cerc fiz (în curs de apariție)
- 10 N G Gusev, P P Dmitriev, *Kvantovoe izlucenie radioaktivnykh nuklidov*, Atomizdat, Moscova, 1977, p 312, 319
- 11 C Cosma, F Koch, *Studia Univ Babeș-Bolyai, Phys*, 25, 2, 64 (1980).
- 12 C Cosma, I Mastan, V Znamirovski, N Golopența, *Lucrările Simpozionului Național Progrese în Fizică, Cluj-Napoca, 19–21 iunie 1980* (în curs de apariție)

THE GAMMA RADIOACTIVITY OF THE GEOTHERMAL WATERS FROM CERNA VALLEY (S u m m a r y)

It was measured the γ – radioactivity of the geothermal waters from the Cerna Valley. By this method the radon concentration was determined, which was previously obtained by direct α – radioactivity measurements. The radon content of the water together with the local factors explain the great concentration of the negative ions and especially in the Cascada region of the Cerna Valley.

DETERMINAREA CONCENTRAȚIEI PĂMÎNTURILOR RARE ÎN DAVIDIT PRIN METODA ACTIVĂRII CU NEUTRONI

V. ZNAMIROVSCHI, M. SĂLĂGEAN*, A. MOTIU, C. NEGUCIOIU

Introducere. Daviditul, cunoscut și sub denumirea de ferutit este un mineral oxidic, cu o compoziție complexă, având formula generală $X_2Y_5O_{12}$, unde $X = U, Ce, La, Fe^{+2}, Fe^{+3}$, iar $Y = Ti, Fe^{3+}, Cr, V$. Se consideră că provine din senait, prin recristalizare la $1000^{\circ}C$.

Daviditul cristalizează în sistemul romboedric având raportul axial $c/a = 1,37$, parametru rețelei fiind $a_0 = 10,37 \text{ \AA}$, $c_0 = 20,87 \text{ \AA}$, iar $Z = 9$. Mineralul este de culoare închisă, proba analizată de noi având un aspect masiv. Eșantionul provine din Sudul Australiei de la Radium Hill (= Olary), zonă cunoscută pentru varietatea uraniferă de davidit [1–3].

Utilizarea procedeelor clasice de analiză a mineralelor a permis identificarea și dozarea numai a elementelor mai sus menționate.

Aplicarea metodei de analiză prin activare cu neutroni, aşa cum rezultă din prezența lucrare, a lărgit spectrui elementelor cunoscute, ca făcând parte din constituția chimică a daviditului. Datorită înaltei sale sensibilități, analiza prin activare cu neutroni are o largă aplicație în tehnica analitică multielementală.

Cunoașterea conținutului de pământuri rare în formațiunile geologice (roci și minerale) constituie un instrument valoros în studiile geoșimice, în scopul determinării provenienței și evoluției diferitelor tipuri de rocă, în studii cristaloșimice, precum și pentru valorificare economică [4].

În lucrare s-a folosit metoda analizei prin activare cu neutroni instrumentală, adică fără separări chimice, ca sursă de neutroni utilizându-se reactorul VVR-S al I.F.I.N. — București.

Metoda se bazează pe proprietatea nucleelor de a interacționa cu neutronii și de a se transforma în nuclee radioactive. Studiul radiațiilor caracteristice, emise de aceste nuclee, dă informații privind compoziția calitativă și cantitativă a probei.

Rezultate experimentale. S-au efectuat două seturi de iradieri și anume iradieri lungi și iradieri scurte.

În iradierile lungi, proba investigată împreună cu o probă standard GSP-1 [5–7] au fost iradiate 20 ore la un flux de neutroni de $10^{13} n/cm^2 \text{ s}$.

După iradiere, probele au fost transvazate din foile de aluminiu în care erau ambalate, pentru iradiere în cutii speciale de polietilenă plasate pentru măsurare în geometrii identice atât pentru probă cât și pentru etalon.

Pentru detectarea radiațiilor γ , s-a folosit un detector de Ge(Li) de volum 55 cm^3 cu o rezoluție de 4,5 keV la ^{60}Co , cuplat la un analizor de tip Canberra cu 4 096 canale.

Măsurătorile s-au făcut la tempi de răcire de 10 și 115 zile de la sfîrșitul iradierii, durînd între 10 minute și 1 oră.

* Institutul de fizică și inginerie nucleară, București

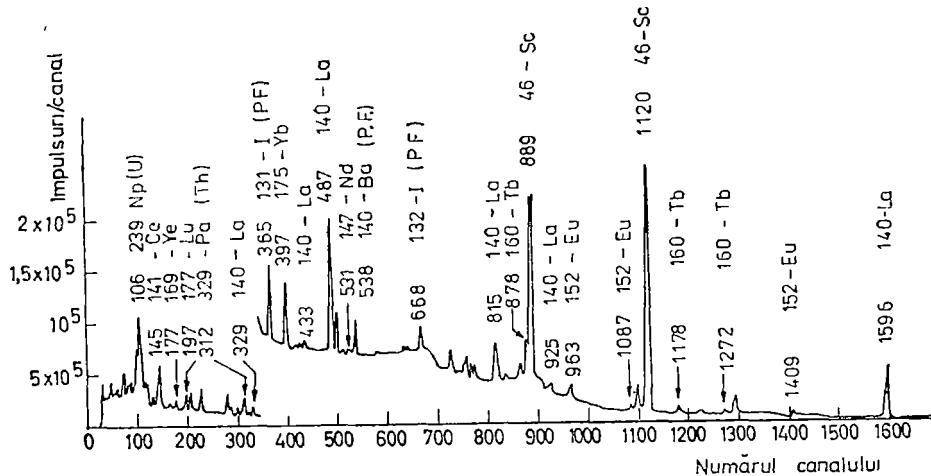


Fig. 1. Spectrul γ al probei de davidit după iradierea lungă (20 ore) și timpul de răcire de 10 zile

În figura 1 prezentăm spectrul probei de davidit după un timp de răcire de 10 zile. Se observă radiațiile γ caracteristice ale pământurilor rare La, Ce, Nd, Eu, Tb, Yb, Lu. Pe lîngă acestea proba mai conține și elementele Fe, Ta, Sc, Zr, Ba, Cr ale căror concentrații nu s-au determinat, neconstituind obiectul acestei lucrări. De asemenea, proba conține și elementele fisionabile U și Th. Se observă în spectru produsii de fisiune ^{131}I , ^{140}Ba , ^{132}I . Irradierea

scurtă s-a efectuat la poșta pneumatică existentă la unul din canalele orizontale ale reactorului, destinată urmăririi izotopilor cu tempi de înjumătărire scurți

Proba s-a iradiat 3 minute la un flux de 10^{11} n/cm².s. Figura 2 prezintă o porțiune a spectrului probiei de davidit măsurată 2 minute după un timp de răcire de 10 minute. Se observă radiațiile caracteristice ale Dy, element de interes, a cărui concentrație s-a determinat luînd ca etalon Dy_2O_3 iradiat împreună cu proba. Proba de davidit mai conține elementele Ti, Mn și V, ultimele două apărând în ultima porțiune a spectrului, neprezentată aici.

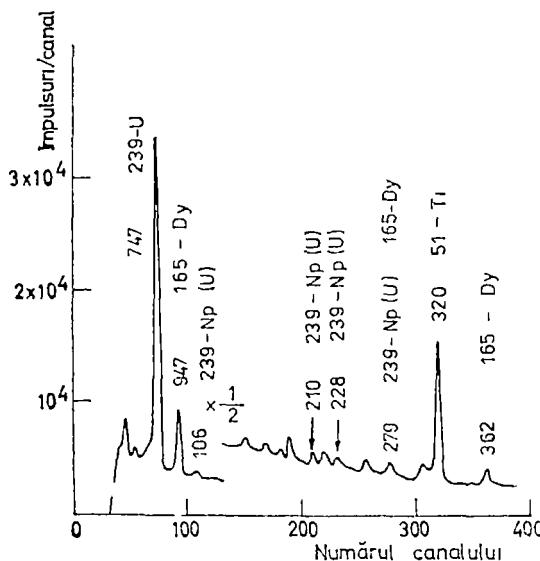


Fig. 2. Porțiaunea inițială a spectrului γ al probei de dioxid de carbonizat după iradierea scurtă (3 min) și timpul de răcire de 10 min.

Scopul lucrării fiind determinarea pământurilor rare, prezentăm în tabelul 1 cîteva caracteristici ale acestor elemente [7].

Tabel 1

Izotopul	Abundența izotopică (%)	Secțiunea de activare (barni)	$T_{1/2}$	E_γ (keV)	Interferență
^{140}La	99,91	8,9	40,2 ore	1596	$\text{U}(\text{n},\text{f})$
^{141}Ce	88,48	0,6	32,5 zile	145	$\text{U}(\text{n},\text{f})$ $^{59}\text{Fe}(143)$ $^{239}\text{Pa}(145)$
^{147}Nd	17,18	2	11,1 zile	531	—
^{152}Eu	47,77	5 900	12,7 ani	1408	—
^{160}Tb	99,99	46	72,1 zile	1272	—
^{165}Dy	28,18	800	139 min	94,7	—
^{169}Yb	0,14	11 000	31,8 zile	177	—
^{175}Yb	31,84	9	4.208 zile	396	$^{233}\text{Pa}(398)$
^{177}Lu	2,59	2 000	6,74 zile	208	$^{239}\text{Np}(210)$

În penultima coloană sînt prezentate numai energiile gama luate în considerare în calculul concentrațiilor. În cazul Yb s-au considerat doi izotopi ai acestuia, rezultatul privind concentrația fiind dat ca medie a celor două cazuri.

În ultima coloană sînt date posibilele interferențe cu radiațiile de interes din partea altor elemente prezentate în probă [8].

Din considerente de intensitate a radiațiilor și eficacitate de detecție, s-au efectuat corecțiile necesare, extrăgîndu-se contribuțiile elementelor care interferă din ariale radiațiilor pămînturilor rare.

Tabelul 2 prezintă rezultatele experimentale privind concentrațiile celor 8 pămînturi rare în probă de davidit, exprimate în ppm. În paranteză sînt date erorile absolute.

Tabel 2

Elementul	Concentrația (ppm)
La	17 460 (522)
Dy	5 340 (50)
Nd	1 362 (270)
Ce	1 035 (14)
Yb	360 (30)
Tb	86 (10)
Lu	45 (13)
Eu	20 (2)

Elementele sînt ordonate în sensul scăderii concentrației lor, observîndu-se că La și Dy au concentrații destul de mari.

(Intrat în redacție la 1 noiembrie 1980)

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

1. P. Ramdohr, *Die Mineralien und Ihre Verwachsungen*, Acad. Verlag, Berlin, 1960
2. M B Sobolewa, J A Perdowkina, *Minerali Urana*, Moskwa, 1957
3. A. W G Whittle, Radioactive minerals of South Australia, *J Geol Soc Austral* **2**, 59 (1954)
4. J C Laul, *Atomic Energy Rev*, **17**, 3 (1979)
5. F J. Flanagan, *Geochim Cosmochim Acta*, **37**, 1189 (1973)
6. A. O Brunfelt, E Steinnes, *J Radioanal Chem.*, **13**, 11 (1973)
7. J C Laul, L A Rancitelli, *J Radioanal Chem.*, **38**, 461 (1977).
8. C. M. Lederer, J M Holander, L Perlman, *Table of Isotopes*, John Wiley, N. Y., 1978

DETERMINATION OF RARE EARTHS CONCENTRATION IN DAVIDITE BY NEUTRON ACTIVATION METHOD

(S u m m a r y)

This work presents a quantitative analysis of davidite mineral using the neutron activation method. From the experimental data eight rare earths concentration (La, Dy, Nd, Ce, Yb, Tb, Lu, Eu) were determined.

ANALIZA PURITĂȚII UNOR ALIAJE CU TITAN PRIN ACTIVARE CU NEUTRONI

C. COSMA, O. COZAR, V. ZNAMIROVSCHI, I. POP

1. Introducere. Metoda activării cu neutroni este larg utilizată în analiza calitativă și cantitativă a unor elemente în concentrații foarte mici. În prezentă lucrare ne-am propus studiul unor materiale criogenice pe bază de titan, urinărindu-se în special determinarea elementelor feromagnetic (Fe, Co, Ni) care au o mare influență asupra comportării supraconductoare a acestora.

S-au analizat două probe, una conținând titan purificat electrolitic și repurificat prin evaporare în vîd (1), iar cealaltă titan din ferotitan (2).

Metoda absolută este mai rar folosită în analize cantitative deoarece fluxul de neutroni, secțiunea eficace de activare, factorul de schemă, precum și eficacitatea detectorului și unghiul solid în care se fac măsurările sunt mărimi nu întotdeauna suficient de bine cunoscute [1, 2].

Din această cauză, în general, este utilizată metoda relativă în care se iradiază împreună cu proba și etaloane de compoziție similară, unde concentrația elementelor căutate este cunoscută. În cazul în care proba de analizat are o compoziție chimică necunoscută, cum este cazul nostru, sunt necesare iradieri suplimentare prealabile pentru recunoașterea elementelor.

După ce elementele au fost identificate prin poziția fotopicurilor apărute în spectru și prin timpul de înjumătărire calculat din variația activității de sub fotopic [3–5], se trece la analiza cantitativă propriu-zisă. În acest scop se cintăresc eșantioane din proba de analizat și etaloane, introducindu-se în tuburi de cuarț în cazul activării la tempi lungi și în pungi de polietilenă în cazul iradierilor la tempi scurți. După iradiere se măsoară activitățile sub același fotopic, iar concentrația elementelor din proba necunoscută se calculează astfel:

$$c_s = \frac{(\text{activitatea probei})}{(\text{activitatea etalonului})} \cdot \frac{(\text{masa elementului din etalon})}{(\text{masa probei})}$$

unde activitățile sunt reduse la același timp de răcire și de măsură.

2. Rezultate și discuții. Activarea și măsurările au fost realizate în cadrul laboratoarelor I.F.I.N.-ului București. Iradierea s-a făcut folosind neutronii termici din reactorul de tip VVRS al acestui institut. Spectrele au fost ridicate cu ajutorul unui analizor multicanal Canberra cu 4 096 canale, echipat cu un detector Ge-Li având rezoluția de 5 keV și volum util de 55 cm³. Au fost efectuate două seturi de iradieri.

a) *Iradiere la tempi scurți.* Din cele două probe s-au cintărit cantități convenabile și s-au închis în pungi de polietilenă. Din proba 1 conținând titan repurificat electrolitic masa iradiată a fost de 16,6 mg, iar din proba 2 conținând titan din ferotitan, cantitatea a fost de 22,7 mg. Ca monitor de flux s-a folosit NaCl (4,6 mg), iar iradierile au fost efectuate cu ajutorul poștei pneumatice un timp t_{ir} = 3 minute la un flux de ~10¹¹ n/cm²·s. Timpul de măsură a

fost pentru ambele probe $t_m = 5$ minute, iar timpul de răcire de 8 minute pentru proba 1 și 18 minute pentru proba 2.

În figura 1 este dat spectrul γ al probei 1 din care s-au putut identifica următoarele elemente: ^{51}Ti (320, 607 și 927 keV), ^{64}Cu (511 și 1037 keV), ^{116}In (1291 keV), ^{52}V (1431 keV), ^{28}Al (1776 keV). Picul de 1458 keV aparține fondului introdus de izotopul ^{40}K .

Proba 1 a fost remăsurată după un timp de răcire de 57 minute, pe spectrul acumulat în timp de 10 minute identificindu-se elementele ^{56}Mn (845 keV), ^{51}Ti (320 keV) și ^{116}In (1290 keV).

Din spectrul obținut pentru proba 2 (fig. 2) s-au putut identifica elementele: ^{51}Ti (320, 607 și 928 keV), ^{64}Cu (510 keV), ^{56}Mn (845 și 1807 keV), ^{52}V (1431 keV), ^{28}Al (1775 keV). Picul de la 412 keV se datorăște dublei scăpări din energia de 1431 keV a vanadiului.

De asemenea din spectrul acumulat timp de 10 minute după un timp de răcire de 72 de minute au mai fost identificate picurile aparținând ^{187}W (685 keV), ^{56}Mn (845 și 1806 keV) și ^{24}Na (1366 keV).

Menționăm și faptul că în limitele unei precizii de 30–40% concentrațiile elementelor identificate mai sus se pot calcula și prin metoda absolută. Produsul dintre fluxul de neutroni și unghiul solid în care au fost efectuate măsurările a putut fi calculat din activitatea măsurată sub fotopicul de 1365 keV al ^{24}Na folosit ca monitor de flux. S-a găsit că $\Omega\Phi = 2,3 \cdot 10^{10}/\varepsilon$ (1365 keV), ε fiind eficacitatea detectorului pentru energie de 1365 keV a ^{24}Na .

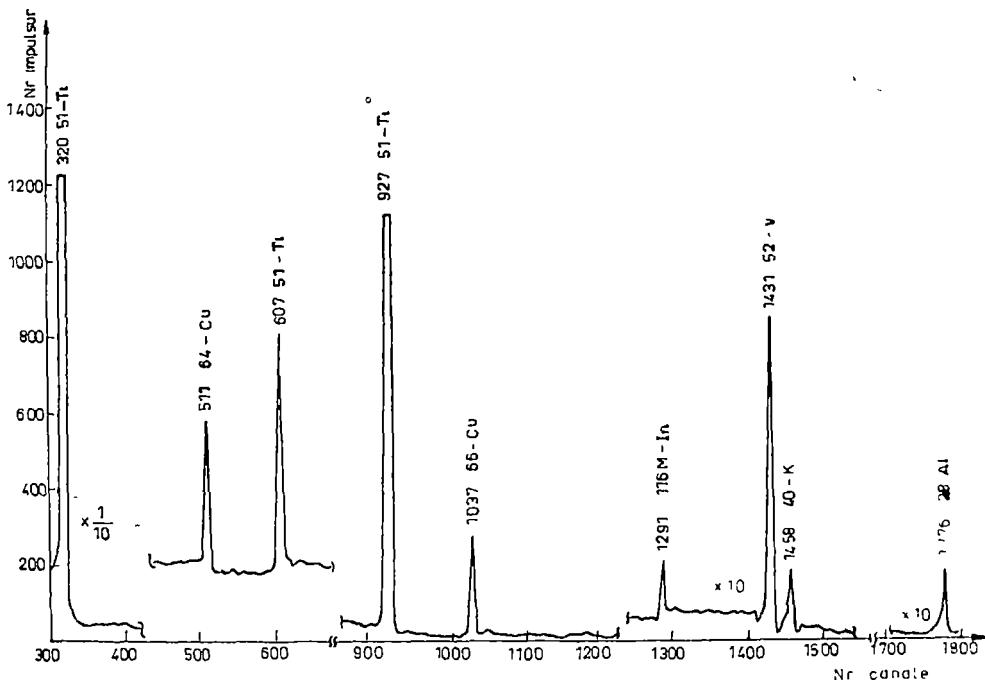


Fig. 1 Spectrul γ al probei 1 obținut pentru un timp de iradiere de 3 minute

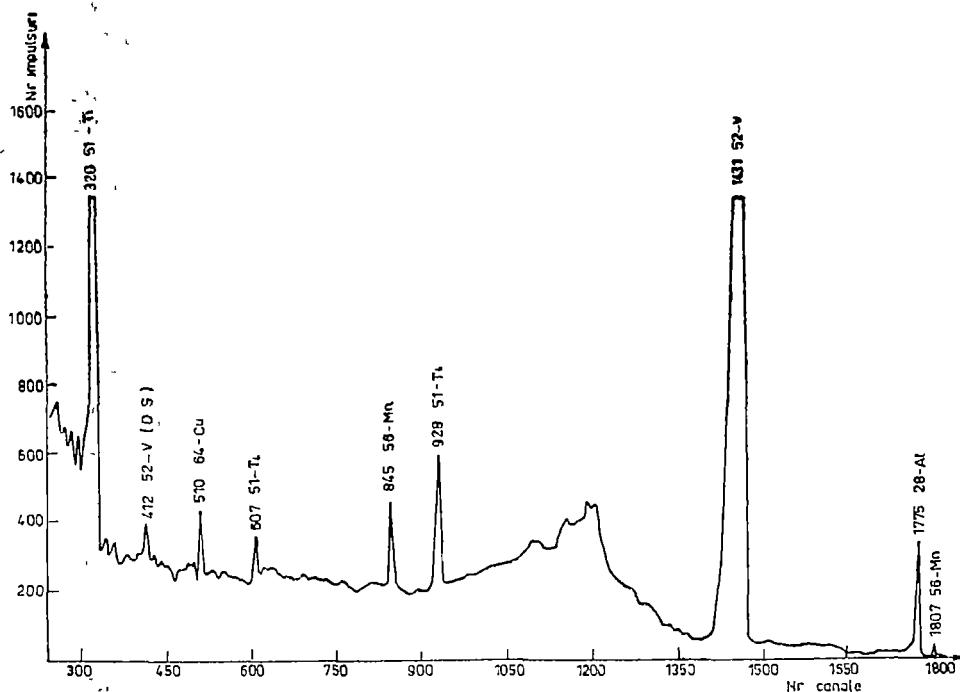


Fig. 2 Spectrul γ al probei 2 obținut pentru un timp de iradiere de 3 minute

b) *Iradiere la tempi lungi*: În acest caz eșantioanele din cele două probe au fost iradiate timp de 3,5 ore la un flux de $\sim 10^{11} \text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$. Deoarece s-a urmărit dozarea elementelor feromagnetice Fe, Co, Ni, împreună cu probele au fost iradiate și etaloane conținând aceste elemente. S-au folosit următoarele combinații: FeSO_4 (13,75 mg), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (7,2 mg) și NiO (1,8 mg). Spectrele au fost ridicate după un timp de răcire de 18–19 ore, acumularea lor (t_m) durînd 2 000 secunde.

Spectrul din figura 3 obținut pentru proba 1 (16,6 mg) a dus la identificarea următoarelor elemente: ^{64}Cu (511 și 1349 keV), ^{76}As (561, 660 și 1218 keV), ^{187}W (685 keV), ^{56}Mn (849 keV), ^{46}Sc (892 și 1124 keV), ^{24}Na (1373 keV), ^{140}La (1600 keV) și ^{42}K (1527 keV). Picurile de la 986, 1041 și 1316 keV au fost atribuite ^{48}Sc format prin reacția $^{48}\text{Ti} (n, p) ^{48}\text{Sc}$, iar cel de la 161 keV aparține ^{47}Sc provenit din ^{47}Ti tot printr-o reacție (n, p) . Picurile notate cu X nu au fost identificate.

În această probă, după cum se observă din figura 3, nu au apărut picurile elementelor căutate Fe, Co, Ni ceea ce înseamnă că ele au o concentrație foarte mică în proba 1. Pentru a determina concentrația acestora sînt necesare iradieri mai lungi (cîteva zile) la fluxuri mai mari ($\approx 10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$).

Figura 4 reproduce spectrul obținut pentru proba 2 (22,7 mg) identificîndu-se elementele ^{187}W (135, 207, 481, 554, 620, 626, 688, 775 și 868 keV), ^{59}Fe (194, 1102 și 1294 keV), ^{51}Cr (322 keV), ^{61}Cu (513 și 1350 keV), ^{76}As (561

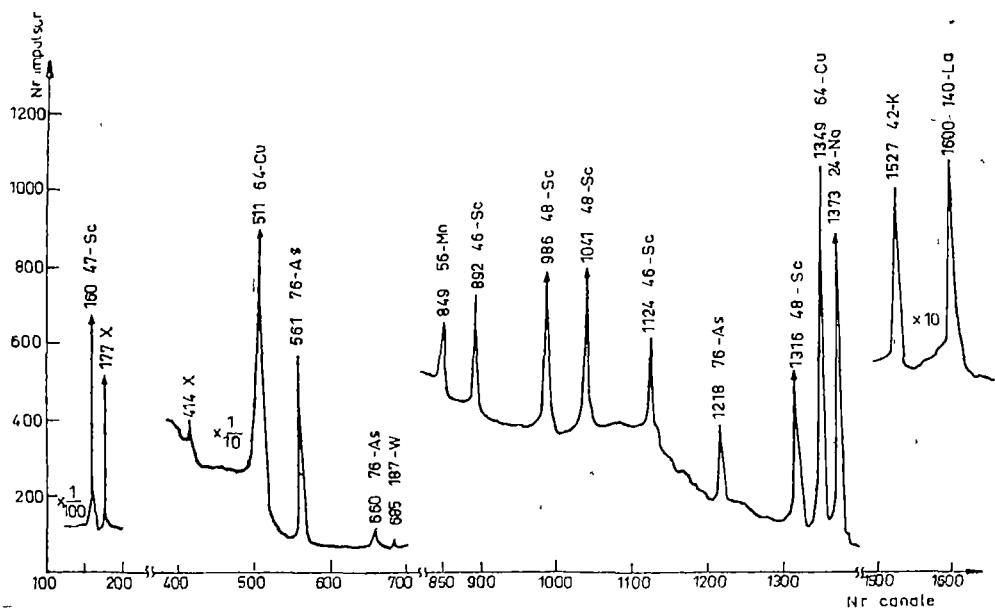


Fig. 3 Spectrul γ al probei 1 obținut pentru un timp de iradiere de 3,5 ore

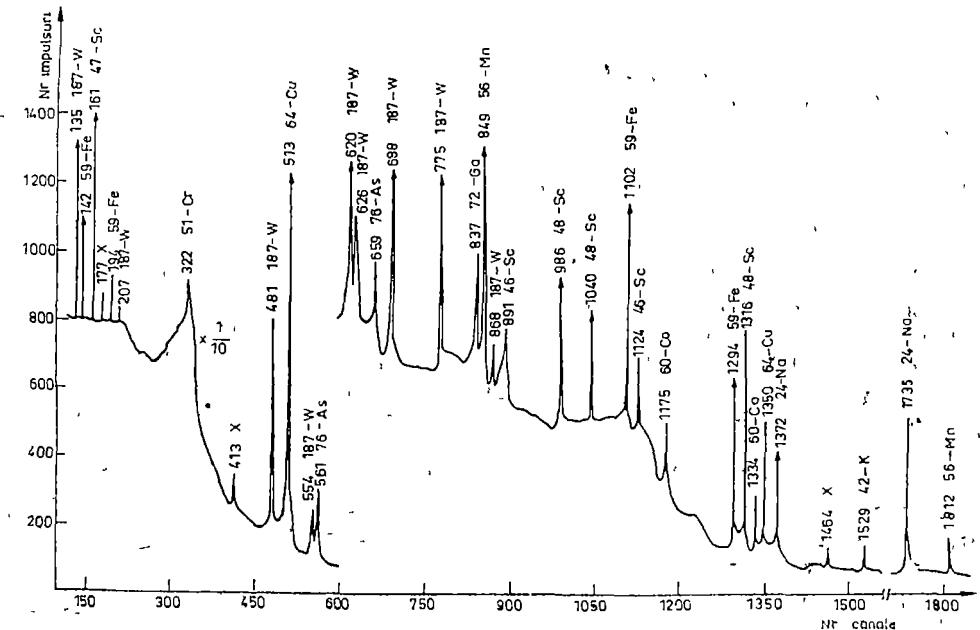


Fig. 4 Spectrul γ al probei 2 obținut pentru un timp de iradiere de 3,5 ore

și 659 keV), ^{56}Mn (849 și 1812 keV), ^{60}Co (1175 și 1334 keV), ^{24}Na (1372 și 1736 keV). Mai apar de asemenea elementele ^{47}Sc (161 keV), ^{48}Sc (986, 1040 și 1316 keV) provenite din ^{47}Ti și ^{48}Ti , precum și ^{46}Sc (891 keV) și ^{42}K (1529 keV). În această probă au apărut picurile Fe și Co, iar pentru determinarea Ni sînt necesari tempi de iradiere și fluxuri mai mari.

Determinarea concentrației de fier și cobalt din proba 2 s-a făcut măsurînd activitățile sub fotopicuri pentru elementele din probă și etaloane după metoda folosită în [6, 7]. Activitățile probei și etalonului au fost reduse pentru același timp de măsură, timpul de răcire fiind neschimbat. Energiile fotopicurilor sub care s-au măsurat activitățile, precum și celelalte mărimi care intervin în calcul, sînt trecute în tabelul următor:

Elementul	E (keV)	f (%)	Λ_m (imp)	$3\sqrt{F}$	$T_{1/2}$	t_m (s)	m_p (mg)	C_X (%)
$^{56}_{28}\text{Ni}$ (etalon)	812	87	1595	—	6,1 zile	300	1,8	—
$^{60}_{27}\text{Co}$ (etalon)	1173 1332	99,87 99,98	60033 52506	—	5,3 ani	200	7,2	—
$^{59}_{26}\text{Fe}$ (etalon)	1099 1291	44 55,5	622 449	—	45,1 zile	300	13,75	—
$^{60}_{27}\text{Co}$ (proba 1)	1175	98,78	—	180	5,3 ani	2000	16,6	<0,003
$^{59}_{26}\text{Fe}$ (proba 1)	1291	55,5	—	108	45,1 zile	2000	16,6	<1,08
$^{56}_{28}\text{Ni}$ (proba 1)	812	87	—	230	6,1 zile	2000	16,6	<0,18
$^{60}_{27}\text{Co}$ (proba 2)	1175 1334	98,87 99,98	1072 793	—	5,3 ani	2000	22,7	0,01
$^{59}_{26}\text{Fe}$ (proba 2)	1102 1294	44 55,5	12409 8618	—	45,1 zile	2000	22,7	74
$^{56}_{28}\text{Ni}$ (proba 2)	812	87	—	240	6,1 zile	2000	22,7	<0,13

unde f este factorul de schemă, Λ_m — activitatea măsurată sub fotopicul corespunzător, t_m — timpul de măsură, iar $3\sqrt{F}$ reprezintă limita de detecție [8], F fiind fondul pe un număr de 10 canale în regiunea energetică în care ar trebui să apară picul respectiv.

Se constată că elementele feromagnetice (Fe, Co, Ni) în proba (1) purificată electrolitic și repurificată prin evaporare în vid sînt în concentrații relativ mici, tinzînd spre utilizare în criogenie.

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

- 1 V P Guin, *Modern Trends in Activation Analysis*, vol I, 93, 1969
- 2 J Perdijon, *L'Analyse par activation*, Masson et Cie, Paris, 1967
- 3 J F Stehn, Nucleonics, **18**, 180 (1960)
- 4 C E Croutcham el, *Applied gamma-ray spectrometry*, Pergamon Press, London, 1960
- 5 N G Gusev, P P Dmitriev, *Kvantovoe izlucenie radioaktivnykh nuclidov*, Atomizdat, Moscow, 1977
- 6 V Znamirovschi și colab., Studia Univ Babes-Bolyai, Phys **25**, 2, 25 (1980)
- 7 L C Bate, S E Lindberg, A W Andrew, J Rad Chem, **32**, 125 (1960)
- 8 A Mizohata, T Mamuro, T Tsujimoto, J Rad Chem, **42**, 143 (1978)

PURITY ANALYSIS OF SOME TITANIUM ALLOYS BY NEUTRON ACTIVATION

(Summary)

It is analysed the composition of some titanium alloys using the neutron activation method. The concentration of the ferromagnetic elements (Fe, Co, Ni) in the electrolytic purified and vacuum evaporation repurified samples is smaller than in the iron-titanium so tending to the utilised limit in cryogenics.

REZONANȚA PARAMAGNETICĂ ELECTRONICĂ A CENTRILOR DE
ARGINT ÎN STICLE DE TIPUL $B_2O_3-Li_2O-SiO_2$ ȘI $B_2O_3-Li_2O-Al_2O_3$
IRADIATE GAMMA

LAVINIA COCIU, I. CIOGOLAŞ*, AL. NICULA

1. Introducere. Interesul acordat studierii prin metoda rezonanței paramagnetic electronice (RPE) a diferitelor sisteme sticloase care conțin argint și care au fost expuse unei radiații de energie înaltă, se datorează posibilității utilizării lor în dozimetrie, acestea dovedindu-se radiofotoluminiscente. Pe de altă parte, studiul asupra centrilor paramagneticici induși prin iradierea sticlelor oferă posibilitatea clucidării structurii acestora din urmă. În literatură se relatează [1] despre studiul centrilor paramagneticici produși în sticlele anorganice cu argint în urma iradierii lor la temperatura azotului lichid, măsurările RPE efectuându-se la aceeași temperatură. Zhitnikov și Peregud [2] constată dispariția, la temperatura camerei, a centrului paramagnetic Ag produs prin iradierea unor sticle fosfatice care conțin Ag_2O .

Această lucrare prezintă rezultatele studiului RPE a centrilor paramagnetic obținuți prin iradierea gamma, la temperatura camerei, a sistemelor sticloase $B_2O_3-Li_2O-SiO_2$ și $B_2O_3-Li_2O-Al_2O_3$, impurificate cu Ag_2O .

2. Metodica experimentală. Unul dintre sistemele studiate de noi conține 84 mol % B_2O_3 , 15 mol % Li_2O , 1% Al_2O_3 , acesta a fost impurificat cu Ag_2O în concentrații variabile între 0,15% și 10% din greutatea matricii de bază, indicate în tabelul 1. Sticlele din sistemul $B_2O_3-Li_2O-Al_2O_3$ au compoziția indicată în tabelul 2. Probele au fost preparate prin subrăcire, după menținerea amestecului de oxizi, timp de o oră, la temperatura de 1 000°C. Apoi probele au fost iradiate gamma, timp de 3 ore, la temperatura camerei. Măsurările de RPE au fost efectuate la temperatura camerei în banda X(3 cm).

3 Rezultate experimentale. Înainte de a fi iradiate gamma, probele studiate nu prezintă absorbție de rezonanță paramagnetică. Spectrele RPE ale sticlelor γ — iradiate diferă în funcție de concentrația oxidului de argint din probe. Spectrul RPE al matricii de bază (proba 0) arătat în figura 1 conține numai semnalul dat de centrul rezultat în urma captării unui gol la o legătură bor-oxygen, centru studiat și explicat de Griscom, Taylor, Ware și Bray [3]. În spectrul RPE al probelor 1 ÷ 4 (figura 2), de o parte și de alta a acestui semnal, se observă cîte două linii de absorbție; acestea sunt liniile de structură hiperfină ale centrului paramagnetic al argintului atomic format în urma iradierii sticlelor. În figura 3 este redat spectrul RPE al probelor cu un conținut mai mare, 5%, de Ag_2O , se observă apariția a încă trei semnale caracterizate de factorii de despicate spectroscopică egali cu 2,177, 2,056 și 1,978, respectiv. Aceste semnale sunt mai intense în spectrul probei cu 10% Ag_2O .

* Întreprinderea SINTEROM, Cluj-Napoca

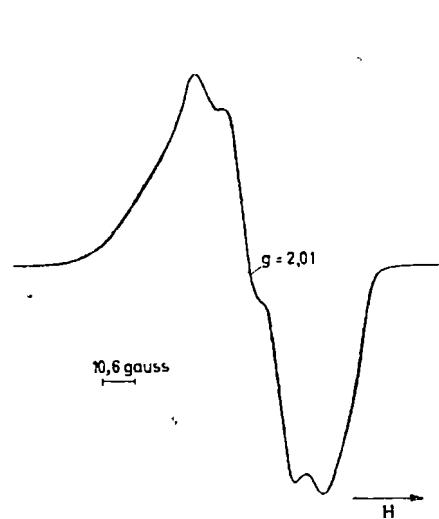


Fig. 1 Spectrul RPE al probelor fără Ag_2O , γ - iradiate

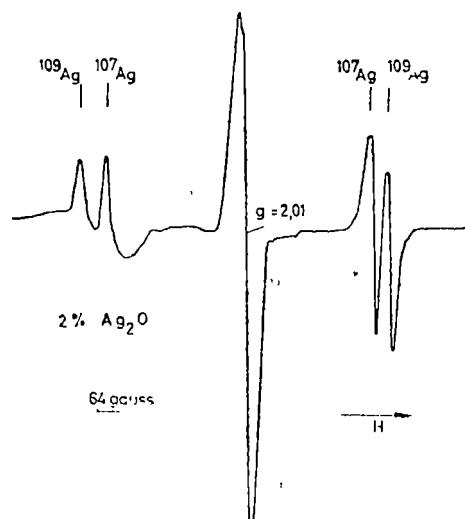


Fig. 2 Spectrul RPE al sticlelor $84\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{Li}_2\text{O} \cdot 1\text{SiO}_2$ impurificate cu 2% Ag_2O și iradiate gamma

Spectrele probelor din sistemul $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ conțin numai semnalul golului captat la legătura bor-oxygen și cel al argintului atomic; pentru probele cu 35% Li_2O , așa cum se vede din figura 4, liniile de cimp jos ale centrului Ag nu sînt rezolvate

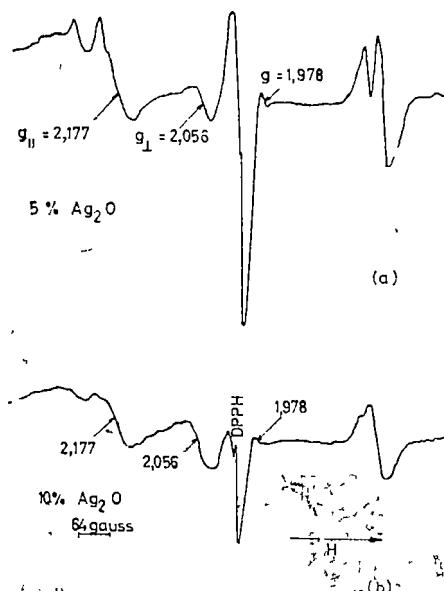


Fig. 3 Spectrul RPE al sticlelor $84\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{Li}_2\text{O} \cdot 1\text{SiO}_2$ cu concentrații mari de Ag_2O , iradiate gamma

4. Discuții și concluzii. Argintul are doi izotopi, fiecare cu $I = \frac{1}{2}$ în abundență naturală aproape egală: ^{109}Ag (48,1%) cu $\mu_I = -0,129$ m n și ^{107}Ag (51,9%) cu $\mu_I = -0,111$ m n. Centralul paramagnetic al argintului atomic, Ag existent în sticile gamma iradiate, se formează prin captura unui electron la ionul Ag^+ ($4d^{10}$). Configurația electronică a acestui centru este ns^1 și starea fundamentală $^2S_{1/2}$. Datorită caracterului său al electronului neîmperecheat, puternica interacție hiperfină despică energia stării fundamentale așa cum se vede din figura 5, cînd cîmpul magnetic este zero Hamiltonianul care descrie atomul de argint în cîmpul magnetic H este

$$H = g\beta\hat{S}\hat{H} + g_I\beta\hat{I}\hat{H} + A\hat{S}\hat{I} \quad (1)$$

unde g este factorul de despicare spectroscopică a învelișului electronic al ato-

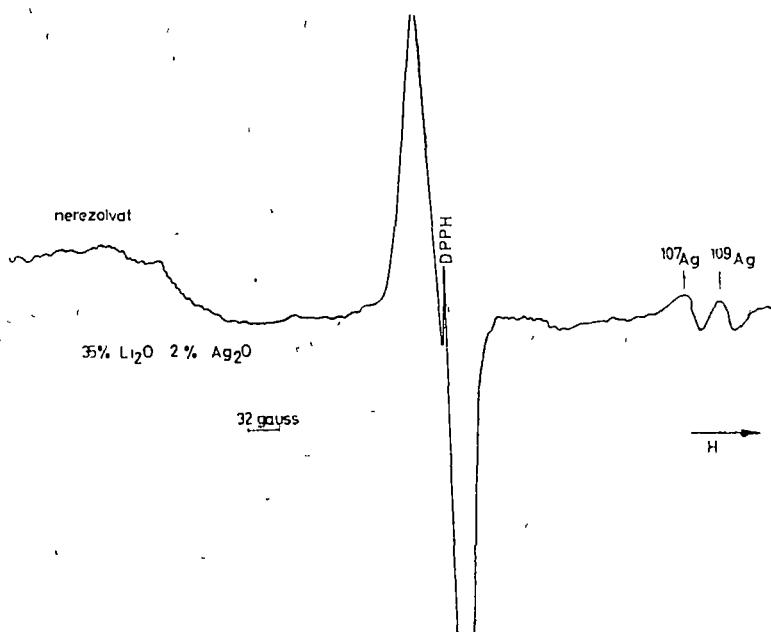


Fig. 4 Spectrul RPE al sticelor $60\text{B}_2\text{O}_3$ $35\text{Li}_2\text{O}$ $5\text{Al}_2\text{O}_3$ impurificate cu Ag_2O și iradiate gamma

mului de argint, β — magnetonul lui Bohr, $g_I = \frac{\mu_I}{\beta_I}$ este momentul magnetic nuclear al atomului de argint, \hat{S} și \hat{I} sunt operatorii de moment unghiular electronic și nuclear, respectiv, iar A este coeficientul interacțiunii hiperfine. Valorile proprii ale hamiltonianului \mathcal{H} sunt date de ecuațiile Breit-Rabi [4]

$$W(F, m) = -\frac{\Delta W}{2(2I+1)} + g_I \beta H m \pm \frac{\Delta W}{2} \left(1 + \frac{4m}{2I+1} x + x^2\right)^{1/2} \quad (2)$$

unde $\Delta W = h\Delta\nu = \frac{1}{2}(2I+1)A = A$ este despărțirea hipertină a atomului de argint în câmp magnetic nul și $x = \frac{(g - g_I)\beta H}{\Delta W}$, m este numărul cuantic magnetic al momentului cinetic total al atomului $\hat{F} = \hat{S} + \hat{I}$. Graficul nivelelor energetice în funcție de câmpul magnetic static este arătat în figura 5. Între cele patru nivele energetice ale fiecărui izotop, se pot observa două tranziții de rezonanță:

$$\begin{aligned} & (F = 1, m = -1) \leftrightarrow (F = 0, m = 0) \\ \text{și} \quad & (F = 1, m = 0) \leftrightarrow (F = 1, m = 1) \end{aligned} \quad (3)$$

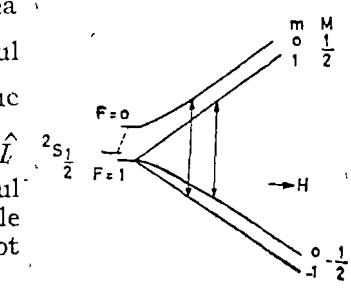


Fig. 5 Nivelele energetice ale argintului atomic în câmpul magnetic H

Frecvența ν a cîmpului de microunde este legată de valorile H_1 și H_2 ale cîmpului magnetic static la care au loc tranzițiile prin relațiile

$$\nu = -\Delta\nu \left[\frac{1}{2} (1 + x_1^2)^{1/2} + \frac{1}{2} (1 - x_1) - \frac{gI\beta H_1}{h\Delta\nu} \right] \quad (4)$$

$$\nu = \Delta\nu \left[\frac{1}{2} (1 + x_2^2)^{1/2} - \frac{1}{2} (1 + x_2) - \frac{gI\beta H_2}{h\Delta\nu} \right]. \quad (5)$$

Determinînd din spectrele RPE valorile ν , H_1 și H_2 pentru fiecare izotop, s-au calculat valorile factorului g și ale coeficientului $\Delta\nu = A/h$. Rezultatele obținute pentru sticlele 0 ÷ 6 sunt arătate în tabelul 1, în care raportul

$$\delta\nu = \frac{\Delta\nu_{\text{liber}} - \Delta\nu}{\Delta\nu_{\text{liber}}}, \quad (6)$$

ne indică deviația coeficientului de structură hiperfină de la valoarea lui pentru atomul de argint liber. În stare atomică liberă, despărțările în cîmp magnetic nul au valorile [5] egale cu 1713,56 MHz pentru ^{107}Ag și 1976,94 MHz pentru ^{109}Ag , iar $g = 2,0022$

Tabel 1

Compoziția sticlelor și parametrii RPE al centrului $\overset{\circ}{\text{Ag}}$ în probele iradiate gamma

Proba	Ag_2O %	$\Delta\nu$ MHz	$\delta\nu$ %	$\frac{g}{\pm 0,001}$ $\pm 0,002$	Izotopul Ag
0	—	—	—	—	
1	0,15	1545,12 1781,22	9,82 9,89	2,003 2,001	107 109
2	0,5	1553,27 1789,13	9,35 9,50	2,003 2,002	107 109
3	1	1555,26 1791,89	9,23 9,35	2,004 2,004	107 109
4	2	1556,18 1795,06	9,18 9,20	2,002 2,003	107 109
5	5	1561,46 1800,79	8,87 8,90	2,001 2,004	107 109
6	10	Structura hiperfină nu se rezolvă			107 109

Valorile factorului g și deviația procentuală a despărțirii hiperfine în cîmpul nul a Ag^+ în sticle cu $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ sunt indicate în tabelul 2.

Tabel 2

Compoziția probelor și parametrii RPE ai centrului $\overset{\circ}{\text{Ag}}$ în sticlele $\text{B}_2\text{O}_3\text{Li}_2\text{O}\text{Al}_2\text{O}_3$ iradiate gamma

Proba m	Compoziția matricii de bază (mol %)			Greutatea Ag_2O %	$\frac{g}{\pm 0,001}$ $\pm 0,002$	$\delta\nu$ %	Izotopul Ag
	B_2O_3	Li_2O	Al_2O_3				
7	84	15	1	2	2,004 2,005	12,61 12,75	107 109
8	84	15	1	5	2,004 2,005	12,66 12,73	107 109
9	80	15	5	2	2,003 2,003	12,66 12,68	107 109
10	80	15	5	5	2,002 2,003	12,61 12,69	107 109
11	60	35	5	2	Structura hiperfină nu este rezolvată		
12	60	35	5	5	Structura hiperfină nu este rezolvată		

Pentru centrul $\overset{\circ}{\text{Ag}}$ în sticle cu cuarț, Shendryk [1] relatează valori ale despărțirii hiperfine în cîmp magnetic nul mai mari decît acele pentru starea liberă, respectiv 1743 MHz și 1992 MHz. Din tabelul 1 se vede că față de valorile $|\Delta\nu|_{\text{liber}}$ centrul paramagnetic al argintului atomic din probele studiate este caracterizat de un coeficient de structură hiperfină mai mic, dovedind că argintul este înglobat în matricea sticlei prin legături cu caracter covalent. Deviația coeficientului de la valoarea sa pentru atomul liber, caracterizată de raportul $\delta\nu$, este mai mică decît 10% și scade odată cu creșterea concentrației de Ag_2O din probe. Scăderea se explică prin faptul că la concentrații mai mari de Ag_2O , acesta nu se mai înglobează omogen în matricea sticlei ci se formează regiuni de neomogenități, în care argintul este mai puțin influențat de matricea sticloasă.

Crescerea concentrației de Ag_2O din probe determină lărgirea liniilor de structură hiperfină ale argintului atomic. Pe lîngă acest efect, crescerea concentrației de Ag_2O determină apariția unor liniile în spectrele probelor 5 și 6. Semnalele cu $g = 2,177$ și 2,0056 pot fi componente tensorului g axial pentru ionul Ag^{2+} ($4d^9$) rezultat prin captura unui gol la ionul Ag^+ . Studii RPE [7] ale halogenurilor alcaline, dopate cu argint și iradiate, indică valori ale parametrilor hamiltonianului de spin Ag^{2+} egale cu $g_{||} = 2,15$; $g_{\perp} = 2,04$; $A_{||} = 32$ gauss, $A_{\perp} = 22$ gauss. Structura hiperfină a centrului $\overset{\circ}{\text{Ag}}^{2+}$ în sticlele

studiate nu se rezolvă. Presupunerea capturii unui gol la ionul Ag^+ este susținută și de faptul că intensitatea semnalului golului la legătura $\text{B}-\text{O}$ scade mult cu creșterea conținutului de Ag_2O din sticle. Semnalul cu $g = 1,978$ ar putea fi al perechilor de ioni de argint, Ag_2^+ , a căror prezență în sticle fosfatice [6] a mai fost semnalată.

Spectrele RPE ale probelor indicate în tabelul 2, conțin numai semnalul centrului de gol la legătura $\text{B}-\text{O}$ și pe cel al argintului atomic, Ag° , indiferent de concentrația de Ag_2O din sticle. Pentru sticlele din sistemul $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ abaterea coeficientului de structură hiperfină este mai mare decât 10% și nu depinde de conținutul de Ag_2O (2% și 5%), în schimb A este puternic influențat de conținutul de oxid alcalin al probelor. În probele cu 35% Li_2O , la aceeași concentrație de Al_2O_3 și Ag_2O , liniile de la cîmp magnetic mai scăzut nu sunt bine rezolvate, spre deosebire de cele de la cîmp mai mare (figura 5) care rămân încă distințe. La acest conținut de oxid alcalin, cînd în sticle borul este în special tetracoordonat, matricea de bază determină o distribuție, ΔA , a coeficientului de interacțiune hiperfină. Lărgimea ΔH a semnalului de rezonanță datorat distribuției coeficientului de structură hiperfină

$$\pm \Delta H = \frac{\pm \Delta Am}{g\beta} \pm \frac{1}{2H} \frac{A \cdot \Delta A}{(g\beta)^2}, \quad (7)$$

depinde de valoarea cîmpului magnetic, explicînd nerezolvarea porțiunii de la valori mai mici ale lui H .

În concluzie, în urma iradiierii gamma a sticlelor $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ impurificate cu Ag_2O în concentrații variabile, se formează centri paramagneticăi Ag° , Ag^{2+} și Ag_2^+ . În sticlele $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ impurificate cu Ag_2O și iradiate gamma apare numai centrul argintului atomic.

(Intrat în redacție la 10 noiembrie 1980)

BIBLIOGRAFIE

- 1 A. V. Shendryk, Fizika tverdovo tela, **20** (4), 1227 (1978)
- 2 R. A. Zhitnikov, D P Peregrud, Fizika tverdovo tela, **17** (6), 1655 (1975)
- 3 D L Griscom, P C Taylor, D A Ware, P I Bray, J Chem. Phys., **48** (11), 5158 (1968)
- 4 G. Breit, I I Rabi, Phys. Rev., **38**, 2082 (1931)
- 5 G Wessel, Hin Lew, Phys. Rev., **92** (3), 641 (1953)
- 6 R Yokota, H Imagawa, J Phys. Soc. Japan, **23** (5), 1038 (1966).
- 7 F. S Djeparov, I G. Ivanter, Izadernaia Fizika, **23** (3), 530 (1976)

EPR OF SILVER CENTERS IN GAMMA IRRADIATED $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ AND $\text{B}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ GLASS SYSTEMS (Summary)

The paramagnetic centers of silver gamma irradiated $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and $\text{B}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ glass systems with different concentrations of Ag_2O , are studied. The nature of paramagnetic centers and the dependence of EPR parameters on both Ag_2O and Li_2O content is discussed.

EPR INVESTIGATION OF Mn^{2+} IONS IN $xMnO(1-x)Na_2B_4O_7$ GLASSES

M. PETEANU and AL. NICULA

Introduction. Structural testing of vitreous matrices by means of electron paramagnetic resonance of the transition metal ions used as microprobes in the diamagnetic host, proved its viability in identifying the environments, corresponding to different symmetries and strength of bonding. The magnetic resonance spectra of Mn^{2+} in oxidic vitreous matrices were successful in revealing the vicinities in which the strong crystal field effects result in absorptions having g factor values very different from 2.0023, and also in evidencing the clusterizing tendencies, exceeding a limit of concentration [1 - 5]. The interactions involving them depend on the type, strength, and spatial orientation of connections in the host diamagnetic matrix, and also on the magnetic dilution of impurities, so that the absorption spectra structure and the EPR parameters dependence on paramagnetic impurities concentration may provide conclusions about the microstructure of the studied ion vicinity [6].

The purpose of this paper is to report our results on Mn^{2+} ions paramagnetic resonance in borax-glasses. Several environments giving rise to the experimentally recorded absorptions will be discussed by pointing how the spectral details are revealing the structural peculiarities of the investigated system. It is a natural result in continuing our investigations on the $^6S_{5/2}$ state ions in borax based glasses previously reported in [7].

Experimental. Glasses of the system $xMnO(1-x)Na_2B_4O_7$, for $0 \leq x \leq 5$ mol %, were prepared by melting the oxidic mixtures corresponding to various concentrations in an electrically heated furnace at about $1000^\circ C$, and quenching them at room temperature on a stainless steel plate, after their stabilisation during an hour at the melting temperature. Typical coloured glasses were obtained.

EPR measurements were performed by using a JES-3B equipment, in the X frequency band, with a 100 kc/s field modulation. Generally, the EPR absorption spectra have the structure given in fig 1. The spectral resolution was very high, providing a spin-lattice relaxation time long enough for performing our measurements at room temperature. Because the hyperfine structure (hfs) of the most intense absorption line (fig 1) is less resolved for high concentrations, disappearing for $x > 5$ mol % MnO , our research was limited to the above mentioned concentration range.

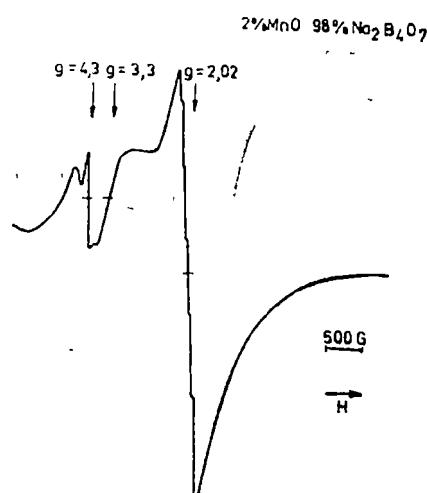


Fig. 1. Typical absorption spectrum recorded for $xMnO \cdot (1-x)Na_2B_4O_7$ glasses

The characteristic absorptions being centered at $g \sim 4.3$, $g \sim 3.3$ and $g \sim 2$ we shall give a theoretical model suitable for obtaining these particular values of g

Theory. The main feature of our spectra is the absorption centered at $g \sim 2$ having a well resolved hfs characteristic of Mn^{65} ($I = 5/2$). The paramagnetic ion thus prefer sites of high symmetry, subjected to weak crystal field effects. EPR absorption may be expressed by using the spin Hamiltonian

$$\mathcal{H} = g\beta H \cdot S + A I \cdot S \quad (1)$$

Besides, there are distorted versions of these environments giving rise to absorptions centered at high values of g proving the intervention of strong crystal field effects.

A cubic environment having weak tetragonal distortions may explain the features of our spectra. We developed in a previous paper [7] the theory of the $^6S_{5/2}$ state splitting in a tetragonally distorted cubic field, so that here we shall give only its more important steps. The spin hamiltonian describing the interactions to which Mn^{2+} ions are subjected in this particular case, is

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cr} + \mathcal{H}_z = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_2^0O_2^0 + B_4^0O_4^0 + g\beta H \cdot S \quad (2)$$

where

$$B_4 = \frac{a}{120}, \quad B_2^0 = \frac{D}{3}, \quad B_4^0 = \frac{F}{180}$$

In the strong crystal field case $\mathcal{H}_{cr} \gg \mathcal{H}_z$. By diagonalizing \mathcal{H}_{cr} and solving the secular equation one obtains the energy levels in zero magnetic field. The tetragonal crystal field splits the $^6S_{5/2}$ state into three doublets. The $|\pm 1/2\rangle$ states are eigenstates, while $|\pm 5/2\rangle$ mix to $|\mp 3/2\rangle$. By evaluating the g tensor components for each doublet and imposing the isotropy condition $g_x = g_y = g_z$ for the low lying one, we obtained the values $g = 4.285$ and $g = 3.333$ corresponding to strictly determined values of the relative crystal field parameter

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{\sqrt{5}a}{2\left(a + \frac{2}{3}F\right) + 4D}. \quad \text{These values are } \operatorname{tg} 2\alpha = \frac{3\sqrt{5}}{2} \text{ respectively } \frac{\sqrt{5}}{2}, \text{ for}$$

which additional relations between the crystal field parameters, corresponding to isotropy occur. Therefore

$$a + F + 3D = 0 \quad (3)$$

resulting for $\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{3\sqrt{5}}{2}$, follow in the energy levels

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{10}{3}D + \frac{1}{3}F + \frac{4}{3}a \\ \varepsilon_2 &= -\frac{2}{3}D - F - \frac{7}{3}a \\ \varepsilon_3 &= -\frac{8}{3}D + \frac{2}{3}F + a \end{aligned} \quad (4)$$

for which, in the crystal field parameters range where ε_1 or ε_2 are low lying, an isotropic 4 285 value results for g [8]. For $\tan 2\alpha = \sqrt{5}/2$, results

$$F + 3D = 0 \quad (5)$$

and the energy levels

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{10}{3} D + \frac{1}{3} F + a \\ \varepsilon_2 &= -\frac{2}{3} D - F - 2a \\ \varepsilon_3 &= -\frac{8}{3} D + \frac{2}{3} F + a \end{aligned} \quad (6)$$

for which, when ε_1 or ε_2 is low lying an isotropic $g = 3.333$ occur.

Accordingly to Abragam and Bleaney [9] even a nondistorted cubic field gives rise to absorptions centered at $g = 3.333$ in the strong crystal field approximation. The corresponding spin hamiltonian is

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cr} + \mathcal{H}_z = \frac{a}{120} [O_4^0 + 5O_4^4] + g\beta H \cdot S \quad (7)$$

for which $\mathcal{H}_{cr} \gg \mathcal{H}_z$. The \mathcal{H}_{cr} diagonalization follows in

\mathcal{H}_{cr}	$ \pm 5/2\rangle$	$ \mp 3/2\rangle$	$ \pm 1/2\rangle$
$\langle \pm 5/2 $	$\frac{1}{2} a$	$\frac{\sqrt{5}}{2} a$	0
$\langle \mp 3/2 $	$\frac{\sqrt{5}}{2} a$	$-\frac{3}{2} a$	0
$\langle \pm 1/2 $	0	0	a

(8)

By solving the secular equation it results the ${}^6S_{5/2}$ state splitting in zero magnetic field into a doublet level (Γ_7) and a quartet one (Γ_8) having the energies $\varepsilon_7 = -2a$ and $\varepsilon_8 = a$. The corresponding wave functions are [9]

$$\left. \begin{aligned} \psi_7^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{6}} [|5/2\rangle - \sqrt{5}| -3/2\rangle] \\ \psi_7^{(2)} &= \frac{1}{\sqrt{6}} [| -5/2\rangle - \sqrt{5}| 3/2\rangle] \\ \psi_8^{(1)} &= -\frac{1}{\sqrt{6}} [|3/2\rangle + \sqrt{5}| -5/2\rangle] \\ \psi_8^{(2)} &= \frac{1}{\sqrt{6}} [| -3/2\rangle + \sqrt{5}| 5/2\rangle] \\ \psi_8^{(3)} &= |1/2\rangle \\ \psi_8^{(4)} &= | -1/2\rangle \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} (\Gamma_7) \\ (\Gamma_8) \end{array} \quad (9)$$

A static magnetic field removes the degeneracy. In the above mentioned approximation \mathcal{H}_z acts as perturbation so that g tensor components may be evaluated as

$$\begin{aligned} g_x &= 4 \langle \psi_7^{(1)} | S_x | \psi_7^{(2)} \rangle \\ g_y &= 4 \langle \psi_7^{(1)} | S_y | \psi_7^{(2)} \rangle \\ g_z &= 4 \langle \psi_7^{(1)} | S_z | \psi_7^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (10)$$

giving the isotropic value $g_x = g_y = g_z = 3.333$ for the doublet.

Results and discussions. The EPR spectra of our $x\text{MnO} (1-x)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glasses show absorptions at both the low and high magnetic field regions. At the first steps of the investigated concentration range, only the $g \sim 4.3$ and $g \sim 2$ absorptions are present in the spectra. After 2 mol% MnO, resonances at $g \sim 3.3$, also occur.

The prevailing absorption in these spectra is that centered at $g \sim 2$ having the well resolved hfs characteristic to Mn^{55} ($I = 5/2$). The evolution of this

hfs resolution with rising concentration is given in fig. 2. After 5 mol% MnO no hfs was evidenced on the $g \sim 2$ line. The hfs sextet is due to isolated Mn^{2+} ions in highly symmetric sites, sufficiently distant to each other so that for low concentrations the mutual dipole-dipole interaction is minimum. At 0.5 mol% MnO the spectrum reaches 1st best resolution. By growing concentration the individual hfs component are even more broadened due to the dipolar interaction so that they become less resolved, disappearing after 5 mol% MnO. The separation between the hfs components increases in progression to higher fields on the spectrum. For instance, in the 4% MnO 96% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ spectrum, the hfs intervals are (in gauss).

$$\begin{aligned} \Delta H_{hfs} &= 56.73, 72.10, 81.55, \\ &88.65, 94.56 \end{aligned}$$

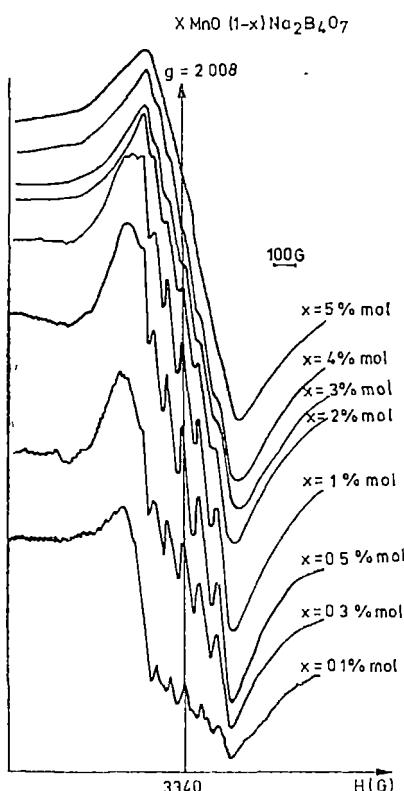


Fig. 2. Hyperfine structure of the $g \sim 2$ absorption detailed for various concentrations.

A first conclusion is therefore, that in our glasses the isolated Mn^{2+} ions prefer sites of high symmetry subjected to weak crystal field effects. The g factor value, the hyperfine coupling constant $A \sim 83$ Oe, and the clearly resolved hfs itself, prove predominantly ionic character of the bonds between Mn^{2+} and O^{2-} ions, ligands giving rise to the cubic crystal field. Weak axial components are superimposed on this, varying from one

ion to another. Theier aleatory orientation results in the EPR lines broadening. The random distribution of Mn²⁺ ions in the matrix causes the progressive increasing of ΔH_{hf} on the spectrum.

On rising the concentration a broad symmetrical line superimposes on the above discusses hfs sextet, (fig 2), its intensity increasing with the MnO content in the sample. EPR parameters of this line, i.e. the absorption height I_1 , the linewidth ΔH_1 , and the intensity $J_1 = I_1 \cdot \Delta H_1^2$ are tabulated in Table 1 for various concentrations.

Table 1

EPR parameter values for the $g \sim 2$ absorptions in $x\text{MnO} \cdot (1-x)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glasses

x (mol %)	I_1 (arb. units)	ΔH_1 (gauss)	J_1 (arb. units $\times 10^3$)
0.1	126.40	490.53	30414.33
0.3	232.40	472.80	51950.88
0.5	355.70	459.79	75214.83
1	802.62	463.34	172312.60
2	1493.28	470.44	330478.72
3	1740.00	482.25	404673.26
4	1800.00	495.00	441045.00
5	1610.00	507.08	413976.22

A plot of these parameters on concentration dependence is given in fig. 3. A gradual increase of the Mn²⁺ ions concentration results in a progressive clusterizing of these. Therefore J_1 increases on the entire concentration range. For low MnO content, ΔH_1 is due to magnetic interactions inside these clusters while at higher concentrations the interaction among the individual ion clusters

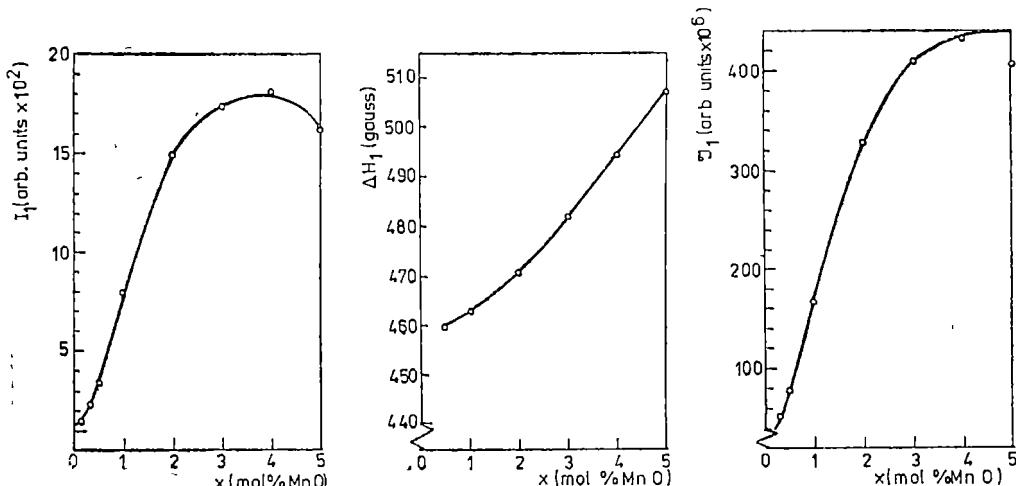


Fig. 3. EPR parameter values dependence on the Mn²⁺ concentration, for the broad absorption centered at $g \sim 2$.

becomes more important, broadening the line agreement with the diagram in fig. 3.

Due to the distortions which obviously occur in glasses the crystal field is neither quite cubic. This field partly removes the orbital degeneracy and through the spin-orbit coupling acts on the Zeeman splitting. The mentioned asymmetry of the electrostatic field continues apparently to increase due to impurities addition, and also results in deviations from the $g = 2$ value.

This statement is supported by the $g \sim 3.3$ absorptions in the spectra rising at about 2 mol% MnO and growing with the paramagnetic ions concentration. Due to the random distribution of the distortions in the cubic environment, the absorption lines are broadened and do not show hfs.

Isolated Mn²⁺ in distorted sites are also responsible for the $g \sim 4.3$ absorptions. The EPR parameter values of these are tabulated in Table 2, and their concentration dependence is given in fig. 4. This type of sites are less populated and therefore hfs is not resolved. Only the line broadening due to unresol-

Table 2

EPR parameter values for the $g \sim 4.3$ absorptions in $x\text{MnO} \cdot (1-x)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glasses

x (mol %)	I_2 (arb units)	ΔH_2 (gauss)	g_2 (arb units $\times 10^3$)
0.1	132.71	322.68	13819.63
0.3	176.28	309.68	16905.98
0.5	159.90	368.78	21746.66
1	255.85	342.78	30061.48
2	270.06	372.33	37438.59
3	242.00	385.00	35870.45
4	200.00	391.24	30614.06
5	150.00	377.06	21325.91

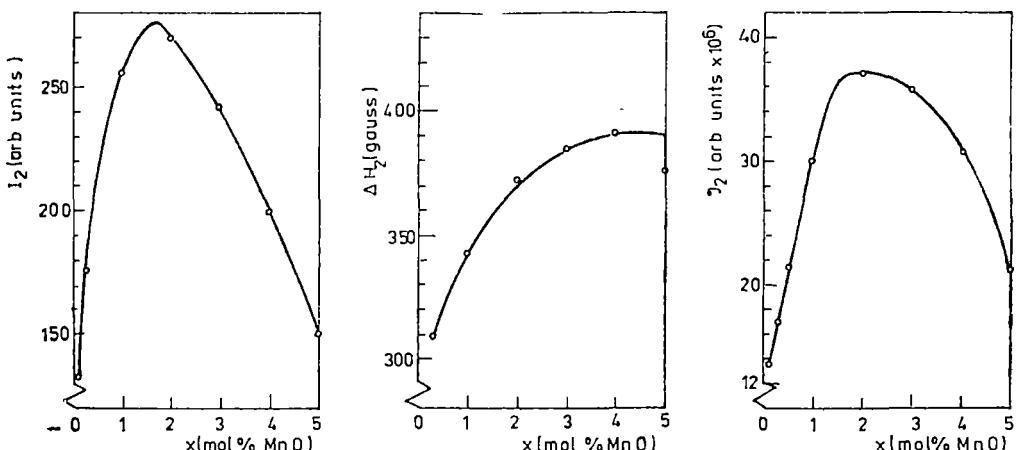


Fig. 4. EPR parameter values dependence for the $g \sim 4.3$ absorption on the MnO content.

ved hfs, it was noticed The sites population depends on concentration reaching its maximum at about 2–3 mol% MnO (fig 4) Afterthat, these sites being occupied, further Mn²⁺ ions are accepted only in clusters

Conclusions. At low Mn²⁺ ions concentration the prevailing part of them are placed in highly symmetrical individual positions, distant enough from each other for involving minimum dipole-dipole interaction Therefore, the hfs components are excellently distinguished and their individual width do not exceed the hyperfine coupling constant A

Distorted sites are also present in the studied matrix but these are less populated and therefore no hfs is evidenced Random distribution of the distortions also causes the lack of the hfs resolution These distorted sites feel strong crystal field effects They are completed at low MnO content, at higher concentration being prefered more symmetrical environments giving rise to absorptions centered at $g \sim 2$

With a gradual increase of paramagnetic ions concentration in the matrix there arise clusters of Mn²⁺ ions, the corresponding absorption being progressively broadened due to the magnetic interactions inside the clusters and among them

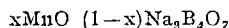
For detailed studies there are suitable only the Mn²⁺ ions placed in individual positions giving an expressive hfs since at higher concentration the information that can be obtained from EPR spectra are cancelled ba the dipole-dipole interactions.

(Received November 10, 1980)

REFErences

- 1 A W de Wijn, R F Van Balderen, J Chem Phys, **46**, 4 (1967)
- 2 D L Griscom, R E Griscom, J Chem Phys, **47**, 2711 (1967)
- 3 P C Taylor, P J Bray, J Phys Chem Solids, **33**, 43 (1972)
- 4 J W H Schreurs, J Chem Phys, **69** (5), 2151 (1978)
- 5 E I Friebel, N C Koom, L K Wilson, D L Kinser, Journ of Amer Ceram Soc, **57**, 237 (1974)
- 6 Al Nicula, *Rezonanță magnetica*, Ed did și ped București, 1980, cap IX
- 7 Al Nicula, M Peteanu, Studia Univ Babes-Bolyai, Phys **21**, (1), 42 (1976)
- 8 Al Nicula, M Peteanu, I Ardelean, Studia Univ Babes-Bolyai, Phys, **24**, (2), 65 (1979)
- 9 A Abagam, B Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, vol I, Clarendon Press, Oxford, 1970, p 144

INVESTIGAREA PRIN RPE A IONILOR Mn²⁺ ÎN STICLELE



(Rezumat)

Spectrele de absorptie RPE ale Mn²⁺ în sticlele $x\text{MnO} (1-x)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, pe domeniul $0,1 \leq x \leq 5\%$ mol, au relevat ocuparea preferențială a pozițiilor înalt simetrice în matrice, care resimt slab efectele cimpului cristalin Versuni distorsionate pentru care prevalează efectele cimp cristalin intens, ale acestor vecinătăți, au fost de asemenea identificate, dar acestea sunt mai puțin reprezentative pentru matricea studiată

EFFETS DES NEUTRONS RAPIDES SUR QUELQUES FÉRRITES MICROONDES DU TYPE Ni-Zn MISE EN ÉVIDENCE DU DÉPLACEMENT ATOMIQUE PAR LA TECHNIQUE DE RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE

I. ILEO* et A. BÓDI

1 Introduction. Les effets des rayonnements nucléaires sur les matériaux magnétiques ont été mis en évidence par diverses techniques : diffraction des rayons — X et des neutrons, effet Mossbauer, température de Curie, mesure de magnétisation, microscopie électronique etc. Mais nous ne connaissons que très peu de résultats basés directement sur la résonance ferromagnétique. Nous appuyant sur cette technique, nous nous efforçons d'expliquer les modifications créées par des neutrons rapides dans les ferrites de Ni-Zn.

Les caractéristiques microondes des ferrites dépendant de la répartition des cations sur les sites magnétiques, il est donc à prévoir que leur mesure fournit quelques indications sur la distribution des cations. Pippin et Hogan [1] ont montré que la pente de la courbe de résonance est plus raide du côté des champs faibles par rapport au champ à la résonance pour une ferrite à anisotropie négative, tandis que pour une ferrite à anisotropie positive la pente est plus raide du côté des champs forts. Par ailleurs, Sirvetz et Saunders [2] ont démontré que la constante d'anisotropie de premier ordre, K_1 , d'une ferrite mixte est égale à la somme algébrique pondérée des contributions des ferrites simples. Nous baserons nos interprétations sur ces prémisses pour expliquer le déplacement atomique.

2 Technique expérimentale. Nous effectuons des mesures sur cinq échantillons dont les compositions sont indiquées dans le tableau 1. Ces échantillons ont été élaborés suivant la méthode céramique par frittage ; l'opération de frittage s'était déroulée en présence de l'air. Dans ces conditions il y a eu nécessairement perte d'oxygène, et quelques ions de fer trivalent ont été transformés en ions bivalents. Afin de confirmer cette allégation nous avons recouru à la spectroscopie infrarouge. Les spectres de vibration étaient obtenus à l'aide d'un spectromètre UR20 „Carl Zeiss Jena” couvrant la bande de fréquence de 400 à 2000 cm^{-1} .

Les mesures de résonance ferromagnétique avant et après irradiation ont été réalisées en bande — X, à l'aide d'un spectromètre commercial JES-3B ESR ne permettant que l'enregistrement de la dérivée de la courbe d'absorption, $d\chi''/dH$. La cavité de mesure est du type cylindrique résonnant en mode TE₁₁₁. Les échantillons de forme parallélépipédique étaient disposés sur une des bases du cylindre ; leur volume était dans les limites permettant d'assurer la validité de la théorie de perturbation.

La magnétisation de saturation a été mesurée avec une balance magnétique du type Faraday.

* Université Nationale du Zaïre, Kinshasa.

Les ferrites ont été irradiées à l'aide d'un générateur de neutrons „IFA Bucureşti” dans un flux de neutrons rapides de $1 \cdot 5 \cdot 10^9$ n/s cm², possédant une énergie de 14 MeV. L'irradiation est effectuée à la température de l'azote liquide pendant 30 minutes. Les mesures de la résonance ferromagnétique ont été réalisées quelques jours après irradiation, tandis que celles de la magnétisation de saturation ont eu lieu six mois plus tard.

Tableau 1

Composition des ferrites Ni-Zn

	Fe ₂ O ₃ %	NiO %	ZnO %	Fe %	Ni %	Zn %
F 1	46 58	21 28	31 64	32 58	16 72	25 42
F 2	44 00	23 00	33 00	30 77	18 07	26 51
F 3	49 00	16 00	35 00	34 27	12 57	28 12
F 4	50 00	19 00	31 00	34 49	14 93	24 91
F 5	49 00	17 00	34 00	34 27	13 26	27,32

3 Résultats et discussion. Les résultats des mesures avant irradiation sont rassemblés dans le tableau 2. Les spectres d'absorption infrarouge et de résonance ferromagnétique sont représentés sur les figures 1 et 2.

Les spectres de vibration des spinelles comprennent deux bandes d'absorption dans la gamme de fréquence de 300 à 700 cm⁻¹: une bande haute fréquence due aux vibrations intrinsèques des complexes tétraédriques et une bande basse fréquence due aux vibrations intrinsèques des complexes octaédriques [3, 4].

Tableau 2

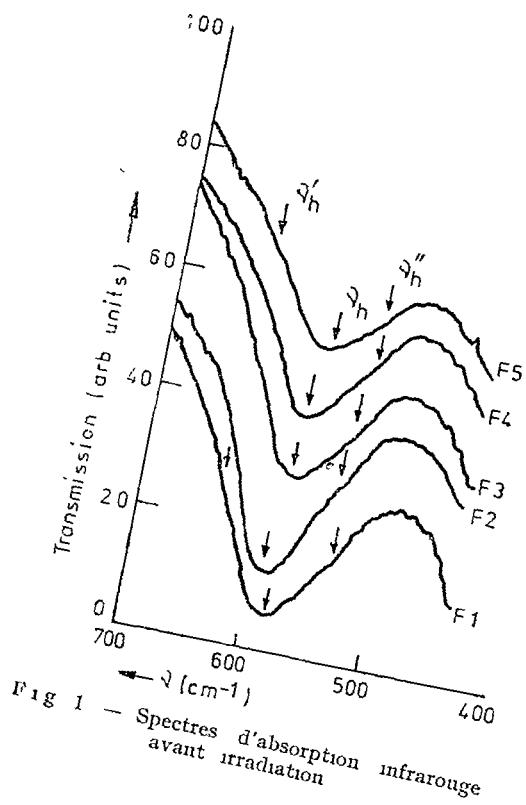
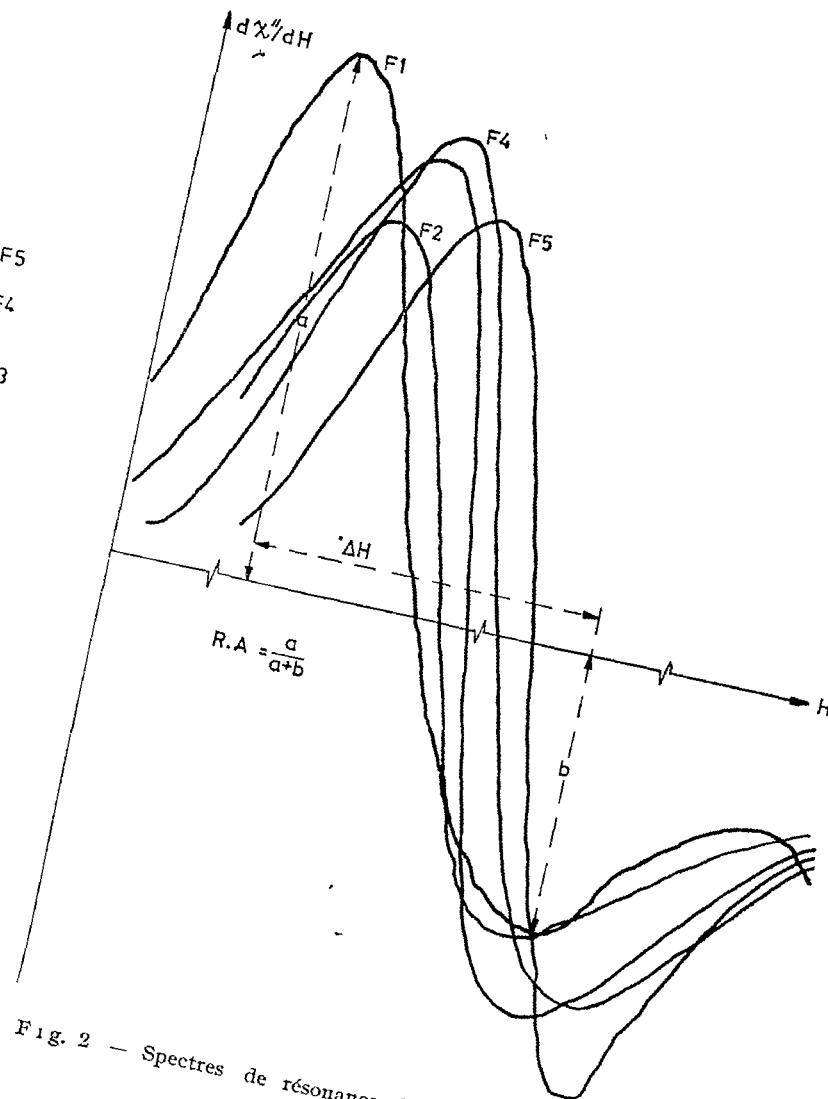
Résultats des mesures avant irradiation

	v _h ''	v _h	v _h '	χ''	ΔH (Oe)	R A	Signe K ₁	4πM (Gs)
(cm ⁻¹)								
F 1	535	580	635	0 53	1425 97	0 66	+	3040 24
F 2	540	590	—	0 50	1181 21	0 56	+	3700,47
F 3	535	580	—	0 85	1018 55	0 55	+	3658,05
F 4	535	580	—	0 63	1260 81	0 57	+	3950,09
F 5	530	570	630	0.79	1094 94	0 48	—	3778 79

En se référant à [3], une analyse qualitative de nos résultats (tableau 2 et figure 1) conduit aux conclusions suivantes

— l'existence des bandes haute fréquence v_h ainsi que celle des bandes latérales v_h'' et v_h' constitue une preuve évidente de la présence des ions ferreux dans les sites tétraédriques, la faible intensité des bandes latérales est due à la

I. NÉO, A. BÖDI



grande concentration des ions de zinc qui déplacent les ions ferreux vers les sites octaédriques,

— L'échantillon F 5 dont la fréquence de vibration (570 cm^{-1}) est plus faible contient plus d'ions ferreux dans les sites tétraédriques par rapport aux autres échantillons, tandis que l'échantillon F 2 dont la fréquence (590 cm^{-1}) est plus élevée en contient moins

Tous les spectres de résonance présentent une allure asymétrique En définissant un rapport d'asymétrie, $R.A.$, conformément à la figure 2, comme étant,

$$R.A. = \frac{a}{a+b}$$

on peut considérer trois cas possibles

- si $R.A. = 0,5 \rightarrow K_1 = 0$
- si $R.A. < 0,5 \rightarrow K_1 < 0$
- si $R.A. > 0,5 \rightarrow K_1 > 0$

En examinant les résultats du tableau 2 (ΔH , $R.A.$, signe K_1) ainsi que l'allure des spectres (figure 2), il apparaît évident que l'anisotropie magnétocrystalline se manifeste dans tous les échantillons Grâce au rapport d'asymétrie et au signe de la constante d'anisotropie, nous pouvons établir qualitativement la répartition des ions ferreux dans le réseau cristallin Les ions ferriques étant situés sur les sites tétraédriques ou octaédriques, leur contribution à K_1 est généralement faible (10^4 erg/cm^3), les ions de nickel bivalent étant sur les sites tétraédriques leur constante d'anisotropie est très grande (10^6 erg/cm^3) et positive, mais comme les échantillons n'ont pas subi un traitement de trempe, ces ions ne peuvent que se fixer dans les sites octaédriques [5] où leur contribution à K_1 est faible (10^4 erg/cm^3) Et quant aux ions ferreux des sites tétraédriques ou octaédriques, leur contribution à K_1 est importante (10^6 erg/cm^3) [6], cette contribution étant positive ou négative selon qu'ils sont sur les sites tétraédriques ou octaédriques [7] En définitive, l'anisotropie des échantillons est due aux ions ferreux dont la présence a été confirmée par la spectroscopie infrarouge Suivant le signe de la constante d'anisotropie on est à même d'établir qualitativement leur répartition Ces ions sont aussi responsables de l'élargissement de la raie de résonance

Les valeurs de la magnétisation de saturation peuvent s'interpréter en se référant aux fréquences d'absorption infrarouge A cet effet il est plus commode de considérer des échantillons de composition similaire

— échantillons F 1 et F 2 l'échantillon F 1, contenant plus d'ions ferreux que l'échantillon F 2, présente un moment magnétique plus faible, cela est évident du fait que les ions ferreux contribuent à la réduction du moment magnétique total,

— échantillons F 3, F 4, et F 5 le raisonnement ci-dessus reste valable, mais toutefois pour les échantillons F 3 et F 4 qui ont la même fréquence de vibration (580 cm^{-1}) la différence de leur moment magnétique peut s'expliquer par le fait que la teneur en nickel de l'échantillon F 4 est légèrement supérieure à celle de l'échantillon F 3

Les résultats de mesure après irradiation nucléaire sont rassemblés dans le tableau 3 et les résultats avant irradiation y sont annexés.

Tableau 3

Résultats des mesures après irradiation

Erreurs expérimentales $\chi'' - 10\%$
 $H, R.A. - 4\%$
 $\Delta H, 4\pi M - 6\%$

	χ''	$\Delta \chi''$ %	ΔH (Oe)	$\Delta(\Delta H)$ %	R A	(R.A.) %	Signe K_1	$4\pi M$ (Gs)	$(4\pi M)$ %
F 1	*AV	0.53		1425.97	0.66	-31	+	3040.24	
	**AP	0.64	+21	978.81	0.46		-	5429.00	+79
F 2	AV	0.50		1181.21	0.56	-14	+	3700.47	
	AP	0.55	+9	1011.99	0.49		-	3754.10	+1
F 3	AV	0.85		1018.55	0.55	-6	+	3658.05	
	AP	1.10	+29	962.22	0.50			5764.20	+58
F 4	AV	0.63		1260.81	0.57	-8	+	3950.09	
	AP	0.60	-5	1161.30	0.56		+	3838.82	-3
F 5	AV	0.79		1094.94	0.48	-6	-	3778.79	
	AP	0.93	+18	1028.58	0.51		+	4708.15	+39

* AV avant irradiation

** AP apres irradiation

En considérant les changements (exprimés en pour cent) des caractéristiques magnétiques, on peut constater que tous les échantillons, sauf l'échantillon F 4, ont subi des modifications sensibles. L'échantillon F 1 semble avoir été le plus affecté par l'irradiation. L'anisotropie a été attribuée aux ions ferreux, ainsi que les changements du signe de K_1 ne peuvent que traduire le transfert des ions ferreux entre les sites tétraédriques et octaédriques. Pour l'échantillon F 1 par exemple, le transfert s'est effectué à partir des sites tétraédriques vers les sites octaédriques. Les accroissements les plus importants de la magnétisation de saturation (échantillons F 1, F 3 et F 5), eu égard aux variations du rapport d'asymétrie, traduisent également le fait que les ions ferreux ont été transférés dans les sites où ils sont minoritaires et les ions ferriques majoritaires ; il en résulte alors une augmentation du moment total de ces sites. Par ailleurs, les ions ferreux étant source d'élargissement de la raie de résonance, on peut observer que si le rapport d'asymétrie devient très proche de 0,50, la largeur

de ligne subit une réduction (échantillons F 1 et F 2 par exemple) L'accroissement de la magnétisation de saturation et la réduction de la largeur de ligne se reflètent assez bien sur la susceptibilité qui, à la résonance ferromagnétique, est proportionnelle à ces deux paramètres

Seul le phénomène de transfert des ions ferreux entre les sites tétraédriques et octaédriques peut justifier les nouvelles caractéristiques magnétiques, surtout si l'on considère le rapport d'asymétrie et la largeur de ligne L'augmentation de la magnétisation de saturation semble aussi confirmer le transfert des ions ferriques, mais quant aux ions de nickel, étant donné que d'une part leur concentration est la moitié de celle des ions de fer et d'autre part leur moment magnétique est inférieur à celui des ions de fer, les moyens d'investigation utilisés ne permettent pas de manière certaine de tenir compte de leur contribution éventuelle aux différentes modifications constatées

L'interprétation des résultats est basée essentiellement sur le phénomène de déplacement atomique car seules les collisions élastiques sont les plus importantes, avec les neutrons rapides et, de plus, dans une telle collision une fraction appréciable de l'énergie de chaque neutron rapide est dissipée dans le déplacement atomique [8, 9]

4 Conclusions. La résonance ferromagnétique peut être considérée comme une technique efficace pour l'étude qualitative des effets macroscopiques produits par un rayonnement nucléaire sur certains composés ferromagnétiques En effet, les variations de la largeur de ligne et du rapport d'asymétrie ont bien traduit le phénomène de déplacement atomique

Les modifications intervenues dans les spécimens sont dues surtout à la grande énergie des neutrons (14 MeV, $1,5 \cdot 10^6$ n/s cm²), contrairement à ce qui est généralement rapporté dans la littérature de spécialité [10, 11, 12, 13] des effets sensibles sont obtenus avec une dose élevée (10^2 n/s cm²) et une faible énergie (1 MeV)

(Manuscrit reçu le 15 novembre 1980)

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

- 1 J E Pippin, C L Hogan, IRE Trans MTT, **6**, 77 (1958)
- 2 M H Sirvetz, J H Saunders, Phys Rev, **102**, 366 (1956)
- 3 V A Potakova et al, Phys Stat Sol (a), **12**, 623 (1972)
- 4 R D Waldron, Phys Rev, **99** (6), 1727 (1955)
- 5 A J Pointon J M Robertson, Phil Mag, **17** (148), 703 (1968)
- 6 A J Pointon, J M Robertson, Phys Stat Sol (a), **13**, 115 (1966)
- 7 V A Potakova et al., Phys Stat Sol (a), **4**, 327 (1971)
- 8 J C Slater, J Appl Phys, **22** (3), 237 (1951)
- 9 D S Billington, *Radiation damage in solids*, Academic Press, New York, London, 1962
- 10 E Labusca et al, *Radiation damage in solids*, vol 3, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1963, p 103
- 11 E A Nesbitt et al, J Appl Phys, **37** (3), 1218 (1966)
- 12 W E Henry, E I Salkovitz, J Appl Phys, **30** (4), 286S (1959)
- 13 Yu G Chukalkin et al, Phys Stat Sol (a), **28**, 345 (1975)

EFFECTUL NEUTRONILOR RAPIZI ASUPRA UNOR FERITE DE TIP Ni-Zn UTILIZATE
ÎN MICROUNDE EVIDENȚIEREA DEPLASĂRII ATOMILOR PRIN TEHNICA REZONANȚEI
FEROMAGNETICE

(Rezumat)

Ferite de tip Ni-Zn utilizate în microonde au fost iradiate cu neutroni rapizi ($1,5 \cdot 10^9$ n/s cm 2 , 14 MeV). Legătura existentă între constanta de anizotropie de ordinul întâi, K_1 , și forma spectrului de rezonanță feromagnetică a permis confirmarea calitativă a fenomenului de deplasare a atomilor cauzat de neutronii rapizi. Modificările produse după iradiere se datorează mai mult energiei înalte a neutronilor decât fluxului acestora.

EFECTUL SOLVENTULUI ASUPRA SPECTRULUI ELECTRONIC AL NAFTALINELOR MONOSUBSTITUITE (II)

IRIMIE MILEA

Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat că studiul spectrelor de absorbție a α și β fluor, clor, brom și metilnaftalinelor solvate în pentan, heptan, hexan, ciclohexan, metilciclohexan și decalină, nu permite favorizarea unui anumit solvent, decât în măsura constatării că deplasarea spre roșu a unei anumite bande de absorbție indică o interacțiune mai puternică cu molecula solvată.

Această constatare este utilă la alegerea celui mai potrivit solvent în cazul unui studiu spectral la temperaturi joase. Se știe că în solvenți potriviți unele substanțe organice prezintă la temperaturi joase un spectru electrono-vibrațional bine structurat, a cărui analiză este mai ușor de făcut decât cea a spectrului de vaporii sau a cristalului molecular [2]. Cei mai potriviți solvenți sunt aceia a căror molecule interacționează slab cu moleculele solvate. În general găsirea acestora se face prin încercări, fără a exista o metodă sigură de alegere a solventului unei anumite substanțe [3].

În cazul naftalinelor monosubstituite studiate, solvate în solvenți amintiți, spectrele de absorbție la temperatura camerei au arătat că interacțiunea cea mai slabă are loc în pentan.

Pentru a verifica dacă această constatare are valabilitate și la temperaturi joase am efectuat spectrele de absorbție ale soluțiilor la temperatura de 77K.

Dispozitivul experimental a fost format dintr-un criostat [4], prevăzut cu o cuvă de 0,5 mm, în care s-a introdus proba de cercetat, concentrația naftalinei monosubstituite fiind de $5M^{-3}$. Iluminarea s-a făcut cu o lampă de hidrogen. Lumina ce a trecut prin probă s-a analizat cu un monocromator cu rețea Zeiss, la care a fost cuplat un fotomultiplicator și un înregistrător.

La înghețare, probele au avut un aspect de zăpadă sau de sticlă cu crăpături nefiind posibilă determinarea indicelui de refracție. Din acest motiv studiul deplasării bandei 0-0 în absorbție s-a făcut în funcție de $f\left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}\right)$, unde ϵ reprezintă constanta dielectrică a solventului respectiv. Aceasta nu s-a măsurat însă la temperatură joasă, considerind că deplasarea funcțiilor cu temperatura pentru solvenți tolosi și este aproximativ aceeași. Funcția de constantă dielectrică este un membru în expresia ce caracterizează interacțiunea moleculelor în soluții binare [5] și este de așteptat să aibă o contribuție asemănătoare și în cazul interacțiunii moleculelor cu matricea înghețată.

În figura 1 se văd rezultatele obținute. Se observă o scădere a energiei de tranziție pe măsură ce valoarea $\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$ crește, ceea ce arată o interacțiune mai pronunțată între moleculele odată cu creșterea constantei dielectrice a solventului, modificarea poziției bandei 0-0 cu funcția amintită având un caracter evasiv. De asemenea se păstrează ordinea nivelurilor energetice față de cea obținută în soluții la temperatura camerei, ceea ce duce la concluzia că înghețarea soluției binare modifică interacțiunile în același sens pentru toți derivații studiați. Aceasta

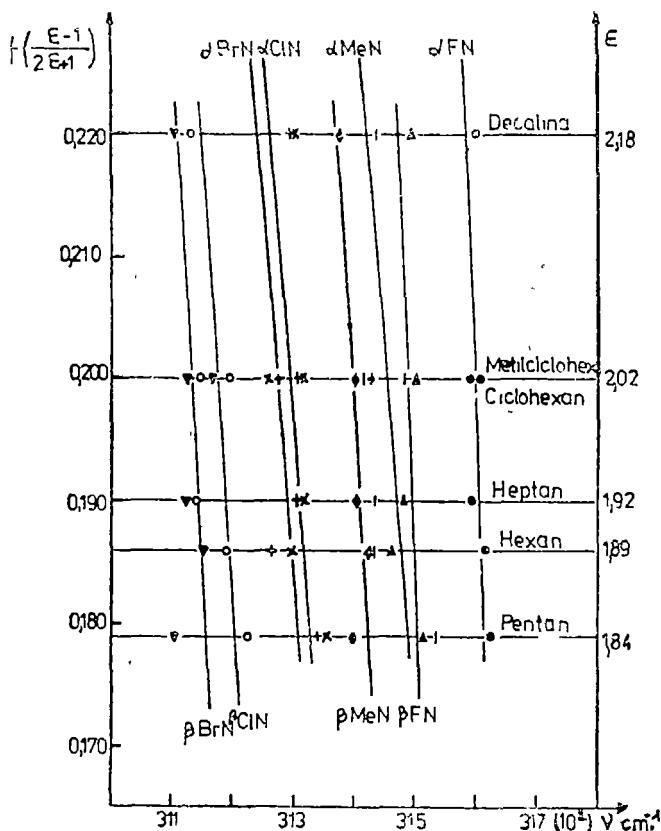


Fig. 1

justifică ca metodologie de lucru pentru alegerea celui mai potrivit solvent efectuarea spectrelor în soluție la temperatura camerei și studiul interacțiunilor prin metoda dielectricilor lichizi.

Spectrele efectuate în scopul analizei electrono-vibraționale confirmă alegerea pentanului ca solventul cel mai potrivit, în acesta obținându-se la temperatură de 77K spectre de absorbție bine structurate pentru naftalinele monosubstituite.

(Intrat în redacție la 24 aprilie 1980)

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

- I. Milea, Studia Univ Babeș-Bolyai, Phys., 24, 2, 75 (1979).
- E. Spolski, Uspehi fiziceskikh nauk, 71, 215 (1960)

3 L A Nahimovscaia, Opt. i spectroscopia, **24**, 207 (1968)

4 I Milea, Studia Univ Babeş-Bolyai, Plus, **22**, 2, 20 (1977)

5 J B Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Willy-Interscience, New-York, 1970

SOLVENT EFFECT AT ELECTRONIC SPECTRA OF
MONOSUBSTITUTED NAPHTHALENES (II)

(Summary)

The paper presents a method to find the best solvent for spectral investigation of monosubstituted naphthalenes at low temperatures

>

273

REZENZII

A. I. Nicula, **Rezonanță magnetică** Ed did și ped., București, 1980, 260 p

An important editorial publication, signed by Prof dr Alexandru Nicula from the Physics Faculty of the University of Cluj-Napoca, as a result of the permanent scientific research activity carried out for a long time in the Solid State Laboratories, well-known today for their successes in our country and abroad

The book is prefaced by the eminent scientist, Acad dr doc in sciences, Ioan Ursu, the founder of the resonance school in Cluj-Napoca, Professor of the University of Bucharest

Inside the 261 pages of the book are synthetized the most representative result of the author and his co-workers, together with another important results of the romanian school of resonance extended in many scientific centers from our country, especially in Bucharest

Though the book, published by the Ed did. și pedag., is destined to students in their specialization year of study, and the candidates for a doctor's degree, it depass the frame of a textbook, by developing the actual problems of the scientific research in the magnetic resonance field of the crystalline solid state and especially of the noncrystalline one where the author has its major contributions, accordingly to the references mentioned at the end of each chapter

The book starts with the introducing problems in electron paramagnetic resonance, i.e. the electronic magnetic moments in the free atoms, the nuclear magnetic moments and the hyperfine interactions in free atoms or ions, the crystal field and fine structure, the

shape and width of the resonant absorption line, the crystal field approximation treated in terms of the spherical functions and equivalent operators for different symmetries

After treating the fine structure, one gives a detailed explanation of the electric and magnetic hyperfine interaction using the method of the spin and quadrupole hamiltonian. These problems are completed by the covalency effects influence on the electron spin resonance, argued by observations and experimental data on covalent bonding. It is developed the molecular orbitals method, the hyperfine structure in the covalent binding approximation for ions in local fields of different symmetries, subjected to superhyperfine interactions. By discussing the transition probabilities, one studies the hyperfine forbidden transitions in noncrystalline substances, a priority problem of the resonance school of Cluj

In the VII-th chapter of the book are reviewed problems concerning the nuclear gamma absorption. The last two chapters are detailed demonstrations of the author's contribution in the field of microwave absorption in noncrystalline materials characterised by large values of the spectroscopic splitting factor

The entire work, is based on theoretical and experimental contribution of the author and his scientific group in the above mentioned problems

The content of the book and the scientific manner of subject treatments, recomand it as well for university textbook, for the student's use, addressing thus to a large readers circle

IULIU POP



I P Cluj, mun Cluj-Napoca Comanda nr 3087

În cel de al XXVI-lea an (1981) *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* apare în specialitățile:
matematică (4 fascicule)
fizică (2 fascicule)
chimie (2 fascicule)
geologie-geografie (2 fascicule)
biologie (2 fascicule)
filozofie (2 fascicule)
științe economice (2 fascicule)
științe juridice (2 fascicule)
istorie (2 fascicule)
filologie (2 fascicule)

На XXVI году издания (1981) *Studia Universitatis Babeș-Bolyai*, выходит по следующим специальностям:

математика (4 выпуска)
физика (2 выпуска)
химия (2 выпуска)
геология-география (2 выпуска)
биология (2 выпуска)
философия (2 выпуска)
экономические науки (2 выпуска)
юридические науки (2 выпуска)
история (2 выпуска)
филология (2 выпуска)

Dans sa XXVI-e année (1981) *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* paraît dans les spécialités:
mathématiques (4 fascicules)
physique (2 fascicules)
chimie (2 fascicules)
géologie-géographie (2 fascicules)
biologie (2 fascicules)
philosophie (2 fascicules)
sciences économiques (2 fascicules)
sciences juridiques (2 fascicules)
histoire (2 fascicules)
philologie (2 fascicules)

43 904

Abonamentele se fac la oficiile poștale, prin factorii poștali și prin difuzorii de presă, iar pentru străinătate prin ILEXIM, Departamentul export-import presă, P.O. Box 136—137, telex 11226,
București, str. 13 Decembrie nr. 3.

Lei 10