

**STUDIA**  
**UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI**

**PHYSICA**

**1**

**1977**

**CLUJ-NAPOCA**

REDACTOR ȘEF : **Prof. I. VLAD**

REDACTORI ȘEFI ADJUNCTI : **Prof. I. HAIDUC, prof. I. KOVÁCS, conf. I.A. RUS**

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

# STUDIA

## UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

### PHYSICA

1

---

 Redacția CLUJ-NAPOCA str. M. Kogălniceanu, 1 • Telefon 13450
 

---

#### SUMAR — CONTENTS — SOMMAIRE

V. I. CRIȘAN, Z. MOLDOVAN, Mecanisme de fragmentare a unor molecule heterociclice cu azot • Mechanisms of fragmentation of some heterocyclic molecules with nitrogen	3
ALEXANDRINA NAT, Influența distanței dintre anod și catod asupra circuitului oscilant propriu al unei descărcări luminescente • The influence of the distance between the anod and the cathod upon the proper oscillatory circuit of a luminescent discharge	7
I. MASTAN, A. TODEREAȘ, V. MERCEA, Determinarea vitezelor și a secțiunilor eficace aparente de disociere metastabilă a ionilor moleculari (I) • Disocieri simple • The determination of the apparent rate constants and cross-sections of the metastable dissociation of molecular ions (I) • Simple dissociations	12
V. ZNAMIROVSCHI, O. COZAR, E. P. R. evidence for some structural H—D isotope effects in aqueous solutions • Evidențierea prin R. E. P. a unor efecte izotopice structurale H—D în soluții apoase	22
V. CRIȘAN, Polar spin waves in ferromagnetic metals with multiple bands • Unde de spin polare în metale feromagnetice cu mai multe benzi	27
M. FĂTU, AL. NICULA, E. TRIF, R. P. E. a ionului $Pr^{3+}$ în zeoliți • E. P. R. of $Pr^{3+}$ ion in zeolites	30
S. CUNA, Calibrarea spectrometrului de masă cuadrupolar pentru determinări de argon radiogen • The calibration of the quadrupole mass spectrometer for radiogenic argon determinations	33
J. KARÁCSONYI, Effect of return current on the electrostatic instability in the relativistic electron beam-plasma system • Efectul curentului invers asupra instabilității electrostatice a unui fascicul relativist de electroni în plasmă	39
T. ILIEȘCU, N. PUȘCAȘ, Spectrul electronic al antronei în matrice și monocristal la 77 K • Electronic spectra of antrone in matrix and single crystal at 77 K	43
T. ILIEȘCU, R. CHIRA, L. V. GIURGIU, Absorption spectra of matrix isolated Pb-phthalocyanine at 77 K • Spectrul de absorbție al Pb-ftalocianinei în matrice la 77 K	46
M. M. POPESCU, R. CHIRA, L. V. GIURGIU, Magnetic properties of lead phthalocyanine — a one dimensional conductor • Proprietățile magnetice ale ftalocianinei de plumb — un conductor unidimensional	50

I ARDELEAN, E INDREA, I BRATU, GH BÖRÖDI, Studiul fazei vitroase în sistemul $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(1-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$ prin absorbție în infraroșu și difracție de raze X ● Infrared absorption and X rays diffraction study of the vitreous phase in $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(1-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$ system	53
D STRUGARU, AL, NICULA, Studiul RES a stărilor de valență ale nichelului în zeolit X ● ESR study of nichel valence states in X zeolite	56
M CRIȘAN, AL, ANGHEL, Critical behaviour in the coexistence problem of two phases (I) ● Comportarea critică în problema coexistenței a două faze (I)	60
F KOCH, T FIAT, L DĂRĂBAN, Activarea oxigenului cu neutroni rapizi ● Oxygen activation with fast neutrons	65
Z GÁBOS, Asupra tensorilor de polarizare (IV) ● Sur les tenseurs de polarisation (IV)	69

Note - Notes - Notes

AL ANGHEL, M CRIȘAN, Dynamic mixing of localized and collectivized $\pi$ states in nuclear matter ● Amestecul dinamic al stărilor $\pi$ localizate și colectivizate în materia nucleară	72
T FIAT, L DĂRĂBAN, Activarea Ag, Al, Cu, Mo și Si cu neutroni de 14 MeV ● Activation of Ag, Al, Cu, Mo and Si with 14 MeV fast neutrons	74

Recenzii - Books - Livres parus K Wieseemann, Einführung in die Gaselektronik, (F KOCH)	78
---	----

MECANISME DE FRAGMENTARE A UNOR MOLECULE  
HETEROCICLICE CU AZOT

V. L. CRIȘAN și Z. MOLDOVAN\*

Fragmentarea moleculelor în sursa unui spectrometru de masă depinde, în general, de mai mulți factori care influențează într-un fel sau altul mecanismul de formare al ionilor fragment. Dintre acești factori enumerăm: mărimea moleculei, felul legăturilor dintre atomi, natura atomilor constituenți, distribuția spațială a acestora, tipul spectrometrului etc. Din aceste motive explicarea spectrelor pune probleme destul de complicate și gradul lor de complexitate variază de la o clasă de substanțe la alta [3].

Lucrarea studiază fragmentarea unui număr de șase molecule heteroatomice cu azot, urmărindu-se influența naturii ciclului, prezenței atomului de azot, precum și a naturii substituenților

Tabel 1

Piridina		2 Metil piridina		2 Vinil piridina		Pirolidina		N Metil pirolidina		Nicotina	
m/e	I	m/e	I	m/e	I	m/e	I	m/e	I	m/e	I
26	21	26	8,3	26	17	15	7,9	15	28,7	26	2,3
27	6,7	27	9,7	27	21,3	26	35	18	5	27	6,4
28	6,7	28	6,6	28	10,5	27	12,6	26	5,9	28	17,1
37	4,4	29	2,1	37	7,5	28	36,4	27	20,3	38	2,3
38	5,6	37	5	38	10	29	3,1	28	21,1	39	9
39	11,6	38	11,2	39	14	30	8,9	29	5,2	41	5,1
49	6,9	39	35,1	40	1,6	37	1,1	30	4,9	42	20,1
50	35,4	40	10,2	49	4,3	38	2,6	38	2,3	44	2,8
51	41,1	41	4,8	50	30	39	13,1	39	13,1	50	3
52	74	42	3,5	51	46,8	40	4,2	40	4,8	51	7,1
53	9	49	14	52	42,2	41	18,4	41	18,9	52	3,4
54	3,1	50	11,6	53	4,4	42	20,2	42	100	51	4,3
75	2,2	51	19	54	1,7	43	100	43	12,6	63	3,4
76	1,8	52	10,4	62	1,6	44	37	44	3,9	65	4,9
78	11,8	53	5,7	63	4,1	68	4,3	54	3,7	77	2,3
79	100	54	2,4	74	4,3	70	33,4	55	6,9	73	3,5
		63	8	75	4,1	71	24,8	56	3,2	82	3,6
		64	4,6	76	4,9			57	74,3	84	100
		65	16,5	77	8,3			58	3,3	92	5
		66	40,6	78	20,7			67	2,3	117	2,7
		67	9,5	79	93			70	2,2	118	3,3
		78	18,2	80	5,4			80	8,6	119	5,2
		92	19,3	104	55			82	2,4	130	3,2
		93	100	105	100			84	76,6	133	26,6
								85	40	161	17,6
										162	19,1

\* Institutul de izotopi stabili Cluj-Napoca

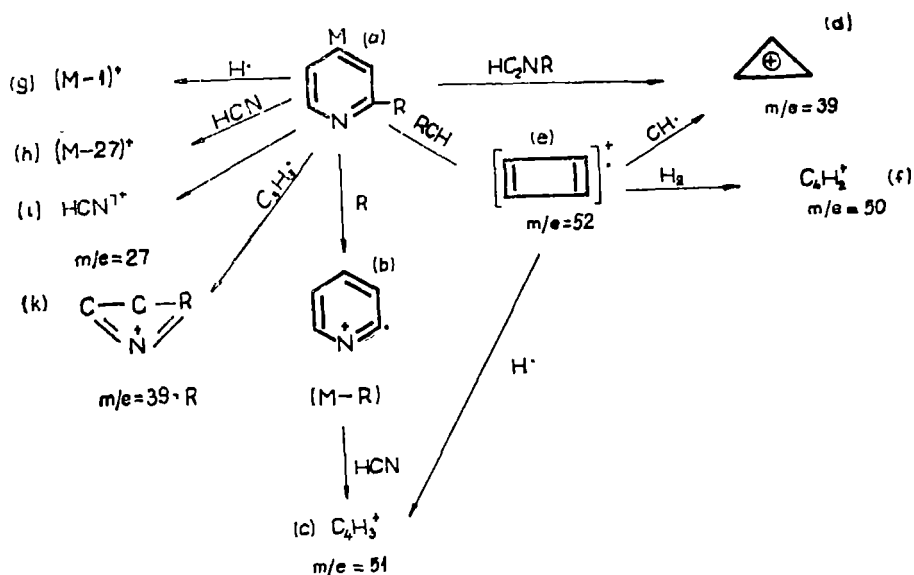


Fig. 1 Schema de fragmentare spectrometrică a moleculelor cu ciclu piridinic

Experiențele au fost efectuate cu spectrometrul de masă de tip M.A T 311 cu dublă focalizare pe moleculele de piridină, 2 metil piridină, 2 vinil piridină, pirohidină, N metil pirohidină și nicotină. Spectrele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Studiind un număr de trei molecule cu inel piridinic și substituente în poziția 2 ( $R=H, CH_3, CH=CH_2$ ), s-a observat formarea fragmentelor ionice care corespund schemei redată în fig. 1.

Ionii formați în sursa spectrometrului la fragmentarea acestor molecule sînt de următoarele tipuri  $M, M-1, M-R, M-HCN, 27 (HCN), 39+R, M-(39+R)$ .

Toate spectrele, indiferent de substituentul R, prezintă ioni la masele 52 (ciclobutadiena), 39 (cationul ciclopropilic). Altă categorie de ioni întilniți în spectrele acestor molecule sînt formați prin eliminare de molecule neutre cunoscute ca fiind deosebit de stabile (HCN, RCN).

Fragmentele formate prin rupere simplă ( $M-1, M-R$ ) rezultă în urma localizării sarcinii pozitive pe atomul de azot, fapt care duce la slăbirea legăturii  $\alpha$  și întărirea legăturilor  $\beta$  [1].

Moleculele ce au cicluri pentaatomice cu legături simple (ciclu pirohidinic) prezintă fragmentări de tipul  $M-1, 42+R, 27+R, 42, 27, M-(42+R)$ , (v. fig. 2).

Și aici localizarea sarcinii pe atomul de azot are drept consecință slăbirea legăturii C-H și întărirea legăturii C-N, fenomen favorizat din punct de vedere energetic [1].

Eliminarea unui atom de hidrogen din ciclu duce la formarea unui ion intens la  $M-1$ . Ionul de la  $42+R$  (ionul aziridină, respectiv metil aziridină) se formează prin eliminarea moleculei neutre de etenă.

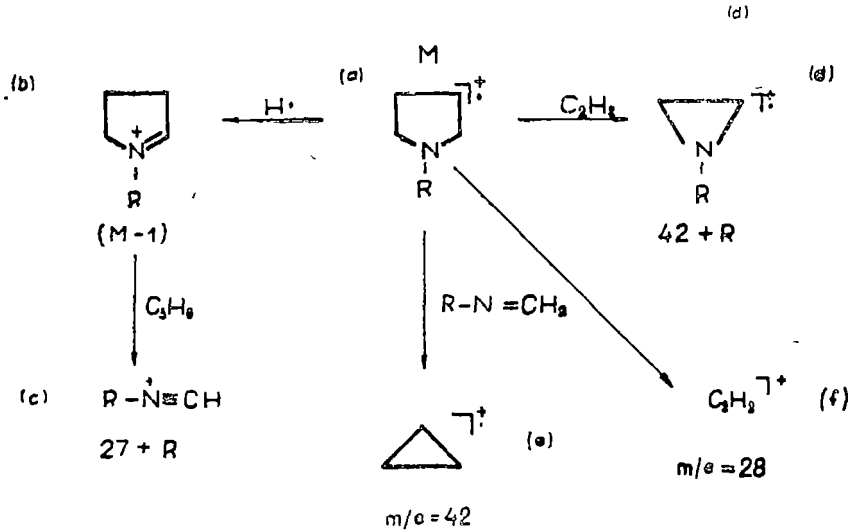


Fig 2 Schema de fragmentare spectrometrică a moleculelor cu ciclu pirolidinic

La moleculele cu inel pirolidinic, spre deosebire de moleculele piridinice, se observă ioni intenși de tipul  $42 + \text{R}$ ,  $27 + \text{R}$  care au în constituția lor atomul de azot, după cum se vede în fig 2

Nicotina are în constituția sa ciclurile piridinice și pirolidinice ceea ce face ca studiul fragmentării acesteia (fig 3), comparativ cu moleculele ce conțin ciclu piridinice, respectiv pirolidinice, să prezinte puncte interesante.

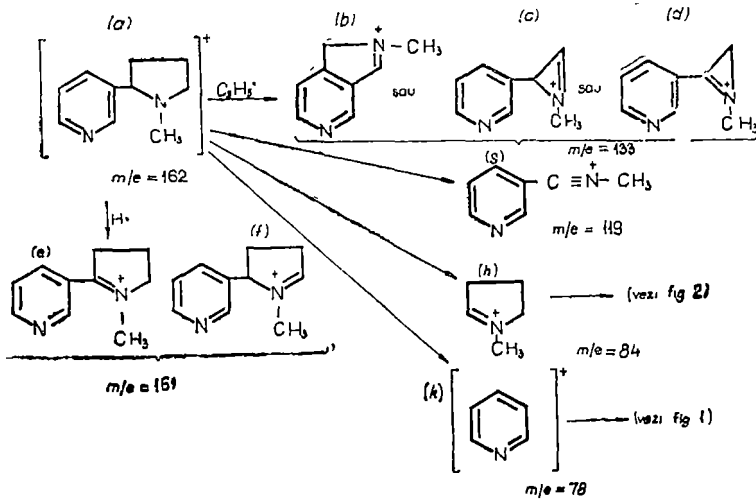


Fig 3 Schema de fragmentare spectrometrică a nicotinei.

Prezența atomului de azot purtător de sarcină pozitivă din ciclul pirolidinic face ca în sursa spectrometrului să se formeze, prin ruperea legăturii dintre cele două cicluri, ionul (h) foarte intens de la  $m/e = 84$ , precum și ionul (k) de la  $m/e = 78$  care se fragmentează în continuare ca N metil pirolidina, respectiv piridina (v fig 1 și 2)

Prin slăbirea legăturii C—H și întărirea legăturii C—N din ciclul pirolidinic se formează ionul cu  $m/e = 161$  (e sau f) Eliminarea radicalului  $C_2H_5$  duce la formarea ionului cu  $m/e = 133$  (b, c sau d) [2] Ionul de la  $m/e = 119$  (g) se formează prin eliminarea moleculei neutre  $CH_2=CH_2$  și a radicalului  $CH_3$  din ionul molecular ( $m/e = 162$ )

În spectrele moleculelor studiate se pot distinge trei tipuri de ioni formați prin eliminarea de molecule neutre (predominanți la moleculele cu ciclu piridinic), prin rupere simplă (cu intensitate mare în spectrele moleculelor cu ciclu pirolidinic) și ioni formați prin rearanjări Această ultimă categorie de ioni sînt relativ intensi ceea ce dovedește stabilitatea lor mare, fiind cicluri cu legături duble (ciclobutadiena, ciclopentadiena, ciclopropilii), sau simple (aziridină, metil aziridină)

La moleculele cu ciclu piridinic azotul se elimină sub formă de molecule neutre (RCN), în timp ce moleculele cu ciclu pirolidinic păstrează azotul în toți ioni fragment intensi.

(Intrat în redacție la 13 februarie 1976)

#### BIBLIOGRAFIE

- 1 M Ogata, H Ichikawa, Bull of the Chem Soc of Japan 45, 3231(1972)
- 2 A M Duffield, H Budzikiewicz, C Djerassi, J Am Chem Soc 87, 2926, (1965)
- 3 I Oprean, *Spectrometria de masă a compușilor organici*, Ed Dacia, p 217 (1974)

#### MECHANISMS OF FRAGMENTATION OF SOME HETEROCYCLIC MOLECULES WITH NITROGEN

(Summary)

The mass spectra of some heterocyclic molecules with nitrogen (pyridine, 2 methyl pyridine, 2 vinyl pyridine, pyrrolidine, N methyl pyrrolidine and nicotine) were examined and the general rules of fragmentation of these molecules are presented.



## INFLUENȚA DISTANȚEI DINTRE ANOD ȘI CATOD ASUPRA CIRCUITULUI OSCILANT PROPRIU AL UNEI DESCĂRCĂRI LUMINESCENTE

ALEXANDRINA NAT\*

Experimental [1], [2] s-a arătat că într-o descărcare luminescentă în curent continuu apar oscilații a căror frecvență depinde de valoarea elementelor circuitului oscilant propriu al descărcării. Circuitul oscilant propriu se compune din capacitatea descărcării față de masă, inductanța descărcării între perete și anod și rezistența ei ohmică. Mecanismul oscilațiilor a fost explicat în [3].

În prezenta lucrare se urmărește influența pe care o are distanța dintre anod și catod asupra elementelor circuitului oscilant propriu descărcării, când se folosește un catod concav.

Pentru măsurători s-a folosit un tub de sticlă cu diametrul interior de 45 mm, cu anodul confecționat dintr-un fir de platină cu diametrul de 1 mm, îmbrăcat în sticlă astfel încât descărcarea venea în contact numai cu secțiunea transversală a anodului și cu catodul, o semisferă din duraluminiu cu raza de 20 mm, îmbrăcat de asemenea în sticlă, a cărui poziție putea fi modificată din exterior. Pe tubul de sticlă (în exterior) s-a pus o foiță metalică cu lungimea egală cu lungimea lumini negative.

Montajul folosit este arătat în fig. 1.

Parametrii de descărcare au fost astfel aleși încât anodul se afla în lumină negativă sau în spațiul întunecat Faraday.

Pentru condițiile alese, după stabilizarea descărcării, s-au observat oscilații LC care au formă sinusoidală, ca cele din fig. 2. Frecvența oscilațiilor se modifică prin variația capacității  $C_x$ , legată între foița metalică și anod, păstrînd neschimbați parametrii descărcării (curentul de descărcare, presiunea gazului, distanța anod — catod). S-a constatat că frecvențele obținute verifică relația

$$v^2 = \frac{1}{4\pi^2 L} \left( \frac{1}{C} + \frac{1}{C_x} \right)$$

care se obține din ecuația lui Thomson:

$$v^2 = \frac{1}{4\pi^2 LC} \frac{\frac{L}{C} - R_L^2}{\frac{L}{C} - R_C^2}$$

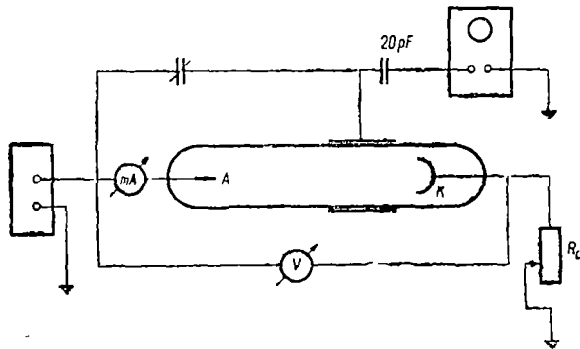


Fig. 1

\* Universitatea din Galați.

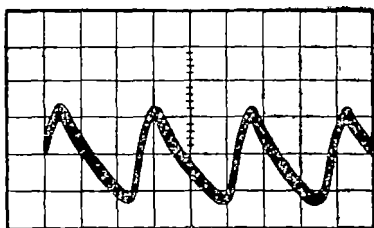
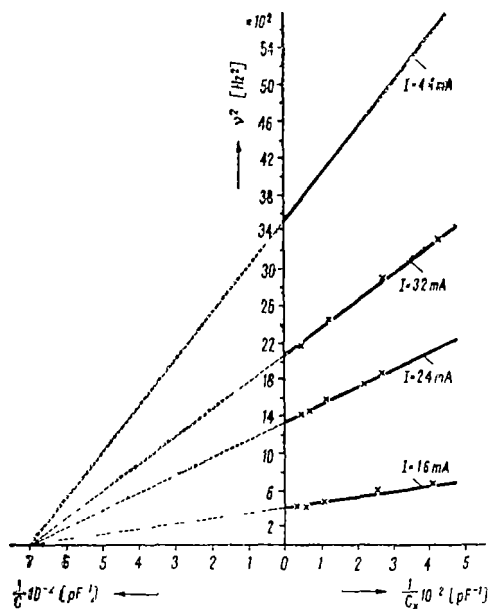


Fig 2

Fig 3 Variația lui  $\nu^2$  în funcție de valoarea lui  $C_x$  pentru diferite intensități ale curentului de descărcare, la  $p = 1,2 \cdot 10^{-1}$  torr și  $d = 50$  mm



unde  $L$  este inductanța proprie a descărcării existentă între perete și anod și  $R_L$  — rezistența ei ohmică,  $C$  — capacitatea descărcării față de mediul înconjurător și  $R_C$  — rezistența anodică de limitare a curentului de descărcare, când rezistența de limitare a curentului de descărcare este legată în circuitul catodic,  $R_C = 0$  și  $R_L$  se ia destul de mic în comparație cu  $\frac{L}{C}$

Rezultatele experimentale din fig 3 susțin cele de mai sus

Menținând constante presiunea și distanța anod-catod și variind curentul de descărcare se constată o modificare a pantei dreptelor (deci variația impedanței), în timp ce punctul de intersecție al dreptelor cu axa  $\frac{1}{C_x}$  nu se schimbă (deci capacitatea descărcării rămâne neschimbată) Dependența impedanței descărcării de curentul de descărcare pentru parametri dați este arătată în fig 4

Variind distanța anod-catod, la presiune constantă, și modificând tensiunea anodică astfel încît curentul de descărcare să rămână constant, se obține o variație a frecvenței oscilațiilor ca cea din fig 5 Valorile frecvenței depind de valoarea curentului de descărcare și de valoarea capacității  $C_x$ .

Din fig 6 se constată o modificare a capacității și impedanței circuitului oscilant propriu al descărcării în funcție de distanța anod-catod Modul de variație a valorilor capacității și impedanței este ilustrat în fig 7

Rezultatele experimentale arată că pentru o distanță anod-catod mai mare sau egală cu 70 mm, impedanța descărcării este constantă, capacitatea crește liniar cu distanța, iar frecvența scade liniar cu aceasta. Pentru

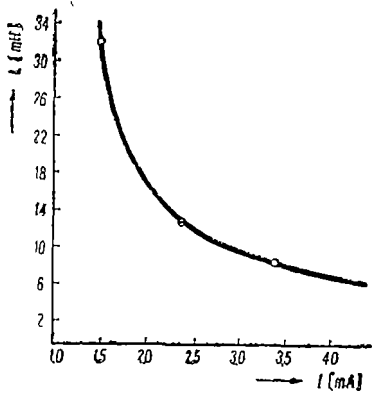


Fig 4 Variația inductanței în funcție de intensitatea curentului de descărcare pentru  $p = 1,2 \cdot 10^{-1}$  torr,  $d = 50$  mm,  $C = 14,5$  pF

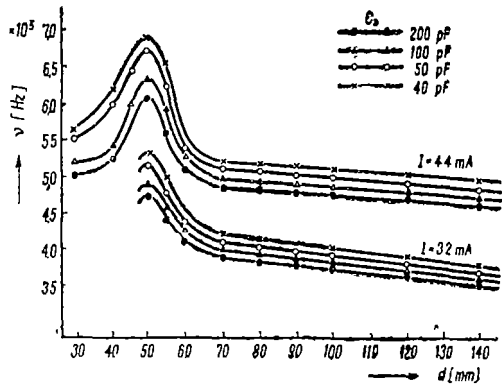


Fig 5 Variația frecvenței cu distanța dintre anod și catod pentru diferite valori ale lui  $C_x$  și ale curentului de descărcare pentru  $p = 1,2 \cdot 10^{-1}$  torr

$d$ [cm]	$C$ [pF]	$f$ [MHz]	
		$I = 3.2$ mA	$I = 4.4$ mA
30	148	-	7.15
40	143	-	6.19
50	145	8.2	4.63
60	8.42	18.01	11.75
70	8.44	29.71	13.1
80	8.75	19.71	13.1
100	8.98	19.71	13.1

—  $I = 4.4$  mA  
 - - -  $I = 3.2$  mA

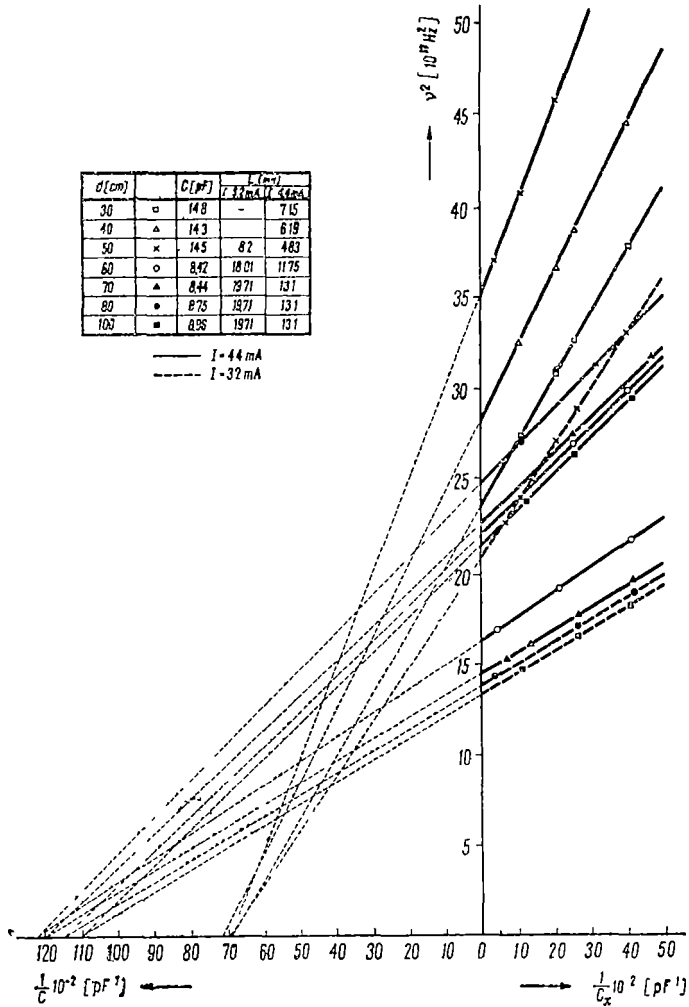


Fig 6 Variația lui  $v^2$  în funcție de valoarea capacității  $C_x$  pentru diferite distanțe anod-catod și diferite intensități ale curentului de descărcare la presiune constantă  $p = 1,2 \cdot 10^{-1}$  torr

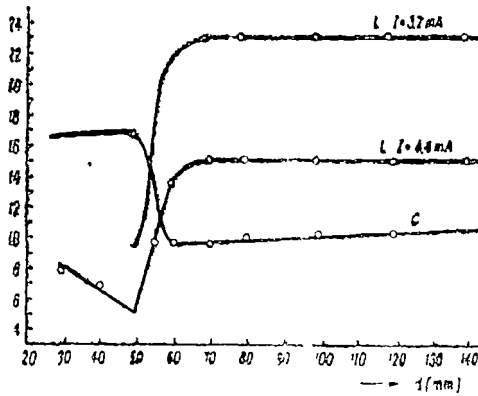


Fig. 7 Variația inductanței și a capacității descărcării în funcție de distanța dintre anod și catod la  $p = 1,2 \cdot 10^{-1}$  torr și intensități ale curentului constante

de descărcare cu coeficient de emisie supraunitar iar electronii secundari au o energie medie mai mică decât energia electronilor primari. Datorită gradientului mare de concentrație, electronii trec din lumina negativă în spațiul întunecos Faraday unde apar pierderi radiale, prin difuzie ambipolară și recombinare la pereții tubului de descărcare, și pierderi axiale.

Astfel numărul electronilor secundari emiși de perete, care ajung la anod și care influențează parametrii circuitului oscilant propriu al descărcării, depinde de mărimea spațiului întunecos Faraday

Ținând cont că inductanța proprie a descărcării depinde invers proporțional de numărul electronilor iar capacitatea — direct proporțional [4], se pot explica rezultatele experimentale obținute în domeniul de 50—70 mm între anod și catod prin aceea că reducerea spațiului întunecos Faraday duce la creșterea numărului de electroni secundari care ajung la anod și, deci, determină o scădere a inductanței și respectiv o creștere a capacității descărcării. Deoarece scăderea relativă a inductanței este mai mare decât creșterea relativă a capacității, creșterea frecvenței oscilațiilor în acest domeniu, ilustrată în fig. 5, se datorește inductanței. Presupunem că la distanțe între catod și anod mai mici de 50 mm, datorită formei catodului, se produce o concentrare a electronilor primari spre anod și deci numărul electronilor primari care produc fenomenul de emisie secundară de pe perețele tubului de descărcare este mai mic. În acest fel, deși descărcarea nu mai avea spațiu întunecos Faraday, numărul electronilor secundari care ajungeau la anod s-a micșorat, ceea ce a condus la o creștere a inductanței și o micșorare a frecvenței oscilațiilor.

Aceste rezultate conduc la concluzia că electronii secundari, emiși de peretele tubului de descărcare prin fenomenele superficiale care au loc pe perete în regiunea luminii negative și care ajung la anod, sînt cei care influențează fenomenele oscilatorii din descărcarea luminescentă.

(Intrat în redacție la 19 februarie 1976)

distanța anod-catod cuprinsă între 70 și 50 mm se constată o scădere pronunțată a inductanței, o creștere a capacității și a frecvenței oscilațiilor. La distanța de 50 mm s-a obținut maxim pentru frecvență și capacitate și un minim pentru inductanță. Sub 50 mm s-a constatat o scădere a frecvenței, o scădere liniară ușoară a capacității și o creștere a inductanței.

După cum se știe, în regiunea luminescenței negative și a spațiului întunecos Faraday, fasciculul de electroni primari, cu energia căderii catodice, produce fenomenul de emisie secundară de pe perețele tubului

## BIBLIOGRAFIE

- 1 M Sanduloviciu, Z Physik, 225, 248 (1969)
- 2 M Sanduloviciu, An șt Univ Iași, s I b XIV, 141, (1968)
- 3 M Sanduloviciu, An șt Univ Iași, s I b XII, 95, (1966)
- 4 Th V Ionescu, J Phys 6, 388 (1935)

THE INFLUENCE OF THE DISTANCE BETWEEN THE ANOD AND THE CATHOD  
UPON THE PROPER OSCILLATORY CIRCUIT OF A LUMINESCENT DISCHARGE

## (S u m m a r y)

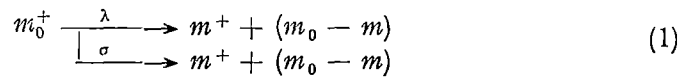
It is the aim of this paper to find out the effect of the variation of the distance between the anod and the cathod, upon the elements of the proper oscillatory circuit of a luminescent discharge, in a D C current, with concave cathod. We were able to explain the obtained experimental data taking into consideration the role of the darkened Faraday space upon the secondary electrons, emitted through superficial phenomena from the wall of the discharge-tube, in the region of negative light.

## DETERMINAREA VITEZELOR ȘI A SECȚIUNILOR EFICACE APARENTE DE DISOCIERE METASTABILĂ A IONILOR-MOLECULARI(I)

## Disocieri simple

I. MASTAN, A. TODERAN și V. MERCEA

1. **Introducere.** Prin disocieri metastabile simple înțelegem procesele de tipul



în care ionul fragment de masă  $m$  este un ion stabil. Disocierea ionului de masă  $m_0$  în ionul de masă  $m$  și molecula neutră de masă  $(m_0 - m)$  poate avea loc în mod spontan cu viteza  $\lambda$  și ca urmare a unor procese de ciocnire cu secțiunea eficace  $\sigma$ . Într-un spectrometru de masă cu simplă focalizare, ionii fragment  $m^+$  nu sînt colectați la masa lor reală  $m$ , ci la o masă aparentă sau la o serie de mase aparente, obținîndu-se astfel picuri foarte difuze. Spectrometrele de masă cu dublă focalizare și mai ales cele cu geometrie inversată conduc la înlăturarea acestor inconveniente, însă nici aceste aparate nu permit abordarea tuturor problemelor pe care le-ar reclama un studiu aprofundat, din punct de vedere fizic, al proceselor de disociere metastabilă. Calculele și raționamentele care se vor dezvolta în paginile următoare se vor referi la posibilitățile de folosire a unui spectrometru de masă cu dublă focalizare și geometrie inversată (v. fig. 1) la studiul disocierilor simple monocanal de tip (1).

În cazul unui spectrometru de masă cu dublă focalizare și geometrie inversată, pentru înregistrarea ionilor fragment,  $m^+$ , rezultați din procesul de disociere metastabilă, în prima zonă fără cîmp se lucrează cu metoda defocalizării, iar în a doua zonă fără cîmp se lucrează cu metoda analizei directe a ionilor fii (DADI) [1]. Pentru un proces de tipul (1), considerînd că spectrometrul este transparent pentru ionul normal  $m_0$  în condițiile  $V_0$  — tensiune de accelerare,  $H_0$  — intensitatea cîmpului magnetic al analizorului magnetic și  $E_0$  — intensitatea cîmpului electric al analizorului electrostatic, baleajul spectrului metastabil se face conform relației

$$V = V_0(m_0/m) \quad (2)$$

în cazul metodei defocalizării, și conform relației

$$E = E_0(m/m_0) \quad (3)$$

în cazul metodei DADI. În cazul metodei defocalizării, înainte de baleajul spectrului metastabil, analizorul magnetic trebuie reglat pentru trecerea ionului  $m^+$  normal.

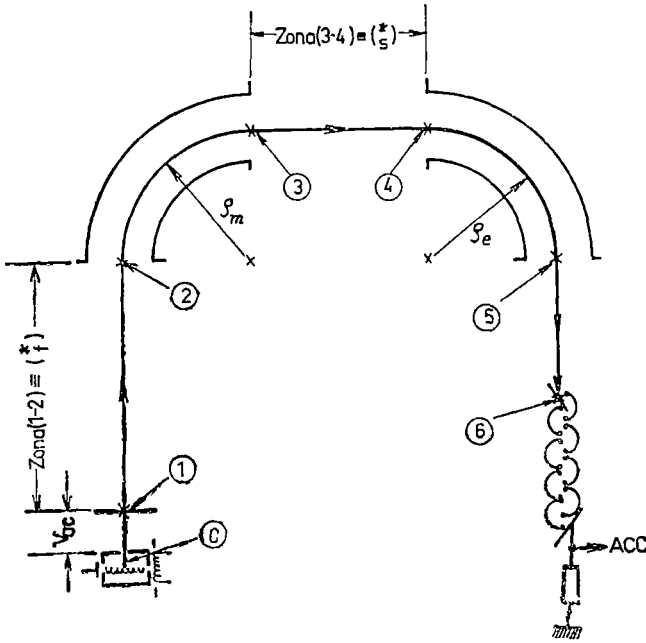


Fig 1

2. **Ecuajile de bilanț.** Scopul lucrării de față este evaluarea, din măsurători și calcule, a vitezelor aparente de disociere spontană,  $\lambda$ , și a secțiunilor eficace aparente de disociere indusă prin ciocnire,  $\sigma$ , pentru un proces de tipul (1). În vederea atingerii acestui scop, va trebui să scriem ecuațiile de bilanț în diferitele puncte ale traiectoriei ionilor în spectrometru. Pentru fiecare punct al traiectoriei, de la ultima fantă a sursei de ioni și pînă la colector, se asociază următorul set de mărimi.

— timpul  $t_i$ , necesar ionului în cauză pentru a atinge punctul  $i$  al traiectoriei,

— distanța  $x_i$ , parcursă de ionul studiat pînă cînd atinge punctul  $i$  al traiectoriei,

— curentul  $I_i$ , care este o măsură a numărului de ioni din specia studiată ce trec la momentul  $t_i$ , prin punctul  $i$  al traiectoriei.

În punctul 0 al traiectoriei (v. fig 1), tensiunea de accelerare este considerată zero. În punctul 1 ionii ating viteza maximă posibilă, viteză cu care vor zbura pe tot restul traiectoriei. Pentru simplificarea calculelor, presupunem că pe porțiunea de traiectorie 0—1 ionii zboară cu o viteză medie care este jumătatea vitezei maxime posibile. Astfel, pentru o tensiune de accelerare  $V_0$ , ionul  $m_0^+$  are în punctul 1 viteza  $k_0 = \sqrt{2eV_0/m_0}$  și pe porțiunea 0—1 viteza  $k_{0m} = k_0/2$ , iar pentru o tensiune de accelerare  $V = V_0(m_0/m)$   $k = \sqrt{2eV/m_0}$ ,  $k_m = k/2$ . Pe baza considerațiilor anterioare putem scrie  $I(t) = I(x) = I$ . Viteza ionilor pe traiectorie fiind constantă putem scrie  $dx = v dt$ . Astfel, conform lucrării [2], ecuația diferențială

a bilanțului numărului de ioni care participă la procesele simple de disociere metastabilă de tip (1) devine

$$dI = -\lambda I dt - \sigma N I v dt \quad (4)$$

unde prin  $N$  s-a notat numărul de molecule pe  $\text{cm}^3$  la presiunea dată. Se consideră că  $\lambda = \text{constant}$ . Din această presupunere rezultă și caracterul de *valoare aparentă* a vitezei de disociere metastabilă evaluată prin această metodă. În relația (4) s-a făcut abstracție de alte procese care ar putea interveni, cum ar fi de exemplu difuzia pe gazul rezidual.

Curentul ionic corespunzător colectării tuturor ionilor fragment de tipul  $m^+$ , ioni care rezultă din procesele de disociere metastabilă de tipul (1), pe porțiunea de traiectorie 1-2, are expresia

$$I_j^* = I_1 - I_2 = \\ = I_0 \cdot [\exp\{-\lambda t_1\} \exp\{-k_m \sigma N t_1\} - \exp\{-\lambda t_2\} \cdot \exp\{-k_m \sigma N(2t_2 - t_1)\}] \quad (5)$$

unde  $I_0$  este numărul de ioni moleculari  $m_0^+$  în punctul 0, iar  $I_1$  și  $I_2$  sînt curenții de ioni  $m_0^+$  care trec la momentul  $t_1$  respectiv  $t_2$  prin  $x_1$  respectiv  $x_2$ .

Curentul ionic corespunzător colectării tuturor ionilor fragment  $m^+$ , care iau naștere din procese de disociere metastabilă de tipul (1) pe porțiunea de traiectorie 3-4, are expresia

$$I_s^* = I_3 - I_4 = \\ = I_0 [\exp\{-\lambda t_3\} \cdot \exp\{-k_{0m} \sigma N(2t_3 - t'_1)\} - \exp\{-\lambda t_4\} \cdot \exp\{-k_{0m} \sigma N(2t_4 - t'_1)\}] \quad (6)$$

În expresiile de mai sus s-au făcut notațiile

$$t'_1 = \frac{x_1}{k_{0m}}; \quad t_i = \frac{x_1 + x_i}{2k_m}, \quad i = 1, 2, \quad t_j = \frac{x_1 + x_j}{2k_{0m}}, \quad j = 3, 4, 6 \quad (7)$$

**3 Determinarea lui  $\lambda$  și  $\sigma$ .** Vom încerca să abordăm trei metode care să ne permită ca, pe baza unor considerații teoretice și a unor determinări experimentale, să obținem valorile aparente ale mărimilor  $\lambda$  și  $\sigma$ , mărimi care caracterizează procesele de disociere metastabilă de tipul (1). Cele trei metode se bazează pe luarea în considerare a diferite rapoarte între mărimile  $I_j^*$ ,  $I_s^*$  și  $I_6$ ,  $I_6$  fiind intensitatea curenților de ioni părinți  $m_0$  la colector. Se presupune desigur că picurile metastabile  $I_j^*$  și  $I_s^*$ , precum și picul de ioni părinți  $I_6$  au fost luate de fiecare dată pentru aceeași valoare a presiunii  $p(N)$  din tubul de zbor al spectrometrului de masă și împreună pentru un spectru de valori ale presiunii. Dacă se îndeplinește condiția de sus, se pot defini următoarele trei funcții

$$P[p(N), \lambda] = \frac{I_j^*}{I_s^*} = \frac{A \exp\{-\sigma N x_1\} - B \exp\{-\sigma N x_2\}}{C \exp\{-\sigma N x_3\} - D \exp\{-\sigma N x_4\}} \quad (8)$$

$$R[p(N), \lambda] = \frac{I_s^*}{I_6} = \frac{C \cdot \exp\{-\sigma N x_3\} - D \exp\{-\sigma N x_4\}}{E \cdot \exp\{-\sigma N x_6\}} \quad (9)$$

$$S[p(N), \lambda] = \frac{I_j^*}{I_6} = \frac{A \exp\{-\sigma N x_1\} - B \exp\{-\sigma N x_2\}}{E \exp\{-\sigma N x_6\}} \quad (10)$$



unde

$$\begin{aligned} A &= \exp\{-\lambda t_1\}, \quad B = \exp\{-\lambda t_2\}, \quad C = \exp\{-\lambda t_3\} \\ D &= \exp\{-\lambda t_4\}, \quad E = \exp\{-\lambda t_6\}. \end{aligned} \quad (11)$$

Pentru condiții de lucru fixate mărimile  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  și  $E$  sînt independente de variațiile de presiune, în domeniul de presiune în care se lucrează în mod uzual. Funcțiilor teoretice definite de (8), (9) și (10) le corespund funcții experimentale, valorile experimentale ale mărimilor  $I_f$ ,  $I_s^*$  și  $I_6$  obținându-se prin măsurători efectuate, desigur, în condițiile în care s-au definit funcțiile teoretice.

În vederea determinării vitezei spontane aparente de disociere metastabilă,  $\lambda$ , prin oricare dintre cele trei metode, se pleacă de la expresiile  $P(0, \lambda)$ ,  $R(0, \lambda)$  respectiv  $S(0, \lambda)$ , care sînt extrapolatele liniare pentru  $p(N) \rightarrow 0$  ale funcțiilor definite la (8), (9) respectiv (10)  $P(0, \lambda)$ ,  $R(0, \lambda)$  și  $S(0, \lambda)$  exprimă contribuția proceselor de disociere metastabilă spontană. Înlocuind  $P(0, \lambda)$ ,  $R(0, \lambda)$  și  $S(0, \lambda)$  cu valorile experimentale corespunzătoare, iar valorile timpilor cu cele corespunzătoare condițiilor de lucru fixate, rămîne doar mărimea  $\lambda$  necunoscută.

Pentru a determina secțiunea eficace aparentă de ciocnire,  $\sigma$ , se pornește, în funcție de metoda aleasă, de la expresiile (8), (9) sau (10). Cunoscîndu-se deja  $\lambda$ , și valorile experimentale corespunzătoare lui  $P[p(N), \lambda]$ ,  $R[p(N), \lambda]$ ,  $S[p(N), \lambda]$  iar  $N$  determinîndu-se din valoarea presiunii  $p(N)$ , rămîne doar mărimea  $\sigma$  necunoscută.

**3 1 Prima metodă** Se bazează pe funcția  $P[p(N), \lambda]$  definită la (8) Ecuațiile transcendente pentru determinarea valorilor lui  $\lambda$  și  $\sigma$  sînt

$$P[0, \lambda] \cdot [\exp\{-\lambda t_3\} - \exp\{-\lambda t_4\}] = \exp\{-\lambda t_1\} - \exp\{-\lambda t_2\} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} P[p(N), \lambda] [C \cdot \exp\{-\sigma N x_3\} - D \exp\{-\sigma N x_4\}] &= A \exp\{-\sigma N x_1\} - \\ &- B \cdot \exp\{-\sigma N x_2\} \end{aligned} \quad (13)$$

Fig 3 permite aproximarea domeniului de valori ale lui  $\lambda$  care ar satisface în mod aproximativ ecuația transcendentă corespunzătoare, (12). Pentru domeniul de presiuni în care funcția  $P[p(N), \lambda]$  poate fi extrapolată liniar, pentru  $p(N) \rightarrow 0$ , mărimea  $\sigma$  se poate determina aproximativ din (13) prin dezvoltarea în serie a exponențialelor  $\{-\sigma N x_j\}$ , unde  $j = 1, 2, 3, 4$ .

**3 2. Metoda a doua** Funcția cu care se lucrează în acest caz este  $R[p(N), \lambda]$  definită prin (9) Valoarea mărimilor  $\lambda$  și  $\sigma$  se determină rezolvînd următoarele ecuații

$$R[0, \lambda] \exp\{-\lambda t_6\} = \exp\{-\lambda t_3\} - \exp\{-\lambda t_4\} \quad (14)$$

$$R[p(N), \lambda] E \cdot \exp\{-\sigma N x_6\} = C \cdot \exp\{-\sigma N x_3\} - D \exp\{-\sigma N x_4\} \quad (15)$$

**3 3 Metoda a treia.** Raportul de la care se pleacă în acest caz este definit prin (10). Ecuațiile transcendente pentru determinarea lui  $\lambda$  și  $\sigma$  sînt

$$S[0, \lambda] \exp\{-\lambda t_6\} = \exp\{-\lambda t_1\} - \exp\{-\lambda t_2\} \quad (16)$$

$$S[p(N), \lambda] \cdot E \cdot \exp\{-\sigma N x_6\} = A \cdot \exp\{-\sigma N x_1\} - B \cdot \exp\{-\sigma N x_2\} \quad (17)$$

**4. Domeniile de valabilitate ale celor trei metode.** Pentru determinarea vitezei aparente de disociere spontană,  $\lambda$ , este necesară extrapolarea liniară a funcțiilor  $P[p(N), \lambda]$ ,  $R[p(N), \lambda]$  și  $S[p(N), \lambda]$ , pentru  $p(N) \rightarrow 0$ . De aceea trebuie studiat domeniul de presiune pentru care se poate efectua această extrapolare. Schimbarea de variabilă  $a = \sigma N$  atrage după sine trecerile

$$P[p(N), \lambda] \rightarrow P^*(a, \lambda), \quad R[p(N), \lambda] \rightarrow R^*(a, \lambda) \quad \text{și} \quad S[p(N), \lambda] \rightarrow S^*(a, \lambda)$$

Condiția de extrapolare liniară a funcției  $P^*(a, \lambda)$  o alegem astfel

$$\Delta \left[ \frac{dP^*[a, \lambda]}{da} \right]_{a=0} = \frac{\left. \frac{dP^*[a, \lambda]}{da} \right|_a - \left. \frac{dP^*[a, \lambda]}{da} \right|_{a_0=0}}{\left. \frac{dP^*[a, \lambda]}{da} \right|_{a_0=0}} \cdot 100\% \leq 1\% \quad (18)$$

Analog se vor defini și condițiile de extrapolare liniară a funcțiilor  $R^*(a, \lambda)$  și  $S^*(a, \lambda)$ , pentru  $a \rightarrow 0$ . Pentru calcule numerice se consideră procesul de disociere metastabilă

$$m_0^+ (30 \text{ uam}) \rightarrow m^+ (25 \text{ uam}) + \Delta m (5 \text{ uam}) \quad (19)$$

folosindu-se ca parametri experimentali valorile  $V_0 = 3000$  volți,  $x_1 = 2$  cm,  $x_2 = 27$  cm,  $x_3 = 60,6$  cm,  $x_4 = 80,6$  cm,  $x_5 = 110,3$  cm,  $x_6 = 120,3$  cm. În continuare se vor prezenta o parte din rezultatele calculului numeric efectuate pentru procesul de disociere metastabilă (19) în cazul celor trei metode de lucru prezentate. Se vor discuta pe scurt rezultatele acestor calcule.

4.1 *Prima metodă* S-a studiat condiția de extrapolare liniară (18) pentru cazurile în care  $\lambda$  ia valorile  $10^i \text{ sec}^{-1}$ , unde  $i = 0, 1, \dots, 7$ . În fig. 2 se prezintă grafic rezultatele calculului pentru  $\lambda = 10^3 \text{ sec}^{-1}$  și  $\lambda = 10^6 \text{ sec}^{-1}$ .

Se constată că prima metodă este potrivită pentru studiul ionilor metastabili care au vieți medii cuprinse între  $10^{-5}$  sec și  $10^{-6}$  sec. Pentru studiul vieților medii mai lungi decât  $10^{-5}$  sec este nevoie de presiuni de lucru mai mici decât  $10^{-7}$  Torr, ceea ce duce la scăderea foarte pronunțată a intensității picurilor metastabile. Pentru vieți medii mai scurte decât  $\sim 10^{-7}$  sec, funcția  $P^*(a, \lambda)$  începe să aibă valori foarte mari, care depășesc cu siguranță domeniul dinamic de lucru al unui spectrometru de masă obișnuit. Desigur rezultatele prezentate în fig. 2 sînt exact valabile numai pentru procesul de disociere metastabilă simplă (19) și parametri experimentali fixați. Ele se pot extinde totuși, în mod aproximativ, și pentru tranziții vecine sub raportul mărimii lui  $m_0$  și a „pasului tranziției” (mărimea  $\Delta m$ ). Plecînd de la expresia lui  $P(0, \lambda)$  se obține

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} P[0, \lambda] = P[0, 0] = (t_2 - t_1)/(t_4 - t_3) \quad (20)$$

Deci, în cazul oricărui spectrometru de masă limita (20) va fi întotdeauna diferită de zero și pozitivă. Rezultatul (20) conduce la câteva concluzii importante în ce privește interpretarea rezultatelor experimentale

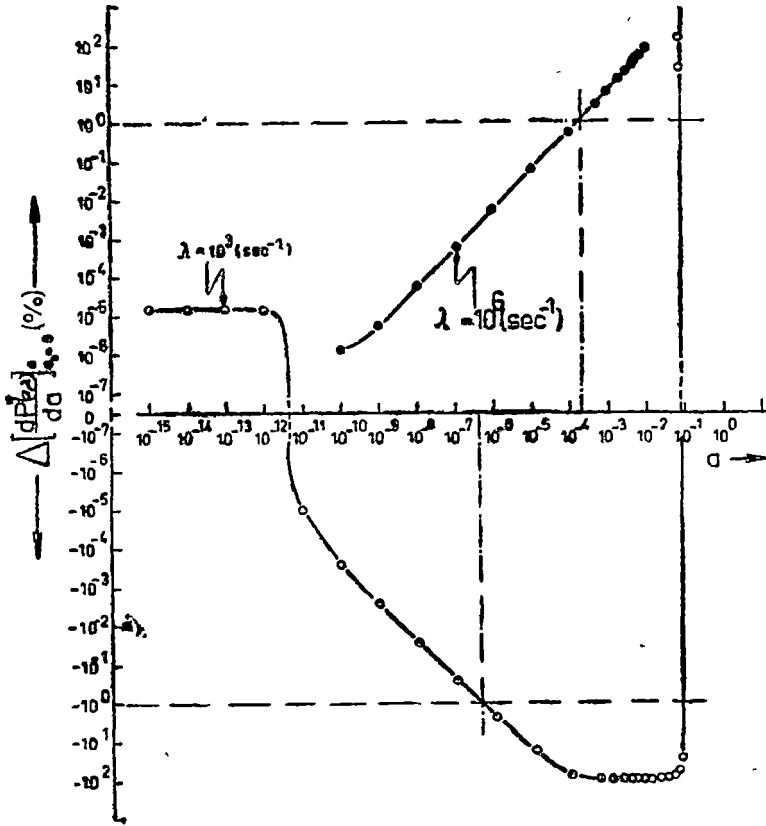


Fig 2

1. Nici chiar în cazul  $p(N) \rightarrow 0$ , funcția  $P[p(N), \lambda]$  nu se va extrapola, pentru  $\lambda = 0$ , prin originea sistemului de coordonate, ci prin punctul cu ordonata în origine  $P(0, 0)$ .

2. Dacă pentru  $p(N) \rightarrow 0$ , funcția  $P[p(N), \lambda]$  se extrapolează liniar prin punctul cu ordonata în origine  $P(0, 0)$ , atunci se poate afirma că  $\lambda = 0$ .

Se pune însă întrebarea care este domeniul de valori ale lui  $\lambda$ , începând cu  $\lambda = 0$ , pentru care, datorită erorilor experimentale inerente nu se poate face distincție între  $\lambda = 0$  și  $\lambda \neq 0$  dar suficient de mic. Pentru a da un răspuns s-a introdus funcția

$$\Delta[P[0, \lambda]]_{\lambda=0} = \frac{P[0, \lambda] - P[0, 0]}{P[0, 0]} \cdot 100\% \quad (21)$$

Funcția (21) a fost calculată numeric pentru disocierea metastabilă simplă (19) și parametrii experimentali fixați mai sus. Rezultatele acestor calcule sînt reprezentate grafic în fig 3

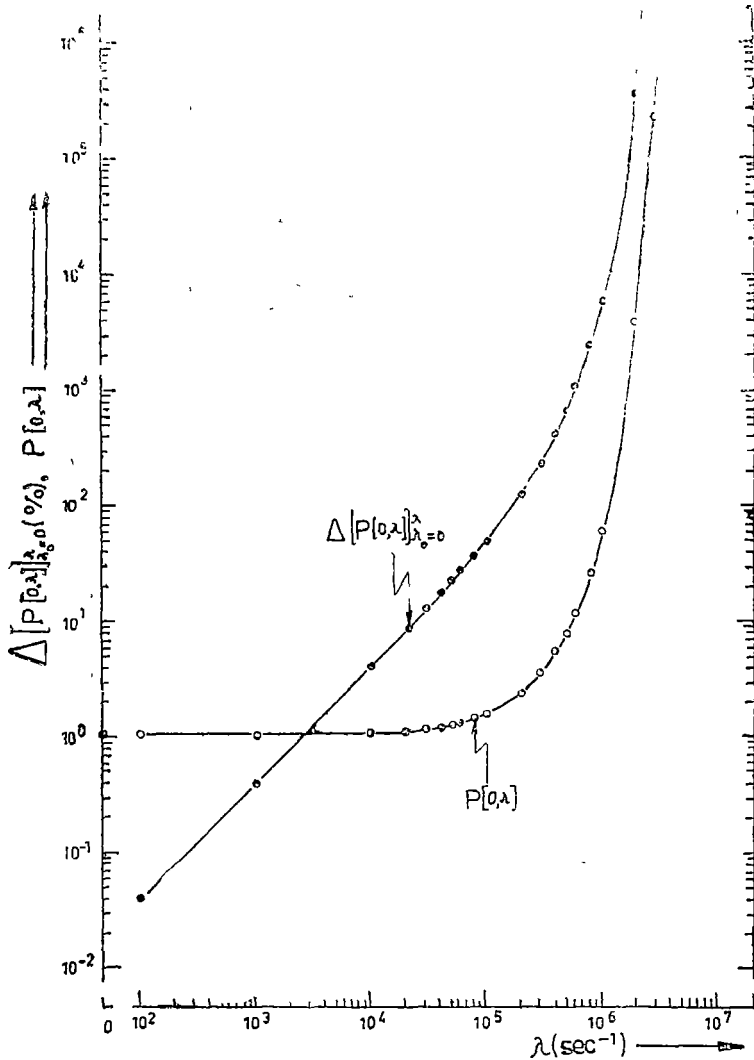


Fig 3

În fig. 3 s-a mai reprezentat și funcția  $P(0, \lambda)$  calculată pentru aceeași disociere metastabilă și cu aceiași parametri experimentali. Din studiul figurii se desprind câteva concluzii. Pentru  $\lambda < 10^4 \text{ sec}^{-1}$  este dificil ca, folosind această metodă, să se facă distincție cu certitudine între  $\lambda = 0$  și  $\lambda \neq 0$  dar cuprins între 0 și  $10^4 \text{ sec}^{-1}$ . Cu această metodă și aparatura descrisă (v fig. 1), abordarea unor viteze de disociere de  $\lambda = 10^6 \text{ sec}^{-1}$  pune probleme, iar a acelora apropiate sau peste  $10^7 \text{ sec}^{-1}$  devine dificilă. Aceste concluzii sînt valabile riguros numai pentru condițiile experimentale concrete pentru care s-au efectuat calculele.

4.2 *Metoda a doua* Calculele numerice efectuate în aceleași condiții ca și în cazul primei metode conduc la rezultatele prezentate în parte în fig. 4. Curbele corespunzătoare valorilor lui  $\lambda$  cuprinse între 0 și  $10^7 \text{ sec}^{-1}$  se încadrează în mod ordonat între cele două curbe prezentate în figură. Se vede că, pentru valori ale lui  $a$  mai mici sau aproximativ egale cu  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , se poate efectua extrapolarea liniară a lui  $R[p(N), \lambda]$  pentru  $p(N) \rightarrow 0$ . Însă acestei valori a parametrului  $a$  îi corespund tocmai presiunii din domeniul uzual de lucru al spectrometrelor de masă.

Valorile limitelor  $\lim_{\lambda \rightarrow 0} [\lim_{p(N) \rightarrow 0} R[p(N), \lambda]]$  și  $\lim_{p(N) \rightarrow 0} [\lim_{\lambda \rightarrow 0} R[p(N), \lambda]]$  sînt ambele egale cu zero. Dorim să cunoaștem spectrul de valori ale vitezelor de disociere spontană,  $\lambda$ , care pot fi abordate prin această a doua metodă. S-au calculat valorile numerice ale funcției  $R(0, \lambda)$ , pentru  $\lambda$  cuprins între  $10^0$  și  $10^7 \text{ sec}^{-1}$ . Se desprinde concluzia că acest spectru depinde în primul rînd de domeniul dinamic și sensibilitatea spectrometrului de masă.

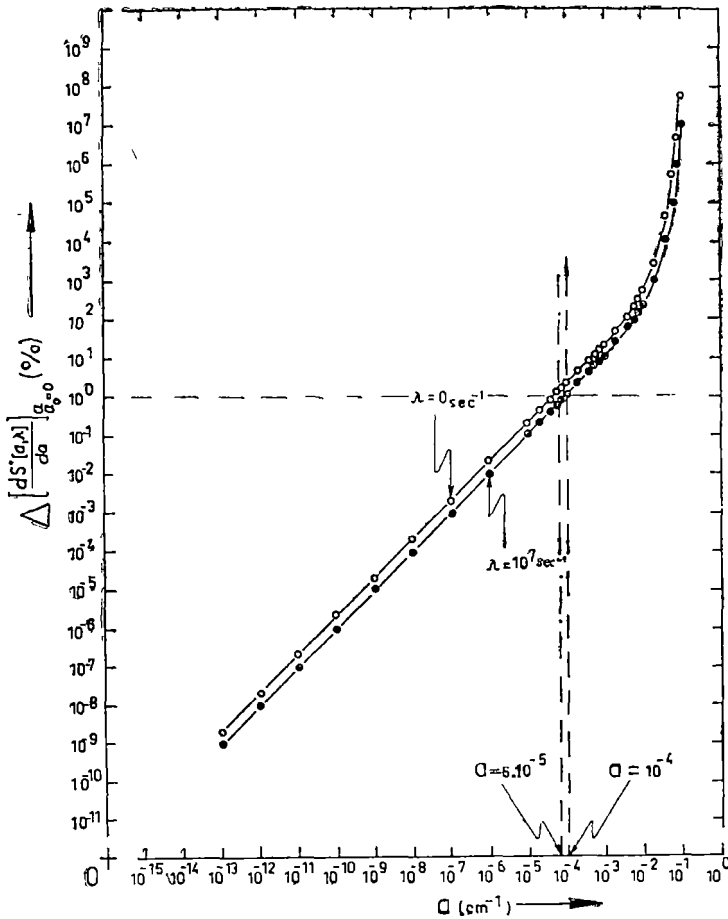


Fig. 4

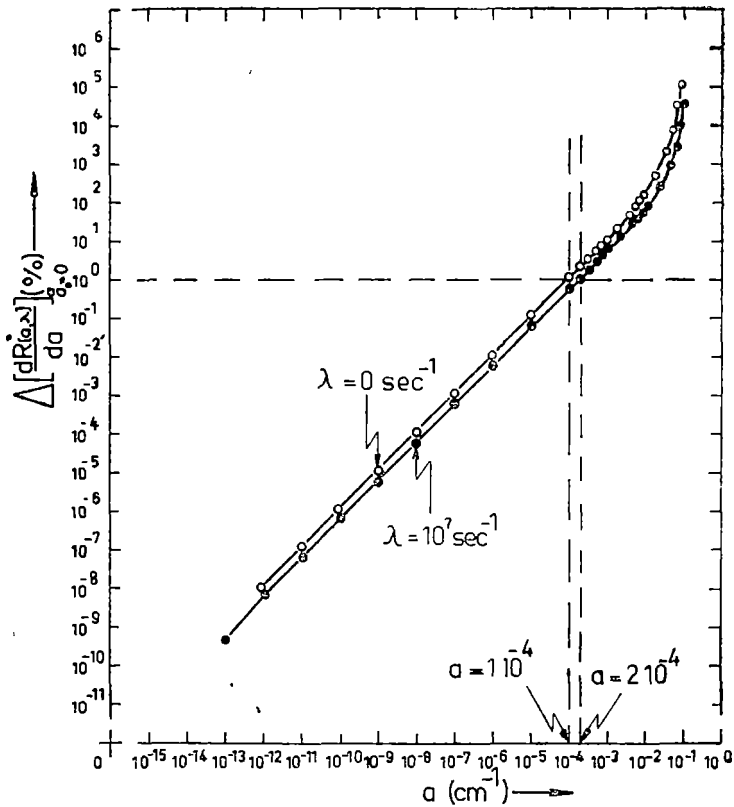


Fig. 5

4.3. *Metoda a treia* Rezultatele calculului numerice sînt prezentate în parte în fig. 5. Pentru valorile lui  $\lambda$  cuprinse între  $10^5$  și  $10^6$  sec $^{-1}$  sînt valabile discuțiile de la metoda anterioară.

Din studiul fig. 5 rezultă că funcția  $S[p(N), \lambda]$  poate fi extrapolată liniar, atunci cînd  $p(N) \rightarrow 0$ , pentru valori ale parametrului  $a$  mai mici decît  $\sim 10^{-4}$  cm $^{-1}$ . Pentru o secțiune eficace de  $\sigma = 10^{-16}$  cm $^2$  se obțin presiuni de ordinul a  $3 \cdot 10^{-5}$  Torr care se încadrează deci în domeniul de presiuni folosit în mod uzual în spectrometria de masă. Limitele funcției  $S[p(N), \lambda]$  pentru  $p(N) \rightarrow 0$  și  $\lambda \rightarrow 0$  sînt ambele egale cu zero.

Dintre cele trei metode descrise mai sus, prima dă valori aparente ale vitezei și secțiunii eficace de disociere metastabilă mult mai apropiate de valorile reale cele mai probabile ale acestor mărimi. Prin baleajul timpului de zbor al ionilor în spectrometru, pe un domeniu cît mai larg posibil, s-ar putea obține informații foarte prețioase asupra spectrului real de vieți medii pentru un proces de disociere metastabilă a unui ion molecular.

## BIBLIOGRAFIE

- 1 R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, G. R. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1973
- 2 I. Mastan și V. Mercea, *Z. Naturforsch.*, 24a, 1959 (1969)

THE DETERMINATION OF THE APPARENT RATE CONSTANTS AND  
CROSS-SECTIONS OF THE METASTABLE DISSOCIATION OF MOLECULAR  
IONS (I)*Simple dissociations*

## (S u m m a r y)

The possibilities of using a double focusing mass spectrometer for the determination of the apparent values of the rate constant  $\lambda$  and the cross-section  $\sigma$  characterising the metastable dissociation process  $m_0^+ \rightarrow m^+ + (m_0 - m)$  are discussed. The principle of the method consists in the following: The ratios between metastable peaks and normal parent peak intensities are measured at several pressures. From the values of these ratios the cross-section  $\sigma$  of the collision-induced dissociations can be computed. The rate constant  $\lambda$  of the spontaneous dissociations can be computed taking into account the extrapolated values, to zero pressure, of these ratios. The conditions for which one can make a linear extrapolation to zero pressure of the named ratios are also discussed.

## E P R EVIDENCE FOR SOME STRUCTURAL H-D ISOTOPE EFFECTS IN AQUEOUS SOLUTIONS\*

V. ZNAMIROVSKI and O. COZAR

According to the model of water advanced by Frank-Wen [1] and quantitatively developed by Nemethy-Scheraga [2], the liquid water may be considered as a mixture of the free water and the bound water or clusters. It illustrates the polymeric nature of water, the degree of association depending on temperature and pressure.

The presence of a metallic ion in water has a breaking effect on the structure of water in its immediate neighbourhood [3]. The ion changes the local structure of water around it, imposing its own structure in the hydrated complex form. In a mixed solvent, the solvation shell may preferentially contain a component of the solvent mixture only.

The heavy water has a stronger structural tendency than the natural water. The structural differences are reflected in the viscosity, the boiling point, the melting point, the ion mobilities, the velocity of sound and other macroscopical measurements [4].

The E P R. is a microscopical method which allows to obtain some information on the structure of water and heavy water, using a paramagnetic ion in solution [5].

According to McConnell's theory [6], the paramagnetic ion together with its solvation shell may be considered as a microcrystal with an axial symmetry which undergoes a random tumbling motion, typical for the liquid state.

This one may be described by a spin-Hamiltonian  $\hat{H}_s$ , which consists of a time-independent part  $\hat{H}_0$  and a time-dependent part  $\hat{H}_t$ , as:

$$\hat{H}_s = \hat{H}_0 + \hat{H}_t.$$

By taking the magnetic field  $\vec{H}$  analogous z-axis, the spin-Hamiltonian time-independent part may be written as:

$$\hat{H}_0 = g\beta\hat{H}\hat{S}_z + a\hat{S}\hat{I}$$

where

$$g = 1/3(g_{||} + g_{\perp}) \text{ and } a = 1/3(A_{||} + 2A_{\perp})$$

$\hat{S}$  and  $\hat{I}$  are the electron and nuclear spin-operators,  $g_{||}$ ,  $g_{\perp}$  and  $A_{||}$ ,  $A_{\perp}$  are the components of g-tensor and hyperfine interaction tensor, respectively.

---

\* This paper was presented at International Meeting on Isotope Effects in Physical and Chemical Processes, Cluj, Romania (1973).



The spin-Hamiltonian time-independent part depends on the symmetry of the microcrystal and may be influenced by the steric effects in the solution, as the molecular association, the substitution of the ligand, the isotope substitution and other phenomena on the first solvation shell

The spin-Hamiltonian time-dependent part takes into account the random motion of the microcrystal in solution. This last effect appears in the correlation time  $\tau_c$  defined as:

$$\tau_c = 4\pi\eta r^3/3kT$$

where  $\eta$  is the solvent viscosity,  $r$  — the effective radius of the microcrystal in solution and  $T$  — the temperature

This one depends on the nature of the solvent and more on the H-D isotope nature of solvent.

In the present paper we performed an experimental study on ammoniacal and alcoholic solutions using  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{VO}^{2+}$  ions.

The E.P.R. spectrum of  $\text{Cu}^{2+}$  in a total deuterated ammoniacal solution ( $\text{ND}_3-\text{D}_2\text{O}$ ) at the liquid nitrogen temperature shows a larger axial distortion of the microcrystal than in a natural ( $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ ) ammoniacal solution (fig 1).

This one may be considered as a consequence of the structural effect of heavy water which has a greater structural tendency than natural water. Thus the ammoniacal complex in heavy water will be more deformed than in natural water.

The isotope effect on the solubility of salt may be noticed from the intensity of the lines. In our case, the solubility of copper sulphate is smaller in the deuterated solvent than in the natural solvent.

In a partial deuterated solution ( $\text{NH}_x\text{D}_y$ , where  $x + y = 3$ ), the shape of E.P.R. spectrum is different from the above spectra because the parallel band structure is very well resolved (fig. 2). This is due to an isotope modification of the ligand field.

The presence of the alcohol in water leads to an increase in the hydrogen bonding number and consequently to a more highly ordered solution structure [7]. This was illustrated by E.P.R. method [8-10].

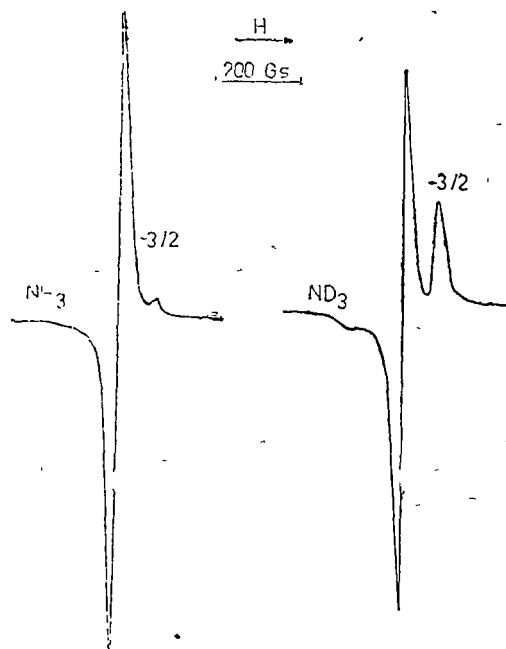


Fig 1 EPR spectra of  $\text{Cu}^{2+}$  in natural and deuterated ammoniacal solutions at 77 K.

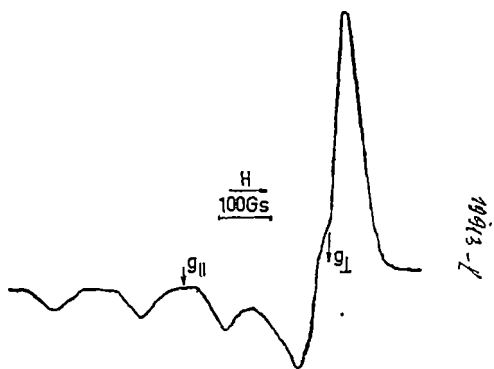


Fig 2 EPR. spectrum of  $\text{Cu}^+$  in partial deuterated ammoniacal solution at 77 K

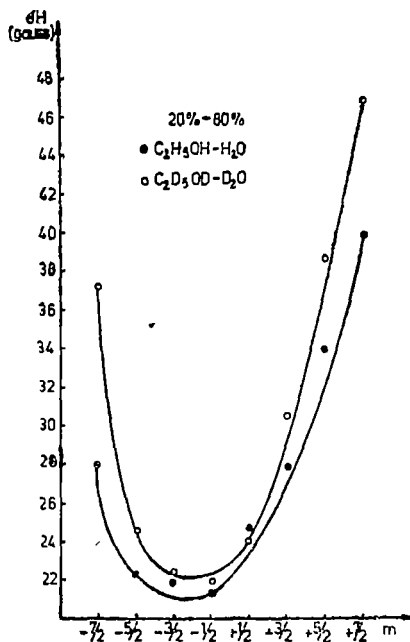


Fig 3 Isotope effect on EPR linewidths of  $\text{VO}^{2+}$  at room temperature

We noticed that, the linewidths, measured peak-to-peak in E.P.R. derivative spectrum of  $\text{VO}^{2+}$ , increase in a deuterated system (fig. 3).

According to Wilson and Kivelson's theory [11], this means that the deuterated solution is more structured than the natural solution.

At the 77 K, the hyperfine structure of the E.P.R. spectra of vanadyl ion is resolved in parallel band as well as in perpendicular band. But the hyperfine structure in deuterated solutions is more resolved than in natural solutions (fig. 4).

This fact may be attributed to a stronger axial distortion of the microcrystal, as a consequence of the structuring effect of deuterium in solutions. The narrowing of the hyperfine structure lines in the deuterated matrix may be also attributed to a more weak dipolar interaction with the deuterium nucleus, than with proton.

All the E.P.R. spectra were recorded with a JES-3B-spectrometer working at X-band frequencies with 100 Kc/s magnetic field modulation.

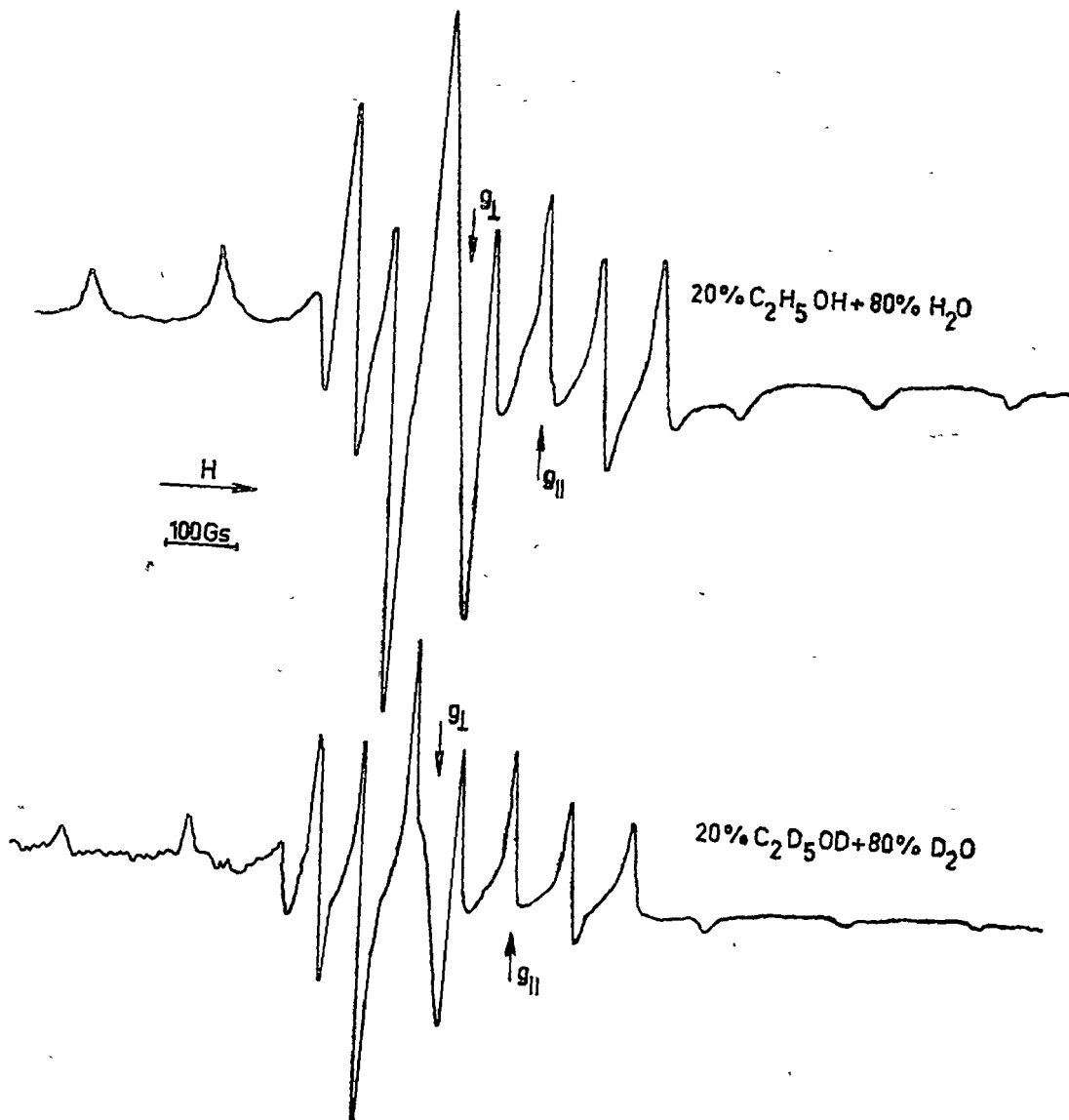


Fig 4 Isotope effect on EPR. spectra of  $\text{VO}^{2+}$  at 77 K

## REFERENCES

- 1 H S Frank, W Y Wen, *Disc Farad Soc*, *24*, 133 (1957)
- 2 G Némethy, H A Scheraga, *J Chem Phys*, *36*, 3382 (1962)
- 3 J L Kavanau, *Water and Solute-Water Interactions*, San Francisco (1964)
- 4 I Kirshenbaum, *Physical Properties and Analysis of Heavy Water*, N Y (1951)
- 5 V Znamirovski, O Cozar, A Nicula, *Isotopenpraxis*, *7*, 29 (1972).
- 6 H H McConnell, *J Chem Phys*, *25*, 709 (1956)
- 7 F Franks, D J G Ives, *Quart Rev* *20*, 1 (1966)
- 8 V Znamirovski, O Cozar, A Nicula, *Mol Phys*, *27*, 273 (1974)
- 9 V Znamirovski, O Cozar, *Acta Phys Polonica*, *42A*, 3 (1973)
- 10 O Cozar, V Znamirovski, I Haiduc, *J Molec Structure*, *37*, 153 (1976)
- 11 R Wilson, D Kivelson, *J Chem, Phys*, *44*, 154 (1966)

EVIDENȚIEREA PRIN REP A UNOR EFECȚE IZOTOPICE STRUCTURALE H-D  
ÎN SOLUȚII APOASE

(R e z u m a t)

Se face un studiu REP. al ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{VO}^{2+}$  în soluții alcoolice și amoniacale, punându-se în evidență existența unor efecte izotopice H-D. Acestea se manifestă prin modificarea formei spectrului REP, explicația fiind dată de către diferențele structural - izotopice în soluții.

POLAR SPIN WAVES IN FERROMAGNETIC METALS WITH MULTIPLE BANDS

V. CRIŞAN

In this paper we give a new model for polar spin waves in ferromagnetic metals. Till now the models were concerned either with one band model and long range interactions [1] or with multiple bands and short range interactions [2]. In our model we will take into account multiple bands and long range interactions.

The Hamiltonian describing the electrons in periodic crystals may be written as:

$$\mathcal{H} = \sum_{k\nu\sigma} \varepsilon_\nu(\vec{k}) C_{k\nu\sigma}^+ C_{k\nu\sigma} + \sum_{k_1} \sum_{k_4} \sum_{\nu_1} \sum_{\nu_4} \sum_{\sigma\sigma'} V(\vec{k}_1\nu_1, \vec{k}_2\nu_2, \vec{k}_4\nu_4, \vec{k}_3\nu_3) C_{k_1\nu_1\sigma}^+ C_{k_2\nu_2\sigma}^+ C_{k_3\nu_3\sigma'} C_{k_4\nu_4\sigma'} \quad (1)$$

where  $C_{k\nu\sigma}^+$  and  $C_{k\nu\sigma}$  are creation and annihilation operators of a Bloch electron with momentum  $\vec{k}$ , spin  $\sigma$  and band index  $\nu$ , in the first Brillouin zone. The matrix element  $V$  is given by:

$$V(k_1\nu_1, k_2\nu_2, k_4\nu_4, k_3\nu_3) = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_{k_1\nu_1}^*(\vec{r}_1) \psi_{k_2\nu_2}^*(\vec{r}_2) v(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \psi_{k_4\nu_4}(\vec{r}_1) \psi_{k_3\nu_3}(\vec{r}_2) \quad (2)$$

where  $\psi_{k\nu}(\vec{r})$  are the eigenfunctions of the one-electron Hamiltonian and  $v(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$  is the Coulomb interaction.

In order to eliminate some of the offdiagonal interband matrix elements of  $\mathcal{H}$  we will use the Hamiltonian:

$$\mathcal{H} = \sum_{k\lambda\sigma} E_{\lambda\sigma}(k) a_{k\lambda\sigma}^+ a_{k\lambda\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{k_1} \sum_{k_4} \sum_{\xi_1} \sum_{\xi_4} \sum_{\sigma\sigma'} W(k_1\xi_1, k_2\xi_2, k_4\xi_4, k_3\xi_3) a_{k_1\xi_1\sigma}^+ a_{k_2\xi_2\sigma}^+ a_{k_3\xi_3\sigma'} a_{k_4\xi_4\sigma'} - \sum_{k_1 k_2} \sum_{\xi_1 \xi_2 \xi_3} \sum_{\sigma\sigma'} W(k_1\xi_1, k_2\xi_2, k_1\xi_3, k_3\xi_3) n_{k_2\xi_2\sigma} a_{k_1\xi_1\sigma}^+ a_{k_1\xi_3\sigma'} + \sum_{k_1 k_2} \sum_{\xi_1 \xi_2 \xi_3} \sum_{\sigma} W(k_1\xi_1, k_2\xi_2, k_2\xi_3, k_1\xi_1) n_{k_2\xi_3\sigma} a_{k_1\xi_1\sigma}^+ a_{k_1\xi_2\sigma} \quad (3)$$

where

$$E_{\lambda\sigma}(\vec{k}) = \int d\vec{r} \varphi_{k\lambda}^+(\vec{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \sum_n v(\vec{r} - \vec{R}_n) \right\} \varphi_{k\lambda}(\vec{r}) + \sum_{k'\xi\sigma'} W(k'\xi, k\lambda; k'\xi, k\lambda) n_{k'\xi\sigma'} + \sum_{k'\xi} W(k'\xi, k\lambda; k\lambda, k'\xi) n_{k'\xi\sigma} \quad (4)$$

is just the Hartree-Fock energy

$$\begin{aligned} & W(k_1\xi_1, k_2\xi_2; k_4\xi_4, k_3\xi_3) = \\ & = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \varphi_{k_1\xi_1}^*(\vec{r}_1) \varphi_{k_2\xi_2}^*(\vec{r}_2) v(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \varphi_{k_4\xi_4}(\vec{r}_1) \varphi_{k_3\xi_3}(\vec{r}_2) \end{aligned} \quad (5)$$

and  $\varphi_{k\xi}(\vec{r})$  is the wave function in the Hartree-Fock picture

The operator which describes a normal mode is defined by

$$A_q^\dagger = \sum_{p\lambda\mu} f_{\lambda\mu}(q, p) a_{p+q\lambda}^\dagger a_{p\mu} \quad (6)$$

Using extended RPA the equation of motion is:

$$\begin{aligned} & (E_{\lambda\downarrow}(p+q) - E_{\mu\uparrow}(p) - \hbar\omega) f_{\lambda\mu}(q, p) - \sum_{k\xi\mu} W(p+q\lambda, k\xi, k+q\xi, p\mu) \times \\ & \times (n_{k\eta\uparrow} - n_{k+q\xi\downarrow}) f_{\xi\eta}(q, k) = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

Before discussing the last equation we will give some approximations for the matrix elements

$$\begin{aligned} & NW(k_1\xi_1, k_2\xi_2, k_4\xi_4, k_3\xi_3) = \frac{1}{N^2} \sum_{R_1} \sum_{R_4} \exp[-ik_1R_1 - ik_2R_2 + \\ & + ik_3R_3 + ik_4R_4] \times \iint d\vec{r} d\vec{r}' w_{\xi_1}^*(\vec{r} - \vec{R}_1) w_{\xi_2}^*(\vec{r}' - \vec{R}_2) v(|\vec{r} - \vec{r}'|) \\ & w_{\xi_4}(\vec{r} - \vec{R}_4) w_{\xi_3}(\vec{r}' - \vec{R}_3) \end{aligned}$$

Yamada and Shimizu [2] approximated the matrix element by exchange integral  $J$  and intraatomic Coulomb integral.

We will extend this model taking into account the Coulomb interactions between near-neighbors atoms

$$NW(k_1\xi_1, k_2\xi_2; k_4\xi_4, k_3\xi_3) \simeq U(k_4 - k_1, \xi_1\xi_2\xi_3\xi_4) + J(k_4 - k_2, \xi_1\xi_2\xi_3\xi_4) \quad (8)$$

where  $U$  denotes the intra and interatomic Coulomb integral and  $J(k)$  the inter-atomic exchange integral. The Fourier transform of the Coulomb potential will be

$$U(k) = U + U' \sum_a e^{ika} \quad (9)$$

where  $U$  and  $U'$  denotes the matrix elements of the Coulomb potential between the same site and near-neighbors Wannier functions

Using these approximations the equation of motion takes, in direct space, the form:

$$F_{\lambda\mu}^q(R) + \sum_{\xi\eta} \sum_{R'} Y_{\lambda\mu}^q(R - R') W^q(R'; \lambda\eta\xi\mu) F_{\xi\eta}^q(R') = 0 \quad (10)$$

where

$$F_{\lambda\mu}^q(R) = \sum_p (n_{p\mu\uparrow} - n_{p+q\lambda\downarrow}) f(q, p) e^{ipR}$$

$$Y_{\lambda\mu}^q(R - R') = \frac{1}{N} \sum_p \frac{(n_{p\mu\uparrow} - n_{p+q\lambda\downarrow}) e^{ip(R-R')}}{\hbar\omega - E_{\lambda\downarrow}(p+q) + E_{\mu\uparrow}(p)}$$

The matrix elements are.

$$W^q(R, \lambda\eta\xi\mu) = U(\lambda\eta\xi\mu)\delta_{RO} + [U'(\lambda\eta\xi\mu) - J(q)]\delta_{RR''} \quad (11)$$

$R''$  indicating the nearneighboring atoms.

Out of symmetry considerations,  $q$  in  $z$  direction for fcc structure, there are four equations for  $F_{\lambda\mu}^q(000)$ ,  $F_{\lambda\mu}^q_{real}(101)$ ,  $F_{\lambda\mu}^q_{imag}(101)$ , and  $F_{\lambda\mu}^q(110)$  like this:

$$F_{\lambda\mu}^q(000) + \sum_{\xi\eta} Y_{\lambda\mu}^q(000)W(000)F_{\xi\eta}(000) + 4Y_{\lambda\mu}(110)W(110) \times$$

$$\times F_{\xi\eta}(110) + 8Y_{\lambda\mu r}(101)W(101)F_{\xi\eta r}(101) + 8Y_{\lambda\mu i}(101)W(101)F_{\xi\eta i}(101)] = 0$$

For  $\xi = \eta = \lambda = \mu = 1$  we obtained the Sokoloff approximation of the problem and for  $k_4 - k_2 = 0$  the Yamada and Shimizu one.

(Received February 26, 1976)

#### REFERENCES

- 1 I. B. Sokoloff, Phys Rev 173, 617 (1968).
- 2 H. Yamada, M. Shimizu, J Phys Soc. Jap., 22, 1404 (1967).

#### UNDE DE SPIN POLARE ÎN METALE FEROMAGNETICE CU MAI MULTE BENZI

(Rezumat)

Modelul propus dă o tratare generală a undelor de spin polare și normale în metale, cu o particularizare pentru rețeaua cubică cu fețe centrate. Rezultatele se reduc la cele ale lui Sokoloff, respectiv Yamada și Shimizu, când numărul de benzi este unu, respectiv se neglijează interacțiunile Coulombiene între vecini apropiați din rețea.

R P E A IONULUI  $\text{Pr}^{3+}$  ÎN ZEOLIȚI

M. FĂTU, AI. NICULA, E. TRIF

1. **Introducere.** Se știe că zeoliții sînt substanțe policristaline care prezintă mai multe poziții neechivalente, ca țările și simetrie a cîmpului cristalin, accesibile diferiților cationi [1]. Majoritatea studiilor RPE făcute pînă în prezent au fost efectuate pe probe de zeoliți impurificați cu ioni paramagnetici din grupa fierului, puține fiind lucrările care studiază rezonanța pămînturilor rare în zeoliți. Primele rezultate au fost obținute pentru zeoliți sintetici de tip X și Y impurificați cu ioni de gadoliniu [2], [3] și europiu [4], ale căror spectre se obțin și la temperatura camerei.

Spectrul RPE al ionului praseodiniu a fost studiat la 4 K de I t o n, N i c u l a și T u r k e v i c h [5], rezonanța fiind caracterizată de valoarea factorului  $g$  și de lărgimea semnalului. Menționăm că pentru forma hidratată nu s-a obținut semnal de rezonanță. Probele tratate la  $400^\circ\text{C}$  în vid ( $10^{-5}$  torr) prezintă un spectru la  $g = 0,57$  cu lărgimea  $\Delta H = 200$  gauss.

2. **Teorie.** Pentru ionul  $\text{Pr}^{3+}$  este caracteristică situația de cîmp cristalin slab, condiționată de puternica ecranare a electronilor 4f de păturile 5s și 5p. Electronii 4f ai acestui ion prezintă un cuplaj spin-orbită, care satisface în bună aproximație cuplajul R-S, starea fundamentală fiind dată de regulile lui Hund.

În cazul acestui ion, ca de altfel pentru toți ionii din grupa pămînturilor rare, se lucrează în reprezentarea momentului total  $J$ , desplicarea în cîmp cristalin fiind mică în comparație cu interacțiunea spin-orbită. Configurația electronică a ionului  $\text{Pr}^{3+}$  fiind  $4f^3$ , starea fundamentală este  ${}^3H_4$ , iar factorul Landée este  $g_J = \langle J || \Lambda || J \rangle = 4/5$ . Cu doi electroni pe pătura 4f, ionul  $\text{Pr}^{3+}$  este un ion ne-Kramers. Desplicarea stării  $J = 4$ , în cîmpuri cristaline de diferite simetrii, în acord cu teoria grupurilor [6] este următoarea:

<i>Simetria</i>	<i>Reprezentări ireductibile</i>
Cubică	${}^1\Gamma_1 + {}^1\Gamma_3 + {}^3\Gamma_4 + {}^3\Gamma_5$
Tetragonală	$2{}^1\Gamma_1 + {}^1\Gamma_2 + {}^1\Gamma_3 + {}^1\Gamma_4 + 2{}^2\Gamma_5$
Trigonală	$2{}^1\Gamma_1 + {}^1\Gamma_2 + 3{}^1\Gamma_3$
Hexagonală	${}^1\Gamma_1 + {}^1\Gamma_3 + {}^1\Gamma_4 + 2{}^2\Gamma_5 + {}^2\Gamma_6$
Rombică	9 singleți

Se observă că într-un cîmp de simetrie cubică starea  ${}^3H_4$  de nouă ori degenerată se desplică într-un singlet, un dublet și doi tripleți. Într-un cîmp axial (tetragonal, trigonal sau hexagonal), degenerarea tripleților este ridicată, reprezentările ireductibile fiind singleți și dubleți. Un cîmp de simetrie rombică ridică complet degenerarea dubleților, rezultînd nouă singleți independenți.



Când starea fundamentală este un singlet, separat de celelalte nivele printr-o distanță mult mai mare decât cuanta de microunde, nu se produc tranziții de rezonanță. Tranziții s-ar putea obține între doi singlete apropiați, care ar forma așa numitul dublet „fals” între nivelele cărora ar exista tranziții permise.

Considerăm că în probele hidratate ionul Pr<sup>3+</sup> formează complecși hidratați cu simetrie cubică, avînd o mică distorsiune axială. Faptul că probele hidratate nu prezintă semnal de rezonanță se explică prin faptul că starea fundamentală a ionului este un singlet  ${}^1\Gamma_1$ . În procesul de scoatere a apei ionii migrează pe pereții unității sodalitice, probabil spre poziția S(4) unde simetria cîmpului cristalin este în bună aproximație  $C_{3h}$  element al grupului hexagonal. Faptul că probele deshidratate prezintă semnal de rezonanță arată că starea fundamentală este un dublet. Hamiltonianul cîmpului cristalin pentru simetria  $C_{3h}$  fiind:

$$\mathcal{H} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^0 O_6^0 \quad (1)$$

matricea acestui operator în spațiul funcțiilor  $|M\rangle$  se cuasidiagonalizează astfel:

$h$	$ \pm 4\rangle$	$ \mp 2\rangle$	$ \pm 1\rangle$
$ \pm 4\rangle$	$28B_2^0 + 840B_4^0 + 5040B_6^0$	$720\sqrt{7}B_6^0$	
$ \mp 2\rangle$	$720\sqrt{7}B_6^0$	$-8B_2^0 - 660B_4^0 + 27720B_6^0$	
$ \pm 1\rangle$			$-17B_2^0 + 540B_4^0 + 1260B_6^0$
$h'$	$ 0\rangle$	$ +3\rangle$	$ -3\rangle$
$ 0\rangle$	$108B_4^0 - 20B_2^0 - 2520B_6^0$		
$ +3\rangle$		$7B_2^0 - 1260B_4^0 - 21420B_6^0$	$2520B_6^0$
$ -3\rangle$		$2520B_6^0$	$7B_2^0 - 1260B_4^0 - 21420B_6^0$

În acord cu teoria grupurilor, se observă că degenerarea stării  $J = 4$  este ridicată, rezultînd 3 singlete  $|0\rangle$ ,  $a_{1,2}|+3\rangle + b_{1,2}|-3\rangle$  și trei dublete:

$$|\pm 1\rangle \quad (2)$$

$$|\xi\rangle = \sin \theta | +2 \rangle + \cos \theta | -4 \rangle$$

$$|\bar{\xi}\rangle = \sin \theta | -2 \rangle + \cos \theta | +4 \rangle$$

$$|\xi'\rangle = \cos \theta | +2 \rangle - \sin \theta | -4 \rangle \quad (3)$$

$$|\bar{\xi}'\rangle = \cos \theta | -2 \rangle - \sin \theta | +4 \rangle \quad (4)$$

Observăm că stările fiecărui dublet sînt legate prin inversiunea timpului și că stările (4) se obțin din (3) înlocuind  $\theta$  cu  $\theta + \frac{\pi}{2}$ . În fiecare caz energule

Zeeman  $g_J \beta \vec{H} \vec{J}$  ale stărilor asociate unui dublet au semn opus. Din condiția de rezonanță  $h\nu = g_{ef} \beta H$ , obținem pentru dubletul (4), în acord cu A b r a g a m și B l e a n e y [7]

$$g_{||} = \frac{16}{5} (\cos^2 \theta - 2 \sin^2 \theta) \quad (5)$$

Valoarea experimentală a factorului  $g$  de 0,57, se obține luând  $\theta = 31,5^\circ$  în relația (5). Deoarece dubletul este ne-Kramers cu  $g_{\perp} = 0$  înseamnă că rezonanța se observă datorită distorsiunilor câmpului cristalin, care amestecă cele două stări conjugate.

Intepretarea teoretică dată permite explicarea spectrului RPE al ionului  $\text{Pr}^{3+}$  în reoliți deshidratați, luând în considerare migrarea ionilor și modificarea simetriei lor locale în procesul de deshidratare.

(Intrat în redacție la 26 februarie 1976)

#### BIBLIOGRAFIE

- 1 F D Hunter J, Scherter J, Catal 20, 246 (1971).
- 2 Al Nicula, E Trif Proc. XVII th Congr AMPERE 1972
- 3 E Trif, V Militaru, Al Nicula Rev. Roum Phys, (1), 89, (1975).
- 4 Al Nicula, J. Turkevich, Rev Roum. Phys, 2, 193 (1974)
- 5 L Iton, Al Nicula, J Turkevich, Nucl Sci Abstr 28, (9) 20764 (1973)
- 6 R A Bethe, Ann. Phys, 133, (1929)
- 7 A. Abragam, B Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press Oxford, 1970

#### EPR. OF $\text{Pr}^{3+}$ ION IN ZEOLITES

##### (Summary)

In this paper we explained theoretically the EPR spectrum of  $\text{Pr}^{3+}$  ions in Y zeolite. We considered that the  $g = 0.57$  resonance is due to  $\text{Pr}^{3+}$  in sites of  $C_{3h}$  symmetry

## CALIBRAREA SPECTROMETRULUI DE MASĂ CUADROPOLAR PENTRU DETERMINĂRI DE ARGON RADIOGEN

STELA CUNA \*

**1 Introducere.** În minerale se află, încă de la formarea lor, o cantitate de potasiu radioactiv ( $K^{40}$ ) care se dezintegrează conform schemei din fig. 1. Cunoscându-se constantele de dezintegrare  $\lambda_k$ ,  $\lambda_\beta$  și  $\lambda$  și măsurându-se cantitatea  $X$  de  $Ar^{40}$  care rezultă în urma dezintegrării potasiului, precum și cantitatea  $M$  de potasiu nedeintegrat la momentul  $t$ , se poate determina vârsta mineralului respectiv cu relația [1].

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left( \frac{\lambda}{\lambda_k} \cdot \frac{X}{M} + 1 \right) \quad (1)$$

sau

$$t = 1,913 \cdot 10^9 \ln \left( 138,89 \frac{X}{M} + 1 \right) \quad (2)$$

Cu această metodă, numită și metoda K—Ar, se pot determina vârste de roci între  $10^8 - 10^5 \times 14$  ani [2].

Cantitatea  $M$  de potasiu, exprimată în grame, se determină relativ ușor, deoarece este de ordinul  $10^{-2}$  g/lg probă [3]. Cantitatea de argon radiogen fiind extrem de mică ( $10^{-5} - 10^{-7}$  cm<sup>3</sup> NTP/lg probă) sînt necesare pentru determinarea ei metode foarte sensibile și precise. Spectrometria de masă oferă o metodă destul de precisă pentru determinarea cantității de argon radiogen din roci. Aceasta este metoda diluției izotopice [3], [4], [5]. În lucrarea de față se expune modul de verificare a metodei diluției izotopice pe spectrometrul cuadropolar AMP-4.

**2 Metoda diluției izotopice.** Metoda nu se aplică la elemente monoizotopice sau care nu au izotopi radioactivi de lungă perioadă.

O cantitate necunoscută  $X$  de probă se amestecă cu o cantitate cunoscută  $T$  de traser. Traserul este îmbogățit sau sărăcit cît mai mult față de probă. Se de-

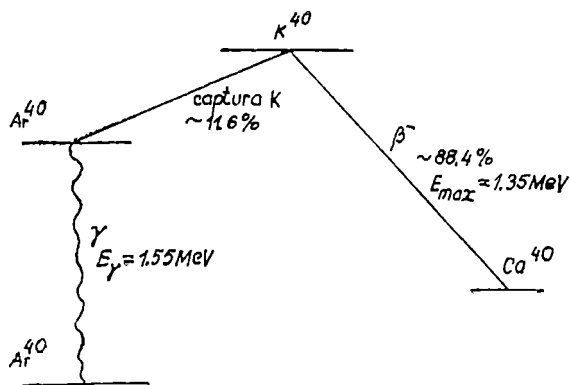


Fig. 1 Schema de dezintegrare a  $K^{40}$

\* Institutul de Izotopi Stabili, Cluj-Napoca

termină prin metode spectrometrice raportul izotopic al probei  $R_p$ , al traserului  $R_T$  și, după amestecul lor, raportul la diluție  $R_D$ . Atunci, cantitatea  $X$  necunoscută se determină din relația [4].

$$X = T \frac{(R_T - R_D)(R_p + 1)}{(R_D - R_p)(R_T + 1)} \quad (3)$$

Pot să intervină erori din următoarele cauze

- neomogenizarea suficientă a izotopilor în amestec,
- determinarea neprecisă a cantității de traser  $T$ ,
- eventuale interferențe la aceeași masă. Aceste interferențe pot fi date de izotopi de aceeași masă sau mase vecine. Ei pot proveni din probă sau din spectrometru (impurități ale filamentului, depozite de pe pereții camerei de ionizare),
- erori instrumentale,
- discriminări de masă,
- efecte de memorie ale spectrometrului.

În cazul argonului extras din roci, se folosește ca traser argonul îmbogățit în izotopul 36 sau în izotopul 38. Argonul natural are trei izotopi, 36, 38 și 40 în concentrații de 0,337%, 0,063% și respectiv 99,6%. În măsurătorile făcute s-a folosit ca traser argon îmbogățit în izotopul 36, la concentrația 28,18%.

Argonul care se măsoară provine din diferite surse și anume:

- argon atmosferic cu raportul izotopic

$$R_A = \frac{{}^{36}\text{Ar}_A}{{}^{40}\text{Ar}_A}$$

unde  ${}^{36}\text{Ar}_A$ ,  ${}^{40}\text{Ar}_A$  reprezintă numărul de molecule ale izotopului 36 și respectiv 40

- argon în probă cu raportul izotopic

$$R_p = \frac{{}^{36}\text{Ar}_A}{{}^{40}\text{Ar}_A + X}$$

unde  $X$  reprezintă numărul de molecule de argon radiogen cu masa 40.

- argon traser cu raportul izotopic

$$R_T = \frac{{}^{36}\text{Ar}_T}{{}^{40}\text{Ar}_T}$$

- argon la diluție cu raportul izotopic

$$R_D = \frac{{}^{36}\text{Ar}_A + {}^{36}\text{Ar}_T}{{}^{40}\text{Ar}_A + {}^{40}\text{Ar}_T + X}$$

Combinând aceste expresii ale rapoartelor izotopice, se obține relația pentru calculul lui  $X$ .

$$X = T \frac{(R_T - R_D)(R_A - R_p)}{(R_D - R_p)(1 + R_T) R_A} \quad (4)$$

Rapoartele izotopice se măsoară cu spectrometrul de masă, cantitatea de traser se determină din măsurători de presiune și volum și astfel se poate stabili cantitatea  $X$  de argon radiogen

**3 Verificarea metodei diluției izotopice la spectrometrul de masă cuadropolar.** Dacă  $R_D$  este raportul izotopic la diluție, el poate fi calculat teoretic, iar pe de altă parte poate fi măsurat cu spectrometrul de masă. Deoarece raportul izotopic calculat nu este afectat de erori, rezultă că, dacă măsurătorile cu spectrometrul de masă sînt fără erori, trebuie să avem

$$R_D (\text{calculat}) = R_D (\text{măsurat}) \quad (5)$$

Altfel spus, rapoartele izotopice la diluție trebuie să se așeze pe bisectoarea sistemului de coordonate care are pe abscisă  $R_D$  (măsurat) și pe ordonată  $R_D$  (calculat). Dacă aceasta nu se întîmplă, înseamnă că măsurătorile sînt afectate de erori sistematice (dealtfel, bisectoarea se mai numește dreapta erorilor sistematice) [6]. Se procedează la depistarea erorilor sistematice provocate de diferite cauze. După ce erorile sistematice au fost găsite și valorile lor determinate, ele pot fi ușor eliminate introducîndu-se corecțiile corespunzătoare în rezultatele obținute în urma măsurătorilor.

Procedînd ca mai sus, s-au depistat erorile sistematice care afectau măsurătorile de argon radiogen.

Ca traser s-a folosit argon îmbogățit în izotopul 36, iar în locul probei, argon normal. S-au umplut șase fiole cu argon traser și argon normal. Umplerea s-a făcut cu o instalație construită special pentru aceasta, avînd posibilitatea să se măsoare presiunile cu o precizie de  $\pm 10^{-3}$  torr. Volumul fiolelor s-a determinat în prealabil, deci cantitățile  $X$  și  $T$  sînt cunoscute.  $R_T$  și  $R_p$  fiind de asemenea cunoscute, cu relația (3) s-a determinat  $R_D$  pentru fiecare pereche de fiole. Rezultatele sînt trecute în tabelul 1.

Tabel 1

Mărimile necesare pentru calculul rapoartelor izotopice la diluție

Nr fiole	$V_s$ (cm)	$p$ (mmHg)	$R_T$	$R_N$	$R_D$
1	3,13516	0,03248	—	0,0034	0,149
2	3,31531	0,02437	0,408	—	—
3	4,57490	0,03248	—	0,0034	0,142
4	4,48140	0,02437	0,408	—	—
5	4,16310	0,03248	—	0,0034	0,146
6	4,29382	0,02437	0,408	—	—

Pe de altă parte, aceleași perechi de fiole s-au cuplat la sistemul de introducere al spectrometrului de masă cuadropolar și s-a măsurat raportul izotopic al amestecului de argon traser și argon normal, deci  $R_D$ . În legătură cu măsurătorile, se fac următoarele observații:

- cantitățile de gaz fiind foarte mici, așa cum rezultă și din tabelul 1, măsurătorile se fac în regim static;
- urmărindu-se înălțimile picurilor la masele 36, 40, acestea scad în timp datorită faptului că robinetul de separare între analizor și pompa de difuzie nu închide perfect,

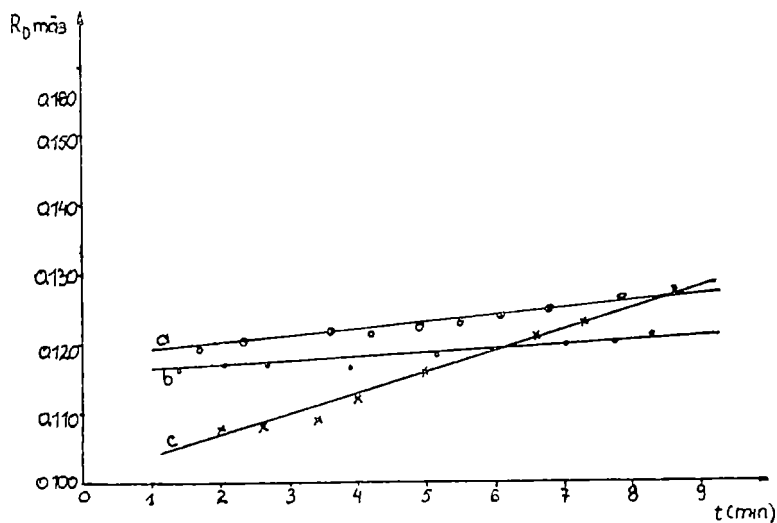


Fig. 2 Variația raportului izotopic la diluție cu timpul a) variația raportului la diluție pentru fiolele 1 + 2, b) variația raportului la diluție pentru fiolele 3 + 4, c) variația raportului la diluție pentru fiolele 5 + 6

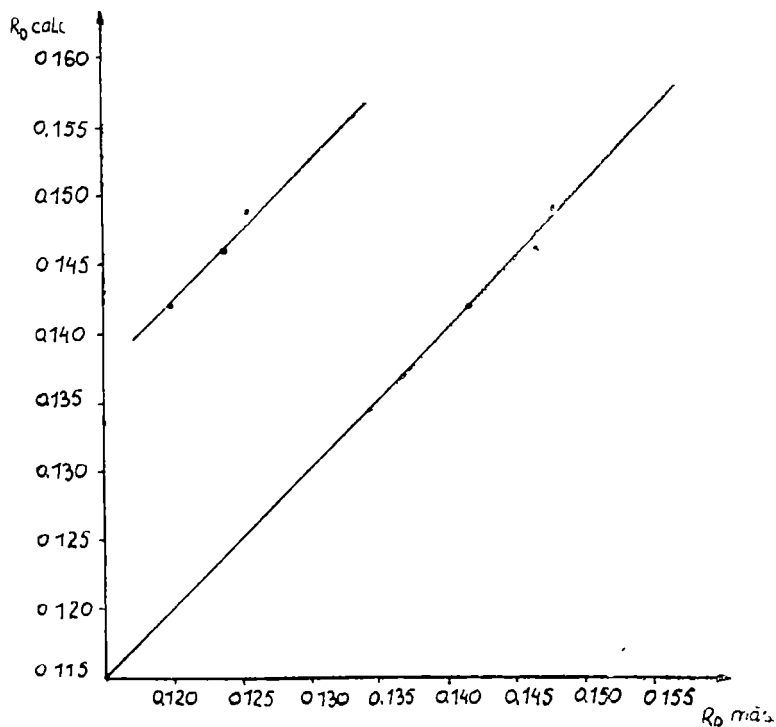


Fig. 3 Variația raportului izotopic la diluție față de dreapta erorilor sistematice

— raportul izotopic la diluție se calculează cu relația :

$$R_D = \frac{I_{36}}{I_{40}^p - I_{40}^f}$$

unde  $I_{36}$ ,  $I_{40}$  sînt înălțimile picurilor în mm, la masele 36 și 40,  $I_{40}^p$  se referă la picul 40 din probă, iar  $I_{40}^f$  la picul 40 din gazul rezidual din spectrometrul de masă și care trebuie eliminat. În fondul spectrometrului nu există pic înregistrat la masa 36,

— precizia determinării raportului izotopic cu spectrometrul de masă este  $\pm 0,7\%$

Determinîndu-se  $R_D$  la diferite momente și pentru fiecare din cele trei perechi de fiole, se constată o variație în timp a raportului. În fig 2 este dată variația raportului izotopic  $R_D$  cu timpul pentru fiecare pereche de fiole. Analizîndu-se cauzele care determină această comportare a lui  $R_D$ , s-au considerat cît mai aproape de valoarea reală rapoartele măsurate la un timp mai mare, de exemplu la 8 minute după introducerea probei în spectrometru.

Se compară aceste rapoarte cu rapoartele calculate. Așa cum se vede din fig. 3, punctele nu se așază pe bisectoare ci pe o dreaptă paralelă cu bisectoarea. Înseamnă că măsurătorile sînt afectate de erori sistematice.

Într-adevăr, diferitele mase sînt transmise diferit de spectrometrul cuadropolar. De aceea s-au corectat rapoartele izotopice cu un factor de 1,19 determinat din compararea, pentru cazuri cunoscute, a rapoartelor reale cu cele măsurate cu spectrometrul.

Rapoartele la diluție astfel corectate se așază pe dreapta erorilor sistematice. În tabelul 2 sînt date rapoartele la diluție calculate, măsurate și corectate.

Tabel 2  
Rapoartele izotopice la diluție calculate, măsurate și corectate

Nr fioală	$R_D$ calculat	$R_D$ măsurat	$R_D$ corectat
1			
2	0,149	0,125	0,148
3			
4	0,142	0,120	0,142
5			
6	0,146	0,124	0,147

**4 Concluzii.** Măsurătorile de argon radiogen necesită o înaltă precizie și sensibilitate. De aceea este necesar să se stabilească toate sursele de erori și să se facă corecțiile corespunzătoare în vederea înlăturării lor. Acest fapt precedă punerea la punct a metodei de extragere și purificare a argonului radiogen din roci.

Rezolvarea acestor probleme dă posibilitatea determinării cantității de argon radiogen din roci, cantitate folosită la calculul vârstei rocilor.

(Intrat în redacție la 9 martie 1976)

## BIBLIOGRAFIE

- 1 K Rankama, *Isotope Geology*, Pergamon Press Ltd, London, 1954.
- 2 H J Lippolt, *Z Naturforsch*, 29a, 966-968, (1974)
- 3 L. H Ahrens, G J Wasserburg, *Nuclear Geology*, John Wiley & sons, New York, 128, 341, 1957
- 4 M G Inghram, *Ann Rev Nuclear Sci*, 4, 81, (1954).
- 5 CETAMA, *Spectrometrie de masse en chimie analytique*, DUNOD, Paris, 1969
- 6 H Birkenfeld, G Haase, H Zahn, *Massenspektrometrische Isotopenanalyse*, Veb Deutscher der Wissenschaften, Berlin, 1969

THE CALIBRATION OF THE QUADRUPOLE MASS SPECTROMETER FOR  
RADIOGENIC ARGON DETERMINATIONS

## (S u m m a r y)

The amount of radiogenic argon accumulated in the rocks is used for the age determinations of these rocks

The measurements for radiogenic argon determinations require high accuracy and high sensibility

Therefore a previous calibration of the quadrupole mass spectrometer used for these measurements is necessary



EFFECT OF RETURN CURRENT ON THE ELECTROSTATIC  
INSTABILITY IN THE RELATIVISTIC ELECTRON  
BEAM-PLASMA SYSTEM

J. KARÁCSONY

The beam-plasma interaction is the subject of many investigations. A majority of these investigations are restricted to the treatment of the instability of the longitudinal plasma wave propagating parallel to the stream [1–3]. But these studies neglect the magnetic field which results from the electron current, a plausible procedure if the associated magnetic forces are much less than the considered electric forces. However, in the case of the relativistic electron beam this magnetic field cannot be neglected.

The electrostatic instability in the relativistic electron beam-plasma system has been investigated by Watson and al. [4, 5] As the authors themselves note, there is the above mentioned inconsistency in their model, since the unperturbed configuration is that of a stream of electrons in a stationary plasma with no magnetic fields present, which is in conflict with Maxwell's equations. This inconsistency can be eliminated by assuming a homogeneous return current to flow in the plasma [6–8]

Therefore, in deriving the dispersion relation, we must take into account the current flow of the unperturbed state of plasma. The plasma conductivity becomes then a tensor

The linearized equation of motion for the plasma electrons may (instead of equation (2.7) of ref [5]) be written under the form

$$i(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}_1 - i\nu) \vec{v}' = -\frac{e}{m} \left[ \vec{E}' + \frac{1}{\omega} \vec{v}_1 \times (\vec{k} \times \vec{E}') \right] \quad (1)$$

where we use identical notations to that of ref [4, 5], except for  $\vec{v}_1$ , which denotes the unperturbed plasma electron velocity producing the return current. The velocity  $\vec{v}_1$  is assumed to be oriented along the negative Oz axis.

One assumes  $\vec{k}$  also as oriented along the beam direction (Oz axis), and in analogy to the beam current, we can write the perturbed plasma current as:

$$4\pi i \omega \vec{j}_p = J \vec{E}' \quad (2)$$

The non-zero components of  $J$  are found by solving (1) and the linearized continuity equation:

$$\begin{aligned} J_{xx} = J_{yy} &= \frac{\omega_p^2 \omega'}{\omega' - i\nu} \\ J_{zz} &= \frac{\omega_p^2 \omega^2}{\omega'(\omega' - i\nu)} \end{aligned} \quad (3)$$

where  $\omega' = \omega - \vec{k} \cdot \vec{v}_1$ .

The dispersion relation now becomes

$$\det [(c^2 k^2 - \omega^2) + I + J - c^2 \vec{k} \vec{k}] = 0. \quad (4)$$

Here,  $I$  is the beam conductivity tensor, as in [5]

The  $z$  part of (4), which gives us the dispersion relation for the electrostatic oscillations, is

$$\omega^2 = I_{zz} + J_{zz} \quad (5)$$

To investigate the influence of the return current we take the collisionless  $\left(v = 0, \frac{1}{\tau} = 0\right)$  and cold beam  $(\theta_{\perp} = \theta_{\parallel} = 0)$  limit. In this case [5]

$$I_{zz} = \omega_{b\parallel}^2 \frac{\omega^2}{(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}_0)^2}$$

and

$$J_{zz} = \frac{\omega_p^2 \omega^2}{(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}_1)^2}$$

Thus, from (5) we obtain

$$1 = \frac{\omega_{b\parallel}^2}{(\omega - kv_0)^2} + \frac{\omega_p^2}{(\omega + kv_1)^2} \quad (6)$$

Let us introduce the current neutralization condition

$$\vec{j}_{b0} + \vec{j}_{p0} = 0$$

from which we obtain

$$v_1 = \frac{n_{b0}}{n_0} v_0. \quad (7)$$

Now, it is convenient to introduce the dimensionless parameters

$$x = \frac{\omega}{\omega_p}, \quad y = \frac{kv_0}{\omega_p}, \quad \varepsilon = \frac{n_{b0}}{n_0}, \quad \frac{\omega_{b\parallel}^2}{\omega_p^2} = \frac{\varepsilon}{\gamma_0^2} \quad (8)$$

The dispersion relation (6) then takes the form

$$F(x, y) \equiv \frac{\varepsilon/\gamma_0^2}{(x - y)^2} + \frac{1}{(x + \varepsilon y)^2} = 1 \quad (9)$$

If the line  $F = 1$  lies below the minimum of  $F(x, y)$  curve, one easily sees, using a graphical representation, that there are only two real roots and there must exist a pair of complex conjugate roots, one of which has a negative imaginary part and therefore is unstable. The minimum of the curve  $F(x, y)$  is determined by the following condition

$$\frac{\partial F(x, y)}{\partial x} = 0 \quad (10)$$

for any given  $y$ .

This leads to

$$x_{\min} = \frac{1 - (\epsilon^{4/3}/\gamma_0)}{1 + (\epsilon^{1/3}/\gamma_0)} y \quad (11)$$

The  $y$  value for which this minimum will be just tangent to the  $F = 1$  line is

$$y_c = \frac{(1 + \epsilon^{1/3}/\gamma_0)^{3/2}}{1 + \epsilon} \quad (12)$$

If  $y < y_c$ , (9) admits a pair of complex conjugate roots. We obtain the instability for the perturbations having wavelengths longer than the critical wavelength  $\lambda_c$  given by

$$\lambda_c = 2\pi \frac{v_0}{\omega_p} \frac{1 + \epsilon}{[1 + (\epsilon^{1/3}/\gamma_0)]^{3/2}} = 2\pi \frac{v_0}{\omega_p} \frac{1 + n_{b0}/n_0}{[1 + (\omega_{b11}/\omega_p)^{2/3}]^{3/2}} \quad (13)$$

The growth rate of maximum instability can be computed from (9) by observing that at the maximum we have:

$$Im \frac{dx}{dy} = 0 \quad (14)$$

From (9) we obtain

$$\frac{dx}{dy} = \frac{(\epsilon/\gamma_0^3)[(x + \epsilon y)^3/(x - y^3)] - \epsilon}{(\epsilon/\gamma_0^3)[(x + \epsilon y)^3/(x - y^3)] + 1} \quad (15)$$

Since  $Im \frac{dx}{dy}$  vanishes at the maximum instability, the expression (15) must be real. This is true, when  $\left(\frac{x + \epsilon y}{x - y}\right)^3$  is real. Then we take

$$\frac{x + \epsilon y}{x - y} = \alpha e^{-i\pi/3} \quad (16)$$

where  $\alpha$  is a real number of order  $(\epsilon/\gamma_0^3)^{-1/3}$

Substituting (16) in (9) and separating the real and imaginary parts, we obtain, to the lowest significant order, for the maximum growth rate of the instability the following expression:

$$Im \omega = -\frac{\sqrt{3}}{2^{4/3}} (\omega_{b11}^2 \omega_p)^{1/3} \quad (17)$$

This maximum growth rate is attained when

$$y = 1 + \frac{3}{2} \left(\frac{\epsilon}{2\gamma_0^3}\right)^{2/3}$$

or

$$kv_0 = \omega_p \left[1 + \frac{3}{2} \left(\frac{\omega_{b11}^3}{2\omega_p^3}\right)^{2/3}\right]$$

By comparing our results with those obtained by Watson and al. [5], we conclude that the effect of the return current on the electrostatic instability is quite weak. A similar result has been obtained by I Nebezahl [9] in the analysis of the role of return currents in the transverse instability of relativistic electron beam-plasma system.

(Received April 4, 1976)

#### REFERENCES

- 1 I A Akhiezer, Y B Fainberg, J E T F, 21, 1262 (1951)
- 2 R J Briggs, *Electron-Stream Interaction with Plasmas*, MIT Press, Cambridge, Mass., 1964
- 3 R J Briggs, in *Advances in Plasma Physics*, edited by A Simon and W B Thompson (Wiley, New York, 1971), Vol 4
- 4 K M Watson, S A Bludman, and M N Rosenbluth, *Phys Fluids*, 3, 741 (1960)
- 5 S A Bludman, K M Watson, and M N Rosenbluth, *Phys Fluids*, 3, 747 (1960)
- 6 J L Cox, and W H Bennett, *Phys Fluids*, 13, 182 (1970)
- 7 D A Hammer, and N Rostoker, *Phys Fluids*, 13, 1831 (1970)
- 8 R Lee, and R N Sudan, *Phys Fluids*, 14, 1213 (1971)
- 9 I Nebezahl, *Phys Fluids*, 15, 311 (1972)

#### EFFECTUL CURENTULUI INVERS ASUPRA INSTABILITĂȚII ELECTROSTATICE A UNUI FASCICOL RELATIVIST DE ELECTRONI ÎN PLASMĂ

(Rezumat)

Se studiază efectul curentului invers, indus de fascicoul de electroni relativști asupra instabilității electrostatice a sistemului format din acest fascicol și o plasmă de electroni. Rezultatele obținute arată că efectul acestui curent invers este neglijabil.

## SPECTRUL ELECTRONIC AL ANTRONEI ÎN MATRICE ȘI MONO-CRISTAL LA 77 K

T. ILIESCU și N. PUȘCAȘ

După cum se știe antrona este o substanță des utilizată în sinteza multor compuși organici cu aplicații farmaceutice. De aceea cunoașterea structurii antronei este o necesitate în cercetările asupra compușilor mai complicați obținuți din aceasta.

Spectrele electronice ale antronei la temperaturi obișnuite au fost obținute printre alții de D o r r [1] și S h i g o r i n [2], iar spectrele I.R. și Raman de M u k h e d k a r [3] și S t e n m a n [4].

În lucrarea de față ne-am propus un studiu al spectrelor electronice de absorbție și emisie al antronei în matrice de hexan la 77 K precum și corelarea datelor obținute cu cele din spectrul de absorbție și emisie al monocristalului de antronă în lumină polarizată la aceeași temperatură.

Substanța a fost purificată de noi prin recristalizări succesive și prin topire zonală, iar instalația experimentală folosită a fost descrisă anterior [5].

Utilizând metoda Ș p o ł s k i [6] am obținut spectrul de absorbție în matrice de hexan la 77 K, care constă din trei regiuni, benzile 0,0 fiind situate la 26 579,32539, 39 230  $\text{cm}^{-1}$  și aparținând respectiv tranzițiilor  $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi}^1$ ,  $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi}^2$ ,  $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi}^3$ . Prima regiune se prezintă sub forma unei bande largi, a doua constă din cvasilini fără structură de multiplet iar a treia din câteva benzi largi.

Matricea de hexan este potrivită numai pentru tranziția  $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi}^1$ , pentru celelalte tranziții configurația modificată a norului electronic atrăgând după sine o interacțiune mai puternică dintre moleculele de antronă și cele ale matricei de hexan, de unde și lărgirea benzilor ( $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi}^2$ ) sau apariția unei benzi continue ( $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi}^3$ ).

S-a efectuat analiza electrono-vibrațională a tranziției  $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi}^1$  și  $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi}^2$  găsindu-se următoarele frecvențe normale pentru starea electronică excitată  $S_{\pi\pi}^1$  — 275,579,1079, 1188,1558,1790  $\text{cm}^{-1}$  iar pentru  $S_{\pi\pi}^2$  — 355,894,1343  $\text{cm}^{-1}$ .

Spectrul de emisie constă de asemenea din cvasilini, banda 0,0 fiind situată la  $\nu_{0,0} = 24 743 \text{ cm}^{-1}$ , fără să coincidă cu niciuna din benzile 0,0 observate în absorbție.

Întrucât cele mai intense benzi din spectrul de absorbție al antronei corespund tranziției  $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi}^1$  și deoarece [7] probabilitatea conversiei de intercombinație între stări electronice diferite,  $S_{\pi\pi}^1 \rightarrow T_{\pi\pi}^1$  sau  $S_{\pi\pi}^1 \rightarrow T_{\pi\pi}^2$ , întreține cu două sau trei ordine de mărime probabilitatea aceluiași proces între stări electronice de același tip,  $S_{\pi\pi}^2 \rightarrow T_{\pi\pi}^2$  și  $S_{\pi\pi}^3 \rightarrow T_{\pi\pi}^3$ , rezultă că spectrul de emisie obținut de noi este un spectru de fosforescență corespunzător tranziției  $T_{\pi\pi}^1 \rightarrow S_0$ .

Din poziția benzilor 0,0 în absorbție și emisie am dedus dispunerea relativă a nivelelor de singlet și triplet  $n\pi^*$  și  $\pi\pi^*$  pentru antronă, prezentată

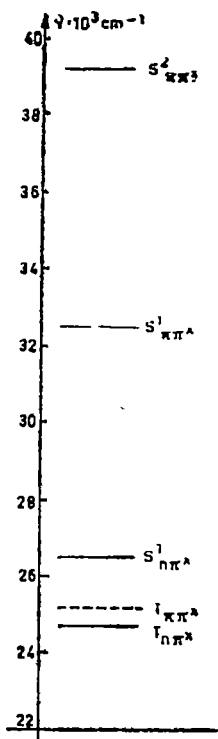


Fig 1

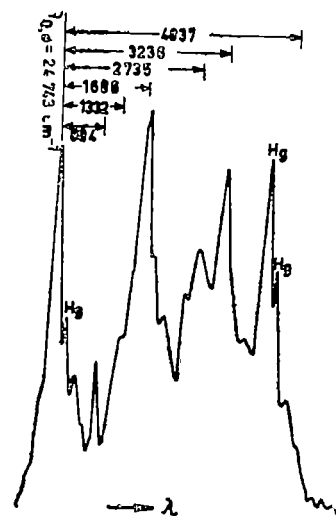


Fig 2

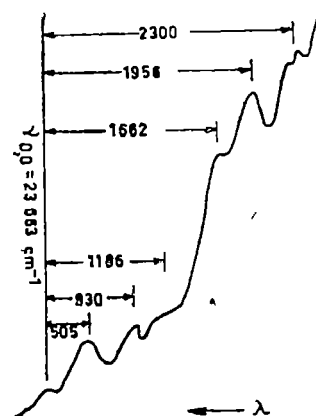


Fig 3

în fig 1 Acestui tip de dispunere a nivelelor îi este caracteristică absența fluorescenței  $S_{n\pi^*} \rightarrow S_0$ ,  $S_{\pi\pi^*} \rightarrow S_0$  și a fosforescenței  $T_{\pi\pi^*} \rightarrow S_0$ , determinată de tranzițiile neradiative care duc la popularea nivelului  $T_{n\pi^*}$ .

În fig. 2. prezentăm spectrul de fosforescență  $T_{n\pi^*} \rightarrow S_0$  al antronei, excitarea făcându-se cu o lampă de Hg printr-un filtru cu Cl-Br. Din analiza acestui spectru am obținut următoarele frecvențe normale din starea electronică fundamentală  $S_0$ : 275,442,682,884,924,1332,1487,1686  $\text{cm}^{-1}$ . Cea mai intensă bandă s-a obținut pentru frecvența 1686  $\text{cm}^{-1}$  care corespunde vibrației de valență C=O. Frecvențele obținute de noi coincid foarte bine cu cele obținute din spectrele IR și Raman [3, 4].

Pentru monocristalul de antronă crescut dintr-o soluție saturată de benzen a fost studiat spectrul de absorbție și emisie în lumină polarizată.

După Surenbra [8] antrona cristalizează în sistemul monoclinic cu două molecule pe celula elementară.

Planul de polarizare s-a așezat întii paralel cu direcția axei  $a$  și apoi a axei  $c$  a monocristalului.

În fig 3 prezentăm spectrul de absorbție pentru cazul luminii polarizate după direcția axei  $a$ . S-a efectuat analiza electrono-vibrațională a spectrului obținându-se frecvențele: 505, 930, 1186, 1662  $\text{cm}^{-1}$ .

Din deplasarea benzilor 0,0 în absorbție pentru cele două polarizări am obținut o desplicare Davidov [9] de  $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ . Aceasta ne indică faptul că în cazul antronei avem de-a face cu un exciton localizat.

În acest caz spectrul monocristalului prezintă o structură asemănătoare cu cea a spectrului moleculei libere.

Spectrul de absorbție observat în monocristal credem că aparține tranziției  $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi}^*$ , deoarece spre lungimi de undă mici față de benzile observate se obține o absorbție continuă puternică, care aparține tranziției  $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi}^*$  și care nu prezintă structură datorită, probabil, grosimii prea mari a monocristalului.

Banda 0,0 corespunzătoare tranziției  $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi}^*$  din cristal este deplasată spre lungimi de undă mari cu  $2916 \text{ cm}^{-1}$  față de banda 0,0 corespunzătoare aceleiași tranziții în matrice de hexan.

În spectrul de emisie obținut de la monocristal banda 0,0 este situată la  $\nu_{0,0} = 21.533 \text{ cm}^{-1}$  și credem că aparține tranziției  $T_{\pi\pi}^* \rightarrow S_0$  (fosforescență).

Frecvențele obținute din analiza electrono-vibrațională a acestei tranziții — 429, 576, 873, 1135, 1264, 1452, 1652  $\text{cm}^{-1}$  coincid cu unele dintre frecvențele obținute din analiza spectrului de fosforescență obținut în matrice. Aceasta ar fi o dovadă în plus că în cazul antronei avem de-a face cu excitoni localizați.

(Intrat în redacție la 3 mai 1976)

#### BIBLIOGRAFIE

1. E Dörr, Z Elektrochem, 61 (2), 950 (1957)
2. L V Shigorin, S T Karpov, J fiz himu 40 (a), 2206 (1966)
3. V A Mukhedkar, Journ Univ Polona, Sci Technol, 32, 53 (1966)
4. F Stenman, Soc Sci Fenn Comental Phys-Math, 33 (8), 29 (1967)
5. T Iliescu, H Țintea, Studia Univ Babeș-Bolyai, ser Phys, 24 (1976)
6. E V Șpol'ski, Uspehi fiz nauk, 68, 51 (1959), 71, 215 (1960), 77, 321 (1962), 80, 233 (1963)
7. R N Nurmuhametov, Pogloščena i luminescența aromaticeskikh soedinenii, Izd „Himiea”, Moskova, 1971
8. N S Surendra, Acta Cristal, 17, 851 (1964)
9. A S Davidov, Teoria molecularnih excitonov, Moskva, 1968

#### ELECTRONIC SPECTRA OF ANTRONE IN MATRIX AND SINGLE CRYSTAL AT 77K

##### (Summary)

Absorption and fosforescence spectra of antrone in hexane and single crystal at 77 K are reported.

The spectra were analysed and compared. Small Davidov splitting ( $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ ) observed in absorption spectra of single crystal in polarized light is an indication that for antrone we have to do with localized excitons.

## ABSORPTION SPECTRA OF MATRIX ISOLATED Pb-PHTHALOCYANINE

T. ILIESCU, R. CHIRA and LIVIU V. GIURGIU

The physics and chemistry of one-dimensional conducting materials have received considerable attention in recent years [1, 2]. These include the mixed valency compounds (i.e.  $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3H_2O$ ), the charge transfer salts of T C N Q (especially TTF—TCNQ) and (SN). Lead phthalocyanine (PbPc) is also considered to be a one-dimensional conductor [3]. The lack of experimental results concerning the magnetic and spectroscopic properties of Pb Pc, brought this complex in our attention.

**Introduction.** There are some studies of absorption and emission spectra of free base and metal phthalocyanines [4–7]. The vapor phase absorption of free base and Mg, Zn, etc phthalocyanines for the spectral region 2000–7000 Å, have been reported by Edwards and al [4]. They found in this region five bands Q, B, N, L, C, designated in the wave length decreasing order, some showing a splitting. The first four bands are interpreted in terms of  $\pi \rightarrow \pi^*$  electronic transition. The visible Q band was studied in normal paraffin crystalline matrices [5, 6] and rare gas solid matrices [7] at low temperatures. According to our knowledge this paper constitutes the first study of Q band for lead phthalocyanine in crystalline matrices at 77 K.

**Experimental.** Pb Pc was prepared after Kroenke and al [8] by an improved method. A reaction mixture consisting of 6.1 g of phthalonitrile and 2.65 g of PbO (4:1 mole ratio), suspended in 88.5 ml of  $\alpha$ -chloronaphthalene, was refluxed 80 min., cooled and filtered. The product was washed with hot ethanol until free from  $\sigma$ -chloronaphthalene. Yield 3.5 g (41%) after drying at 378 K. Pb Pc was pure enough without other purification (M A and emission spectroscopy). For absorption studies we have used matrices of normal paraffins such as octane, nonane, decane, and dodecane. Due to the low solubility in normal paraffins, Pb Pc was first dissolved in n-octyl alcohol, and after that, mixed in a 1:10 ratio with the corresponding paraffin. The absorption spectra were measured on an experimental installation described elsewhere [9]. We have used a F S D (ROW) spectrograph with a 45 Å/mm dispersion around 7100 Å.

**Experimental results.** The Q band of Pb Pc vapor phase absorption spectra obtained by Edwards and al. [4], has a maximum at 6980 Å and a shoulder at 6400 Å, which was interpreted as a vibronic band. Our experimental Q band of the absorption spectrum at room temperature, obtained in n-octyl alcohol and n-decane mixture, shows three maxima: a very strong one which occurs at 7022 Å and the other two weaker at 6699 Å and 6345 Å. At 77 K, in n-octane and n-nonane the corresponding bands are still broadened, but in n-decane and n-dodecane we have identified a quasiline spectrum with a multiplet structure.



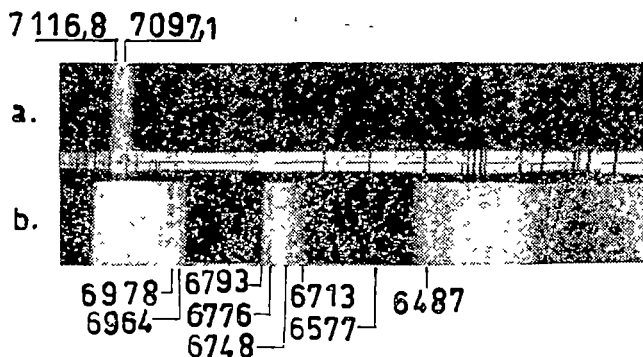


Fig 1 The absorption spectrum of Pb-Phthalocyanine in n-decane at 77 K, a-thickness of the tub 1 mm b-thickness of the tub 3 mm

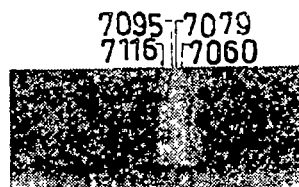


Fig 2 The „head” multiplet of Pb-Phthalocyanine in n-dodecane at 77 K

The absorption spectrum obtained in n-decane is given in fig 1, where only the wave lengths corresponding to the stronger bands are indicated Fig 2 shows the „head” multiplet obtained in n-dodecane. The absorption spectrum in n-decane and the „head” multiplet in n-dodecane are composed of doublets and four components respectively

The existence of the multiplets can be explained by the presence of different absorption centers [10–12] or to one single center [6] In the second case, the multiplet components arise as a result of degeneracy removing — if the excited electronic level is degenerated — due to the action of the crystal field, or as a result of the interaction between inner vibrational and electronic movement, Jahn-Teller effect [13].

For Pb Pc molecule, according to our knowledge, there are no molecular orbital calculations, so it is difficult to say something about the character of the first excited electronic level But this molecule possesses a  $C_{4v}$  symmetry [14], and it is possible that the first excited electronic level to be double degenerated Even in this case, we assume that the appearance of multiplet components in the absorption spectrum, is due not to the presence of one single center and to the corresponding degeneracy removing, but to different absorption centers Only in such a way, one can explain why in n-decane and n-dodecane we get two and four components respectively.

Sev cenco and al. [5] pointed out that the metal exchange into the metal phthalocyanines does not modify too much their electronic spectra So, the positions of the 0–0 bands for Zn Pc and Mg Pc vary only by  $50 \text{ cm}^{-1}$  This is not true in our case. From the experimental absorption spectrum for Pb Pc, one can see that the 0–0 band position is shifted towards greater wave lengths by approximately  $900 \text{ cm}^{-1}$ , in comparison with the corresponding bands of Zn Pc and Mg Pc

Ukei proposed that the lead orbital directed along the fourfold axis to be a hybrid one, formed from s and p, lead orbitals [14]. Two 6s valence

electrons of a  $Pb^{2+}$  ions in Pb Pc, doubly—occupy this orbital. There is a charge transfer from this orbital to the  $\pi$  — electron system of the macrocyclic ring of a phthalocyanine molecule. Even if the lead atom deviates by 0.4Å from the molecular plane [15], the lead hybrid orbital partially participates to the  $\pi$  system of the macrocyclic ring. So this fact can explain the energy lowering of  $\pi^*$  level, and Pb Pc 0—0 band shifting, in comparison with the other metal phthalocyanines.

Table 1

Wave number $\nu$ $cm^{-1}$	Interpretation*	Mg—Pc [5] $\nu$ $cm^{-1}$	Zn—Pc [5] $\nu$ $cm^{-1}$
14,048	I 0—0		
14,086	II 0—0 v v s		
14,174	I 0—0+126	138 w	123 v w
14,206	II 0—0+120 w		
		177 m	170
14,261	I 0—0+213 m	243 v w	268 v w
	(II 0—0+175)		
14,325	I 0—0+277 m		
14,355	II 0—0+269	481 m	483 w
		540 m	
		584 w	580 m
		607 w	
14,716	I 0—0+668 m	679 s	676 s
14,752	II 0—0+666		
14,775	I 0—0+727 w	747 s	740 m
14,813	II 0—0+727		
14,847	I 0—0+799 v w	805 m	840 m
14,891	II 0—0+805	939 m	942 w
		1006 v w	1011 m
		1088 m	
15,199	I 0—0+1151 m	1132 m	1130 m
15,250	II 0—0+1164	1180 w	
		1225 m	1246 w
		1295 m	1290 w
15,364	I 0—0+1316 m	1346 s	1336 m
15,410	II 0—0+1324		
15,469	I 0—0+1421 v w	1407 w	
15,529	I 0—0+1481 v w	1497 v w	1495 v w
	(II 0—0+1443)		
15,620	I 0—0+1572 s	1565 m	

\* v — very, s — strong, m — medium, w — weak

Table 1 shows the analysis of Pb Pc absorption spectrum in n-decane at 77 K. The experimental frequencies for excited electronic state are compared to Mg Pc and Zn Pc known frequencies. Here, we have used Kayser's tables to pass from wave lengths to wave numbers [16].

From this table appears that the spectrum can be analysed by considering the two components of the „head” doublet as 0—0 bands, the difference between experimental frequencies being in the range of experimental errors. It is evident that greater modifications in contrast with the other

metal phthalocyanines appear only for small frequencies, which, as Kobayoshi and al. [17] have shown, are due to the metal-ligand vibrations. There are small modifications, both in the value and in the intensity of the corresponding bands, for the remainder of the frequencies. This could be a clue of their belonging to the phthalocyanic macrocyclic ring.

As a matter of fact, the values of the frequencies corresponding to the ground electronic state -obtained from I R spectra- does not change too much in comparison with the frequencies for excited electronic state. This fact is a proof that there are no great modifications by passing from one electronic state into the other.

The correlation of the experimental data obtained from I R. fluorescence and Raman spectra, will be the subject of a future paper.

(Received July 6, 1976)

#### REFERENCES

- 1 Proc. NATO Summer Institute on Low Dimensional Conductors, Plenum Press, N Y. (1975)
- 2 Y S Miller, A J. Epstein, Progress Inorg Chemistry, 20, 1, (1976)
- 3 K Ukei, K Takomoto, E Kanda, Physics Letters, 45 A, 345 (1973)
- 4 L Edwards, M Gouterman, J molec Spectr, 33, 292 (1970)
- 5 A N Sevcenco, K N Solovev, A T Gradiuşca, S F Schirman, Dokl Akad Nauk SSSR, 169, 77, (1966)
- 6 R I Personov, O N Korotaev, Dokl Akad Nauk SSSR, 182, 815 (1968)
- 7 L Bajema, M Gouterman, B Meyer, J. Molec Spectr, 27, 227 (1968)
- 8 W. Kroenke, M E Kenney, Inorg Chem, 3, 251, (1964)
- 9 T. Iliescu, H Ţintea, Studia Univ Babeş-Bolyai, ser Physica, 24 (1976)
- 10 E V Şpolski, Uspehi Fiz Nauk, 68, 51 (1959), 71, 215 (1960), 77, 321 (1962)
- 11 E V. Şpolski, L A Klimova, Optic i spectra, 7, 852 (1959)
- 12 S Leach, J. Phys, 28, 134 (1967)
- 13 H A Jahn, E Teller, Proc Roy Soc A, 161, 220 (1937)
- 14 K Ukei, Preprint, University of Tokio (1975)
15. K. Ukei, Acta Cryst, B 29, 2290 (1973)
- 16 H Kayser, *Tabelle der Schwingungszahlen der auf das vakuum reduzierten wellenlangen zwischen  $\lambda$  2 000 Å und  $\lambda$  10 000 Å, Leipzig, 1925*
- 17 T Kobayoshi, F Kurokawa, N Uyeda, E Suito, Spectrochim Acta, 26 A, 1305, 1313 (1970)

#### SPECTRUL DE ABSORBŢIE AL Pb-FTALOCIANINEI ÎN MATRICE LA 77 K

(Rezumat)

S-a obţinut spectrul de absorbţie în matrice de n-decan şi n-dodecan la 77 K, care constă din cvasilini.

Deplasarea mare a bandei 0-0 spre lungimi de undă lungi faţă de alte metal-ftalocianine se explică prin intrarea parţială în sistemul de conjugare  $\pi$  al macrocicului a orbitalului hibrid al Pb orientat de-a lungul axei de ordinul patru a moleculei.

Din analiza spectrului obţinut în n-decan s-au calculat frecvenţele de vibraţie pentru starea electronică excitată.

## MAGNETIC PROPERTIES OF LEAD PHTHALOCYANINE — A ONE-DIMENSIONAL CONDUCTOR

MIRCEA M. POPÈSCU, ROMEO CHIRA and LIVIU V. GIURGIU

In recent years, there has been a growing activity in studying the chemical and physical properties of one-dimensional materials. In particular, the demonstration of the existence of a one-dimensional metallic state and the observation of phenomena such as metal-insulator transition, and cooperative magnetic interaction are of interest [1]. Finally there are speculations, after Little's idea of a nonphonon mechanism of superconductivity in a 1-dimensional conductor [2], that it should be possible to synthesize superconductors with high transition temperatures on the basis of 1-dimensional metals. The following conditions are necessary for the occurrence of a 1-d metallic state.

1. The crystal structure has to be such that linear, parallel rows or strands of directly interacting atoms or molecules are formed. In order to keep the electrons localized on the strands, the strands have to be separated from each other.

2. The interaction between adjacent atoms or molecules in a row has to be sufficiently strong to make band formation possible.

3. To ensure metallic conductivity either two bands have to overlap at the Fermi level or the atoms of the chain have to have an odd or fractional formal valency.

The above conditions are realized in two large classes of compounds, the charge transfer salts of tetracyanoquinodimethane (TCNQ), and the mixed valency planar transition metal complexes (MVP). Recently, it has been shown that a complex with macrocyclic ligands — lead phthalocyanine (PbPc) can be also considered to be a one-dimensional conductor [3]. In our solid state laboratory we have started a project to investigate the magnetic and spectroscopic properties of PbPc. In the present work, the temperature dependence of the magnetic susceptibility of PbPc has been examined down to the liquid nitrogen temperatures.

In the crystal of PbPc, the molecules are stacked linearly in the direction of the c-axis, parallel to the fourfold axis of the molecule as shown in fig 1 [4]. The interatomic distance between lead atoms within a molecular column (3.75 Å) is slightly larger than that in lead metal (3.48 Å). This intermolecular arrangement in a column and the determined temperature dependence of electrical conduction in the direction of the c-axis by Ukei and al [3], suggest that PbPc is a one-dimensional conductor.

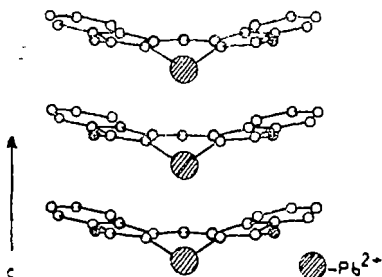


Fig 1.

Also, X-ray scattering experiment has afforded evidence for a Kohn anomaly in PbPc, which supports the idea of one-dimensional conductivity in PbPc [5].

**Experimental** PbPc was prepared by an improved method and was pure enough without other purification (M.A. and emission spectroscopy) [6]. The magnetic susceptibility

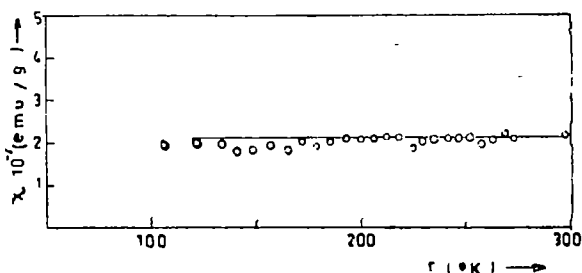


Fig. 2.

of powder samples in 100–300 K temperature range, was measured using a Forrer-Weiss magnetic balance with electromagnetic compensation [7].

**Experimental Results and Discussions.** In the case of PbPc, our experimental results indicate that the expected paramagnetism is masked by the diamagnetism of ionic core. The calculated value of this diamagnetic contribution, in free ion approximation, is  $\chi_{dia} = -4.45 \times 10^{-7}$  e.m.u/g [8]. In the temperature range of 100–300 K, the experimental magnetic susceptibility on powdered PbPc is temperature independent, having a value of  $\chi_{exp} = -2.39 \times 10^{-7}$  e.m.u/g. Hence we got a paramagnetic contribution which has a value of  $\chi_{para} = 2.1 \times 10^{-7}$  e.m.u/g and it is shown in fig. 2.

In the same temperature range, Ukei also got a temperature independent susceptibility but its value of  $\chi_{exp} = -6.9 \times 10^{-7}$  e.m.u/g is greater than the diamagnetic contribution of the core. This result seems contradictory to the proposed nearly-filled conduction band model for PbPc. According to this model, the lead orbital directed along the fourfold axis is thought to be a linear combination of the s and  $p_z$  orbitals [5]. From this orbital a charge is transferred to the  $\pi$ -electron system of the macrocyclic ring of a phthalocyanine molecule. This charge transfer produces free-carriers in the energy band in the direction of the c-axis. The amount of charge transfer is supposed to be small, and the conduction band might be nearly filled. Hence our experimental constant paramagnetic susceptibility might be due to Pauli paramagnetism of the conduction electrons. As a matter of fact, the measured value of the magnetic susceptibility of annealed PbPc powder in the low temperature range (1–4.2 K) shows a paramagnetism of the order of magnitude of  $10^{-5}$  e.m.u/g [9]. The difference between our value of Pauli paramagnetic contribution and Ukei's result in the low temperature range can be due to the fact that Ukei used annealed PbPc powder. During the heat treatment appears an ordering process of the crystalline lattice along the c-axis, which favors metallic conduction with a corresponding increase in the density of states at the Fermi level and consequently an increase of the Pauli paramagnetism.

The origin of this constant paramagnetic term is not very clear so far. According to a nearly-filled conduction band model, the constant paramagnetic susceptibility could have Pauli origin. On the other hand, if the

electron states are localized, the thermally activated jumps of electrons from one site to another will be possible, only if paramagnetic ions of  $Pb^{3+}$  exist in the chain. To obtain more information we took some ESR spectra on powdered PbPc in the same temperature range. Unfortunately, the spectra show only free spin resonances with  $g = 2,003$ , which are typical for powders of metal phthalocyanines (10).

There are magnetic susceptibility and ESR measurements on single crystals of PbPc in progress, the results being the subject of a future paper

(Received July 12, 1976)

#### REFERENCES

- 1 Proc NATO Summer Institute on Low Dimensional Conductors, Plenum Press, NY (1975)
- 2 W. A Little, Phys Rev *134*, A 1416, (1964)
- 3 K Ukei, K Takamoto, E Kanda, Physics Letters *45* A, 345 (1973)
- 4 K Ukei, Acta Cryst *B* *29*, 2290 (1973)
- 5 K Ukei, Preprint, University of Tokio (1974)
- 6 T Iliescu, R Chira, Liviu V Giurgiu (the first paper)
- 7 I Pop, V I Cercernikov, Prib Tekh Exper *5* 180 (1964)
- 8 P W Selwood, *Magnetochemistry*, ed 2, New-York-London (1956)
- 9 K Ukei, K Takamoto, E Kanda, *Low Temperature Physics* — LT 13, vol 4, p 301
- 10 J F Boas, P E Fielding A G Mac Kay, Aust J Chem. *27*, 7 (1974)

#### PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE FTALOCIANINEI DE PLUMB — UN CONDUCTOR UNIDIMENSIONAL

(Rezumat)

Sînt prezentate măsurătorile de susceptibilitate efectuate de autori. Rezultatele sînt discutate și comparate cu cele ale lui Ukei

STUDIUL FAZEI VITROASE ÎN SISTEMUL  $x\text{Fe}_2\text{O}_3 (1-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$  PRIN ABSORBȚIE ÎN INFRAROȘU ȘI DIFRAȚIE DE RAZE X

-I. ARDELEAN, E. INDREA, I. BRATU și GH. BORODI

Studiul materialelor amorfe conținând ioni ai elementelor de tranziție 3d, care pot fi cuplați magnetic prin interacțiuni de schimb, a stîrnit interes odată cu elaborarea teoriei lui G u b a n o v [1] Gubanov în lucrarea sa admite apariția fenomenelor magnetice de ordonare în materialele amorfe

Presupunerea lui Gubanov a fost extinsă teoretic și verificată deja experimental într-o serie de studii legate de feromagnetismul amorf [2—5]

În această lucrare am făcut un studiu de difracție de raze X și de absorbție în infraroșu a sistemului  $x\text{Fe}_2\text{O}_3 (1-x)[\text{PbO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3]$  privind formarea stării vitroase

**Tehnica experimentală.** Matricea pentru  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a fost aleasă din sistemul binar  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$  care, conform datelor din literatură [6], în domeniul de concentrații 18—80% mol PbO formează sticle transparente

Probele au fost preparate prin topirea concomitentă a  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , PbO și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de puritate p a, în creuzete de sintercorund la 1250°C timp de 2 ore și răcite la temperatura camerei prin turnare pe o placă de oțel inoxidabil

Ca matrice s-a ales sticla cu 75% mol  $\text{B}_2\text{O}_3 - 25\%$  mol  $\text{PbO}(3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO})$  în care s-a introdus în proporții corespunzătoare  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Compoziția în procente molare a probelor preparate este dată în tabelul I

Tabelul 1

Nr probei	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ [% mol]	100	98	95	90	85	80	75	70	65	60	50
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ [% mol]	—	2	5	10	15	20	25	30	35	40	50

Spectrele de difracție cu raze X au fost înregistrate în intervalul unghiular  $\theta = 1^\circ - 40^\circ$  pentru radiația Cu  $K_\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) monocromatizată cu un monocristal de grafit A fost folosit un goniometru pentru probe sub formă de pulberi în montaj Bragg-Brentano, intensitatea radiației difractate fiind măsurată cu un contor de scintilație Goniometrul a fost montat pe o instalație standard de difracție

Spectrele de absorbție în infraroșu (IR) au fost obținute folosind spectrometru UR 20 Carl Zeiss Jena, folosind tehnica pastilării în KBr cu parametrii de lucru

— viteza de balieră 160  $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ , iar domeniul spectral 400—2000  $\text{cm}^{-1}$

**Rezultate și discuții.** A. *Spectre de difracție de raze X* Matricea  $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$  preparată de noi este amorfă și nu prezintă nici o linie de difracție de raze X caracteristică componentelor în stare cristalină sau unei faze noi. Rezultatele concordă cu cele obținute de alți autori [7]

Introducerea în această matrice de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pînă la 50% mol n-a favorizat cristalizarea sistemului. În tot domeniul de concentrații studiate n-au apărut nici un fel de linii de difracție de raze X.

B *Spectre de absorbție în I.R.* Spectre de absorbție în I R pentru  $\text{PbO}$  și  $\text{B}_2\text{O}_3$  au fost studiate în lucrarea [8] iar pentru  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  în [9]. Pentru matricea  $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$  în stare de sticlă și sticlă parțial cristalizată se prezintă spectre de absorbție în I R în lucrarea [7].

În fig. 1 redăm spectrele de absorbție în I R pentru  $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obținute de noi, care sînt în bună concordanță cu datele din literatură [7, 9]. Spectrul pentru  $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$  prezintă o bandă la  $710 \text{ cm}^{-1}$  care este caracteristică  $\text{PbO}$ , un maxim caracteristic configurației  $\text{BO}_4$  la  $1090 \text{ cm}^{-1}$  și o bandă largă între  $1110-1500 \text{ cm}^{-1}$  care este caracteristică pentru vibrațiile de întindere ale legăturii B—O. În această bandă sînt incluse și vibrațiile caracteristice configurației  $\text{BO}_3$  de la  $\approx 1200 \text{ cm}^{-1}$  care apare în sticle pe bază de  $\text{B}_2\text{O}_3$  [7].

În fig. 2 redăm spectrele de absorbție în I.R. obținute pentru probele din tabelul 1. Numerele din tabelul 1 corespund cu numerele de pe spectre.

Din analiza spectrelor rezultă că la toate probele se păstrează în principiu benzile corespunzătoare  $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$  în stare vitroasă și nu apare nici una din benzile caracteristice  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $460 \text{ cm}^{-1}$ ,  $500-600 \text{ cm}^{-1}$  și  $1405 \text{ cm}^{-1}$ ) sau a vreunei faze noi. De remarcat este faptul că nici la proba cu 50% mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  în spectrul de absorbție în I.R. nu se constată schimbări semnificative. Aceasta denotă o dizolvare perfectă a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  în matricea vitroasă.

Mici modificări se observă în cazul maximumului de la  $1090 \text{ cm}^{-1}$  care, treptat, pînă la 50% mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se transformă într-o bandă aplatizată între  $960-1090 \text{ cm}^{-1}$ .

Adăugirea de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  duce și la o slabă îngustare a regiunii de absorbție caracteristică legăturilor B—O.

**Concluzii.** Folosind procedeul de preparare indicat mai sus s-au obținut probe în stare vitroasă în sistemul  $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$

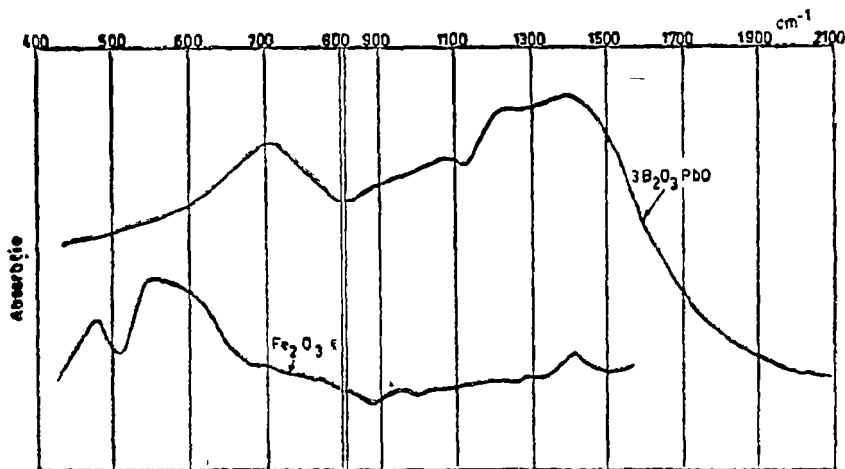


Fig. 1.



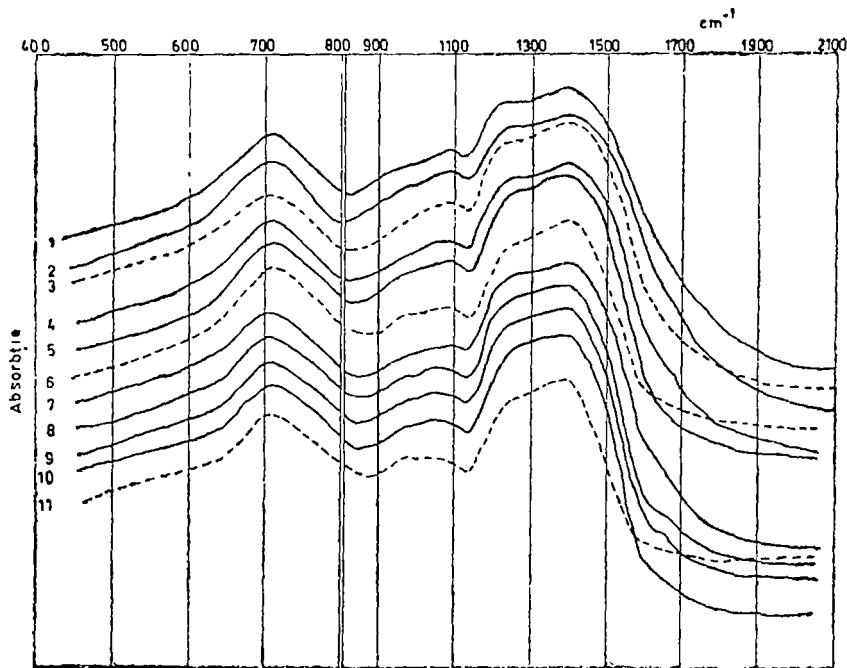


Fig 2

Acest fapt a fost demonstrat folosind spectre de difracție de raze X și spectre de absorbție I R.

(Intrat în redacție la 18 iunie 1976)

## BIBLIOGRAFIE

- 1 A I Gubanov, Fiz Tverd Tela 2 [3], 502-505 (1960)
- 2 E J Friebele, N C Koon, L K Wilson, D L Kinser, J Amer Cer Soc 57, 6, 237-241 (1974)
- 3 D W Moon, I M Aitken, R K MacCrone, G S Cieloszyk, Phys and Chem of Glasses 16, 5, 91-102 (1975)
- 4 M Fahmy, M J Park, T Tomozowa, R K MacCrone, Phys and Chem of Glasses 13, 2, 21(1972)
- 5 E J Friebele, L K Wilson, A W Dozier, D L Kinser, Phys Stat Solidi (b) 45, 1, 323 (1971)
- 6 S V Nemilov, N V Romanova, Izv AN SSSR Negr materială, 5, 7, 1247-51 (1969)
- 7 A Bishay, Interaction of Radiation with Solids, Plenum press NY 1967, 215-220
- 8 S Gocan, I Stănescu, Șt. Man, Studia Univ Babeș-Bolyai, ser Math-Phys, 2, 109 (1965)
- 9 D Stănescu, M Pușcașiu, A Binder, P Boian, C Vlaicu, Revista de Chimie, 26, 11, 915 (1975)

INFRARED ABSORPTION AND X RAYS DIFFRACTION STUDY OF THE VITREOUS PHASE IN  $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$  SYSTEM

(Summary)

Based on X rays diffraction and I R absorption spectra it has been shown that in the  $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$  system the vitreous phase is formed up to 50 mol%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

## STUDIUL RES A STĂRILOR DE VALENȚĂ ALE NICHELULUI ÎN ZEOLIT X

D. STRUGARU și AL. NICULA

Stările de valență ale nichelului în zeoliți și modificarea acestora în urma acțiunii unor factori exteriori au fost studiate relativ puțin R a b o și colab [1] au cercetat reducerea Ni(II) în vapori de sodiu la Ni<sup>0</sup>, prin RES și spectroscopie optică. Autorii lucrărilor [1] și [2] au indicat că ioni nichelului în zeolit X pot fi reduși la atomi metalici în atmosferă de hidrogen.

În această lucrare ne-am propus să studiem în detaliu comportarea nichelului în zeolit X tratat în atmosferă de hidrogen, trecerea de la starea ionică la starea metalică, și să urmărim modificările de valență care apar în urma tratamentului în atmosferă de clor.

**Tehnica experimentală.** Probele NiX au fost preparate prin schimb ionic cu o soluție diluată de clorură de nichel. Amestecul a fost încălzit și agitat 4 ore, după care s-a filtrat, spălat și uscat la 353 K. Gradul de schimb cationic a fost determinat din analizele pentru sodiu (fotometrie de flacără). Am obținut următoarele concentrații de nichel în zeolit X: 10%, 19%, 26%, 40% și 55%. S-a folosit o trapă cu sită moleculară plasată la 77 K, în scopul purificării gazelor (hidrogen și clor).

Măsurătorile RES au fost efectuate cu un spectrometru YES-3B în banda X, la temperatura camerei și la temperatura azotului lichid.

**Rezultate experimentale și discuții.** Probele NiX, complet hidratate, nu dau semnal RES. La o temperatură de activare  $T > 573$  K se obține

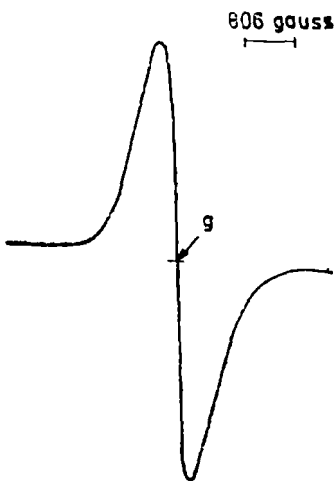


Fig. 1. Spectrul RES la 300 K, pentru NiX (40%) tratat în vid la 675 K.

un semnal RES la temperatura camerei și la temperatura azotului lichid. În fig. 1 este indicată forma liniei RES pentru proba cu o concentrație de 40% Ni, tratată în vid la 675 K. Valorile obținute pentru factorul  $g$  și lărgimea liniei  $\Delta H$  sînt următoarele: la  $T = 300$  K,  $g = 2,22$  și  $\Delta H = 866$  gauss; iar la  $T = 77$  K,  $g = 2,56$  și  $\Delta H = 1294$  gauss. La 77 K, prin trecerea repetată a probei în câmp magnetic se observă o ușoară remanență.

În fig. 2 și 3 sînt prezentate spectrele RES la 300 K, respectiv 77 K pentru proba NiX (40%) tratată în hidrogen. Tabelul 1 cuprinde rezultatele obținute din analiza spectrelor RES în funcție de concentrația de Ni în zeolit, tratat în hidrogen. Tratarea probelor în hidrogen duce la apariția unui spectru larg asimetric, asimetria fiind mai pronunțată la 77 K.

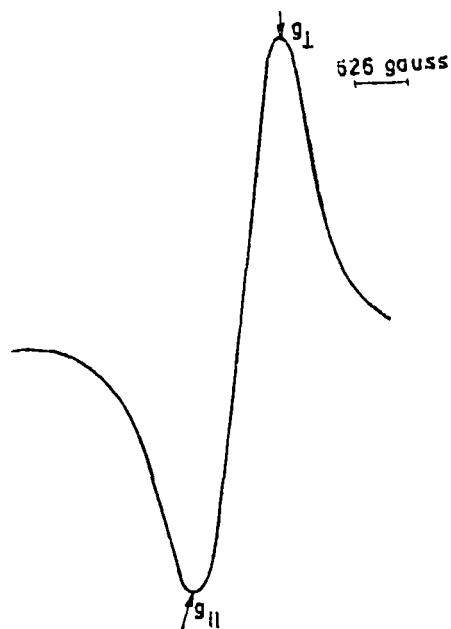


Fig. 2 Spectrul RES la 300 K a NiX (40%) tratat în hidrogen la 675 K

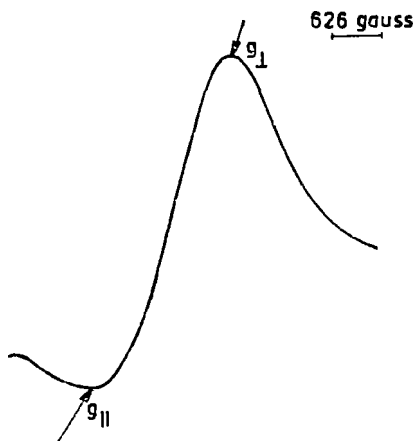


Fig. 3 Spectrul RES la 77 K a NiX (40%) tratat în hidrogen la 675 K

Tabel 1

Valorile factorului  $g$  și lărgimea liniei  $\Delta H$  pentru probe tratate în hidrogen

Proba	T = 300 K			T = 77 K		
	10% Ni	19% Ni	40% Ni	10% Ni	19% Ni	40% Ni
$g_{\parallel}$	2,82	2,75	2,71	3,27	3,04	3,38
$g_{\perp}$	1,89	1,88	1,83	1,82	1,82	1,71
$g_0$	2,20	2,17	2,12	2,30	2,25	2,25
$\Delta H$ gauss	1159	1127	1190	1550	1472	1895

Fig. 4 prezintă forma spectrului RES pentru proba NiX (55%) tratată în clor. Se obține un semnal simetric a cărui lărgime scade mult la 77 K. De asemenea, intensitatea semnalului crește odată cu temperatura de tratare a probelor cât și cu concentrația de nichel. La temperatura de 955 K, pentru probe cu o concentrație sub 26% Ni, nu se pune în evidență un semnal RES. În tabelul 2 sînt trecute rezultatele obținute pentru probele tratate în clor.

Existența unei remanențe în cazul probelor NiX tratate în vid la 675 K ne conduce la ideea existenței formei metalice a nichelului în zeolit. În sprijinul acestei afirmații vin A. A. n d r e e w și colab. [3] care au studiat

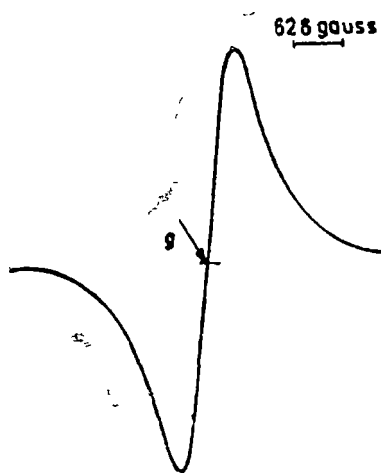


Fig. 4 Spectrul RES la 300 K a NiX (55%) tratat în clor la 955 K

prin RES la 298 K catalizatorul Ni—SiO<sub>2</sub> vidat și catalizatorul Ni—SiO<sub>2</sub> tratat cu hidrogen. Spectrele obținute de autori în cele două cazuri diferă doar ca intensitate. Din studiul împrăștierei razelor X la unghiuri mici [4] se observă că la probele deshidratate cu o concentrație ridicată de Ni (55%) apare o împrăștiere suplimentară. Această împrăștiere ar putea fi determinată de formarea unor complecși sau a unor dispersii metalice în zeolit, în alte locuri decât pozițiile cationice.

Tratarea probelor în hidrogen conduce la apariția unor modificări de valență a nichelului în zeolit și trecerea de la stare ionică la stare metalică. Cationii din pozițiile S<sub>II</sub> și S<sub>III</sub> au afinitate mare față de electroni ceea ce în final duce la neutralizarea lor, dând atomii metalici. Ionii metalici sunt puternic reținuți de rețea prin forțe electrostatice, dar în cazul în care captează electroni de la hidrogen apar atomi de metal, care sunt reținuți doar de forțe Van der Waals de rețea, astfel că ei pot migra spre suprafața zeolitului. Pe suprafața zeolitului se formează mici grupări de metal. Formarea acestor conglomerate, „clusters”, cât și dimensiunea de 240 Å a fost determinată prin raze X [2]. Forma liniei RES obținută la 77 K, cât și spectrul RFM, ne determină să susținem existența formei metalice a nichelului în zeolit, apărută prin tratament termic în hidrogen.

Tabel 2

Valorile factorului  $g$  și lărgimea liniei  $\Delta H$  pentru probe tratate în clor

Proba	Temp de tratare	Temp de măsurare	$g$	$\Delta H$ gauss	Observații
26%	955 K	300 K	—	—	nu se obțin spectre RES
40%	955 K	300 K	2,22	751	
55%	955 K	300 K	2,22	720	
19%	955 K	77 K	—	—	nu se obțin spectre RES
26%	955 K	77 K	2,22	105	
40%	955 K	77 K	2,22	88	
55%	955 K	77 K	2,22	96	
19% —					
55%	675 K	300 K	—	—	nu se obțin spectre RES
19%	675 K	77 K	—	—	nu se obțin spectre RES
26%	675 K	77 K	2,21	120	
40%	675 K	77 K	2,21	109	
55%	675 K	77 K	2,23	108	
19% —					
—55%	475 K	300 K	—	—	nu se obțin spectre RES
19% —					
40%	475 K	77 K	—	—	nu se obțin spectre RES
55%	475 K	77 K	2,22	116	semnal slab

Tratarea probelor NiX în clor conduce de asemenea la modificarea valenței nichelului în zeolit. Presupunem că în urma acestui tratament se obține Ni(III) cu spinul efectiv  $1/2$  și cu un semnal RES indicat în fig. 4. Din rezultatele indicate în tabelul 2 reiese că existența unui spectru RES este dependentă de concentrația de Ni în zeolit, deci de prezența ionilor în anumite poziții cationice. La temperatura de 955 K, pentru probe cu o concentrație mai mică de 12 ioni/cel unit, nu s-a pus în evidență un semnal RES. Ioni de nichel din prisme hexagonale sînt mai localizați, avînd o înaltă coordinare, cu 6 oxigeni. Cînd schimbul depășește 12 ioni/cel unit, sînt ocupate și poziții cu o coordinare mai joasă, ( $S_{II}$ ,  $S_{III}$ ) mai accesibile atomilor de clor.

Rezultatele experimentale obținute arată că proprietățile zeolitului cu Ni pot fi dirijate prin modificările care apar în urma unor tratamente termice în diferite medii.

Pentru elucidarea proceselor care au loc în aceste modificări de valență sînt necesare rezultatele experimentale obținute și prin alte metode, în curs de efectuare.

(Intrat în redacție la 20 iulie 1976)

#### BIBLIOGRAFIE

- 1 J. A. Rabo, C. L. Angell, P. H. Kasai și V. Shoemaker, Dis. Faraday Soc., 41, 328 (1966)
- 2 D. Yates, J. Phys. Chem., 69, 1676 (1965)
- 3 A. A. Andreew și P. W. Selwood, J. Catal., 8(1), 98 (1967)
- 4 A. Ghiță, E. Indreă, D. Strugaru, A. I. Nicula (în curs de publicare).

#### ESR STUDY OF NICKEL VALENCE STATES IN X ZEOLITE

(Summary)

The purpose of this paper is to study by means of ESR the properties of nickel in X zeolite, treated in hydrogen, the transition from ionic state to metallic state and to notice the valence changes which appear after the treatment in chlorine.

## CRITICAL BEHAVIOUR IN THE COEXISTENCE PROBLEM OF TWO PHASES (I)

M. CRIȘAN and AL. ANGHEL

**Introduction.** The possibility of the second order phase transition in the systems with two order parameters has been recently studied for the magnetic models [1-3] in connection with the presence of the bicritical and tetracritical points

Fischer and Nelson [1-2] pointed out the possible coexistence between antiferromagnetic and spin-floped states using the n-component Wilson model

This problem was generalized for two fields with different number of components by Lyuksyutov Pokrovsii and K em el n i t s k y [4] but in that paper only the critical behaviour for  $T_c^2 = T_c^1$  is studied.

The purpose of this paper (I) is to use the Wilson recurrence relation [5] to study the critical behaviour in the coexistence region ( $T_c^1 \neq T_c^2$ ) for two Ising-like order parameters.

We consider this case because the fixed points of the interactions of two Ising order parameters were determined by G o r o d e t s k y and M i k u l i n s k y [6].

In another paper we will study the problem of the coexistence between two ordered phases described by  $n_1$  respectively  $n_2$  components of the order parameters Preliminary results obtained in this problem pointed out an important feature of the problem The existence of the fixed points is connected with the number of the components  $n_1$  and  $n_2$  of the order parameters

**2. The recurrence relations.** Following Wilson [5] the effective Hamiltonian describing the two Ising sublattices is

$$H_l = - \int_x \left[ \frac{1}{2} (\nabla S_{e,i}(x))^2 + Q_l(S_{e,i}) \right] \quad (1)$$

where  $Q_l(z_i)$  is obtained from the recurrence formula

$$Q_{l+1}(z_i) = -2^d [\ln I_l(2)^{1-d/2} z_i] - \ln I_l(0) \quad (2)$$

$$I_l(z_i) = \iint_{-\infty}^{\infty} dy_1 dy_2 \exp \left[ -y_i^2 - \frac{1}{2} Q_l(z_i - y_i) - \frac{1}{2} Q_l(z_i + y_i) \right] \quad (3)$$

and  $Z$  ( $i = 1, 2$ ) are proportional with the field variables  $\varphi$  and  $\psi$  Using the two-fields model for the coexistence problem the Hamiltonian (4) may be written as

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \int_x \left\{ \frac{1}{2} c [(\nabla\varphi)^2 + (\nabla\psi)^2] + \tau(\varphi^2 + \psi^2) + \theta(\varphi^2 - \psi^2) + \frac{1}{2} [U_1\varphi^2 + U_2\psi^2 + 2U_3\varphi^2\psi^2] \right\} \quad (4)$$

If  $Q(y_i)$  is written as

$$Q_i(y_i) = \gamma_i y_i^2 + U_{1,i} y_1^4 + U_{2,i} y_2^4 + U_{3,i} y_1^2 y_2^2 \quad (5)$$

/ we obtain the recurrence relations for  $\gamma_{1,i} = \tau_i - \theta_i$  and  $\gamma_{2,i} = \tau_i + \theta_i$  as

$$\tau_{i+1} - \theta_{i+1} = 4(\tau_i - \theta_i) + 4 \left[ \frac{3U_{1,i}}{1 + \tau_i - \theta_i} + \frac{1/2 U_{3,i}}{1 + \tau_i + \theta_i} \right] \quad (6)$$

$$\tau_{i+1} + \theta_{i+1} = 4(\tau_i + \theta_i) + 4 \left[ \frac{3U_{2,i}}{1 + \tau_i + \theta_i} + \frac{1/2 U_{3,i}}{1 + \tau_i - \theta_i} \right]$$

and for  $U_{1,i}$ ,  $U_{2,i}$ ,  $U_{3,i}$  as

$$U_{1,i+1} = 2^\varepsilon \left[ U_{1,i} - \frac{9U_{1,i}^2}{(1 + \tau_i - \theta_i)^2} - \frac{1/4 U_{3,i}^2}{(1 + \tau_i + \theta_i)^2} \right]$$

$$U_{2,i+1} = 2^\varepsilon \left[ U_{2,i} - \frac{9U_{2,i}^2}{(1 + \tau_i + \theta_i)^2} - \frac{1/4 U_{3,i}^2}{(1 + \tau_i - \theta_i)^2} \right] \quad (7)$$

$$U_{3,i+1} = 2^\varepsilon \left[ U_{3,i} - \frac{2U_{3,i}^2}{(1 + \tau_i + \theta_i)(1 + \tau_i - \theta_i)} - \frac{3U_{1,i}U_{3,i}}{(1 + \theta_i - \tau_i)^2} - \frac{3U_{2,i}U_{3,i}}{(1 + \tau_i + \theta_i)^2} \right]$$

In order to get the fixed points of the  $U_1$ ,  $U_2$  and  $U_3$  we write these equations in the linear form

$$U_{1,i+1} = (1 + \varepsilon \ln 2) [U_{1,i} - 9U_{1,i}^2 - 1/4 U_{3,i}^2]$$

$$U_{2,i+1} = (1 + \varepsilon \ln 2) [U_{2,i} - 9U_{2,i}^2 - 1/4 U_{3,i}^2] \quad (8)$$

$$U_{3,i+1} = (1 + \varepsilon \ln 2) [U_{3,i} - 2U_{3,i}^2 - 3U_{1,i}U_{3,i} - 3U_{2,i}U_{3,i}]$$

The fixed points of these equations are

1.  $U_1 = U_2 = U_3 = 0$  (the Gauss model)
2.  $U_3 = 0$ ,  $U_1 = U_2 = \frac{\varepsilon}{9} \ln 2$  (Ising model)
3.  $U_1 = U_2 = \frac{\varepsilon}{18} \ln 2$ ,  $U_3 = 6U_1$  (Ising model) (9)
4.  $U_1 = \frac{\varepsilon}{10} U_2 = \varepsilon \ln 2$ ;  $U_3 = 6U_1$  (Ising model)
5.  $U_1 = U_3 = 0$ ,  $U_2 = \frac{\varepsilon}{9} \ln 2$  (Ising model)
6.  $U_2 = U_3 = 0$ ;  $U_1 = \frac{\varepsilon}{9} \ln 2$  (Ising model)

and using these relations we are going to study the fixed points of  $\tau$  and  $\theta$ .

**3 The intersection lines of the phase transition.** From the equations (6) we get the following equations for  $\tau_{i+1}$  and  $\theta_{i+1}$

$$\tau_{i+1} = 4\tau_i + 2 \left[ \frac{3U_1 + \frac{1}{2}U_3}{1 + \tau_i - \theta_i} + \frac{3U_2 + \frac{1}{2}U_3}{1 + \tau_i + \theta_i} \right] \quad (10 \text{ a})$$

$$\theta_{i+1} = 4\theta_i + 2 \left[ \frac{\frac{1}{2}U_3 - 3U_1}{1 + \tau_i - \theta_i} + \frac{3U_2 - \frac{1}{2}U_3}{1 + \tau_i + \theta_i} \right] \quad (10 \text{ b})$$

These equations will be linearized around the fixed points of the interactions given by (9) and from (10 a–10 b) we get

$$\Delta\tau_{i+1} = [4 - G(U_1 + U_2) - 2U_3]\Delta\tau_i + 2[3U_1 - 3U_2]\Delta\theta_i \quad (11 \text{ a})$$

$$\Delta\theta_{i+1} = [4 + 2U_3 - 6(U_1 - U_2)]\Delta\theta_i + 2[3U_1 - 3U_2]\Delta\tau_i \quad (11 \text{ b})$$

In order to point out that we have a region of coexistence we are looking for the eigenvalues of the system (11 a – 11 b) and to this purpose we write down the equations (11a – 11 b) as

$$\Delta\tau_{i+1} = \lambda_\tau^1 \Delta\tau_i + \lambda_\theta^1 \Delta\theta_i \quad (12)$$

$$\Delta\theta_{i+1} = \lambda_\tau^2 \Delta\tau_i + \lambda_\theta^2 \Delta\theta_i$$

where

$$\begin{aligned} \lambda_\tau^1 &= 4 - 6(U_1 + U_2) - 2U_3 & \lambda_\theta^1 &= 6(U_1 - U_2) \\ \lambda_\tau^2 &= 6(U_1 - U_2) & \lambda_\theta^2 &= 4 - 6(U_1 + U_2) + 2U_3 \end{aligned} \quad (13)$$

Now we are going to analyse the following cases

1  $U_1 = U_2$

In this case we get  $\lambda_\tau^2 = \lambda_\theta^1 = 0$  and the equations for  $\Delta\tau_i$  and  $\Delta\theta_i$  are

$$\Delta\tau_{i+1} = \Lambda_1 \Delta\tau_i = \Lambda_1^i \Delta\tau_0 \quad (14)$$

$$\Delta\theta_{i+1} = \Lambda_2 \Delta\theta_i = \Lambda_2^i \Delta\theta_0$$

where  $\Lambda_1 = 4 - 6(U_1 + U_2) - 2U_3$  and  $\Lambda_2 = 4 - 6(U_1 + U_2) + 2U_3$

2  $U_1 \neq U_2$

The eigenvalues  $\Lambda_1$  and  $\Lambda_2$  for this case are

$$\Lambda_1 = A - 2\sqrt{U_3^2 + 9(U_1 - U_2)^2} \quad (15)$$

$$\Lambda_2 = A + 2\sqrt{U_3^2 + 9(U_1 - U_2)^2}$$

where

$$A = 4 - 6(U_1 + U_2) \quad (16)$$

$$B = U_1 - U_2$$



and the solution of the system (12) may be written as

$$\begin{aligned} \Delta\tau_l + \alpha\Lambda_1^l + \beta\Lambda_2^l \\ \Delta\theta_l = \alpha(x - \sqrt{x^2 + 1})\Lambda_1^l - \beta(x + \sqrt{x^2 + 1})\Lambda_2^l \end{aligned} \quad (17)$$

where

$$x = \frac{U_3}{3(U_1 - U_2)}$$

The coefficients  $\alpha$  and  $\beta$  are the solutions of the system.

$$\begin{aligned} \Delta\tau_0 = \alpha + \beta \\ \Delta\theta_0 = \alpha(x - \sqrt{x^2 + 1}) - \beta(x + \sqrt{x^2 + 1}) \end{aligned} \quad (18)$$

where  $\Delta\tau_0$  and  $\Delta\theta_0$  are given in [6] as

$$\begin{aligned} \Delta\tau_0 = \frac{1}{\rho_0} \left[ \frac{r(K_1 + K_2)}{K_1 K_2} - 2d \right] \\ \Delta\theta_0 = \frac{r}{\rho_0} \frac{K_1 - K_2}{K_1 K_2} \end{aligned} \quad (19)$$

and

$$K_i = J_i / kT$$

From (18) we get the solutions

$$\begin{aligned} \alpha = \frac{\Delta\theta_0 + (x + \sqrt{x^2 + 1})\Delta\tau_0}{1 + x - \sqrt{x^2 + 1}} \\ \beta = \frac{(x - \sqrt{x^2 + 1})\Delta\tau_0 - \Delta\theta_0}{1 + x + \sqrt{x^2 + 1}} \end{aligned}$$

Let us analyse the particular case

$$U_1 = \frac{1}{9} \varepsilon \ln 2, \quad U_2 = 0, \quad U_3 = 0$$

which is in fact the one-field problem

Using (13) we get

$$\Lambda_1 = 4 - \frac{4\varepsilon}{3} \ln 2, \quad \Lambda_2 = 4$$

and  $\Delta\tau_l$  will be expressed as

$$\Delta\tau_l = \alpha \left( 4 - \frac{4\varepsilon}{3} \ln 2 \right)^l + \beta 4^l \quad (20)$$

This expression can be approximated for  $l \rightarrow \infty$

$$\Delta\tau_l \sim \alpha 2^{2l}, \quad \Delta\theta_l \sim -\alpha^{2l} \quad (21)$$

Another interesting case is

$$U_1 = U_3 = 0 \quad U_2 = \frac{1}{9} \varepsilon \ln 2$$

and using the same method we get

$$\Delta\tau_l \sim \alpha 2^{2l}, \quad \Delta\theta_l \sim -\alpha 2^{2l}$$

in the limit  $l \rightarrow \infty$

We may conclude that the condition  $U_1 \neq U_2$  and  $U_3 \neq 0$  is essential for the coexistence problem of two phases with Ising-like order parameters.

In another paper we are going to study the coexistence problem for the two fields with  $n_1$  respectively  $n_2$  components.

(Received July 29, 1976)

#### REFERENCES

- 1 M. E. Fisher, D. R. Nelson, Phys Rev Lett 32, 1350 (1974)
- 2 D. R. Nelson, J. M. Kosterlitz, M. E. Fischer, Phys Rev Lett 34, 813 (1974)
- 3 R. M. Hornreich, M. Luban, Strikman S, Phys Rev Lett, 35, 1678 (1975)
- 4 I. F. Lyuksyutov, V. L. Pokrovskii, D. E. Khmel'nitsky, Zh. Exp. Theor. Fiz, 69, 1817 (1975)
- 5 K. G. Wilson, Phys Rev B4, 3184 (1974)
- 6 E. E. Gorodetsky, M. A. Mikulinsky, Zh. Exp. Theor. Fiz 66, 987 (1974)

#### COMPORTAREA CRITICĂ ÎN PROBLEMA COEXISTENȚEI A DOUĂ FAZE (I)

(Rezumat)

Folosind metoda Wilson se studiază coexistența a două faze ordonate și comportarea critică în jurul temperaturilor critice pentru un model de două câmpuri cu o singură componentă

## ACTIVAREA OXIGENULUI CU NEUTRONI RAPIZI

F. KOCH, T. FIAT, L. DĂRĂBAN

1. **Introducere.** Dintre izotopii oxigenului cu masele 16, 17, 18 izotopul cu masa 16 cu abundența izotopică de 99,76% se poate activa cu neutroni rapizi de 14 MeV produși de un generator de neutroni

Activarea oxigenului cu neutroni rapizi a atras atenția cercetătorilor prin marele avantaj pe care îl are la analiza oxigenului, mai ales în cazul corpurilor solide unde metoda este superioară celorlalte metode de analiză chimică. Metoda activării este rapidă, nedestructivă și permite analize de ordinul ppm.

Pentru analiza oxigenului se folosește reacția :



pragul energetic al reacției este de 9,63 MeV iar secțiunea eficace de  $\approx 40$  mb. Azotul 16 se dezintegrează prin emisie  $\beta^-$  în oxigen 16 cu  $T_{1/2} = 7,35$  sec. (fig. 1) Radiațiile  $\beta^-$  sînt de 10,4 MeV, 4,39 MeV, 3,32 MeV iar radiațiile  $\gamma$  de 6,13 și 7,1 MeV. Energia mare a cuantelor gama prezintă avantajul că în timpul măsurătorilor nu interferează cu radiațiile gama produse de alte elemente iar atenuarea radiației este neglijabilă. Timpul de înjumătățire fiind scurt, activitatea de saturație în timpul iradierii cu neutroni de 14 MeV este în jur de 30 sec.

Metoda s-a folosit cu succes la măsurarea cantității de oxigen în oțel și magneziu [1], Cu, Ni, Fe [2] și în diferite roci [3].

2. **Rezultate experimentale.** Activarea  $^{16}\text{O}$  conform reacției (1) s-a efectuat cu ajutorul unui generator de neutroni de tip GN-150-5 IFA-București.

Probele iradiate se aduc la analizat în 1—2 secunde cu o poștă pneumatică construită în laboratorul nostru. Măsurarea activității  $^{16}\text{N}$  se poate face conform radiației emise în două feluri: măsurînd radiația  $\beta^-$  cu contoare Cerenkov [5]. [6] sau efectuînd o spectrometrie gama.

Noi am aplicat ultima metodă, folosînd un cristal scintilator de NaI(Tl) de  $40 \times 40$  mm și un analizor multicanal de tip „ORION-512 M”. Sursele gama de laborator, obișnuite, nu pot fi folosite în acest caz la etalonarea spectrului din cauză că

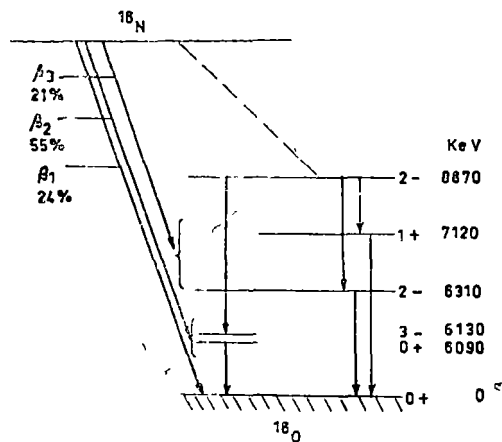


Fig 1 Diagrama nivelelor de energie la  $^{16}\text{O}$

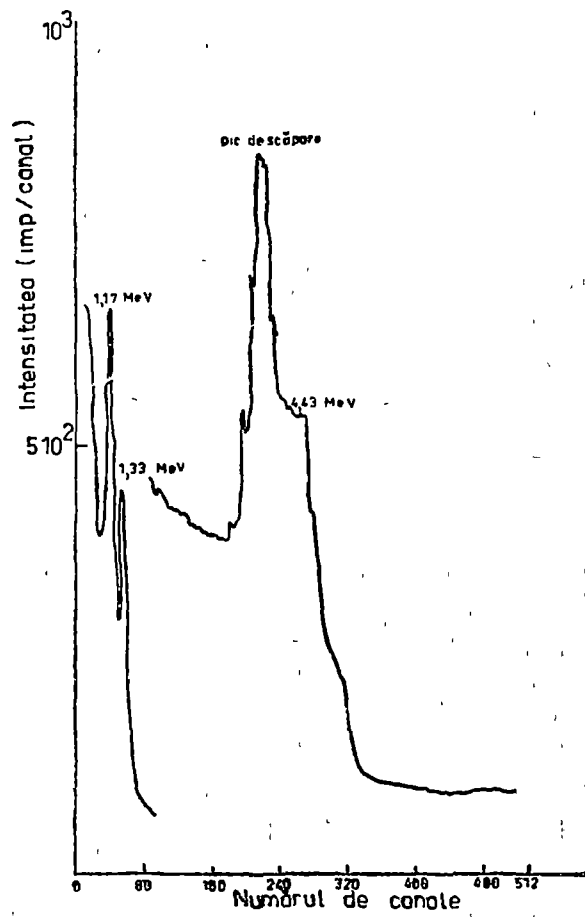


Fig 2 Spectrul de etalonare cu  $^{60}\text{Co}$  și  $^{12}\text{C}$ .

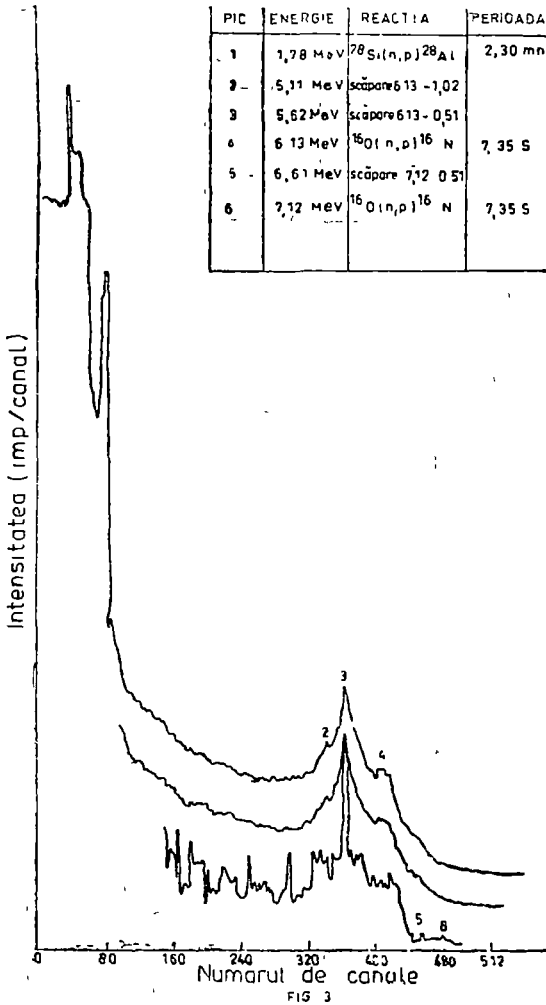


Fig 3 Spectrul gama datorat activării oxigenului  
 Curba de jos este înregistrată cu  $10^8$  impulsuri pe canal iar celelalte două cu  $10^9$  impulsuri pe canal.

cea mai mare energie de care dispunem este de 1,33 MeV față de 6–7 MeV pe care vrem să o identificăm. De aceea s-a folosit ideea [7] de a etalona spectrul în domeniul de energii mari cu linia gama de 4,43 MeV a stării excitate a  $^{12}\text{C}$  de la o sursă izotopică de neutroni ce folosește reacția  $^9\text{Be}(\alpha, n)^{12}\text{C}$ .

În acest fel spectrul de etalonare (fig. 2) va cuprinde liniile de 1,17 MeV și 1,33 MeV ale  $^{60}\text{Co}$  și 4,43 MeV a  $^{12}\text{C}$ . Măsurarea unei activități atât de scurte ca cea a  $^{16}\text{N}$  impune elaborarea unei tehnici de iradiere și de măsurare ciclică. Ciclizarea se poate face pe cale electronică [8], [9], dar noi am folosit ciclizarea mecanică. În urma iradierii, timp de 1 minut, a 5 ml de apă închisă într-o fiolă de sticlă, poșta pneumatică aduce proba într-un timp mediu de 1–2 sec la analizat și după fiecare iradiere activitatea măsurată prin spectrometria gama este însumată în memoria analizorului.

În fig. 3 se reprezintă spectrul gama datorat  $^{16}\text{N}$  după prima iradiere (curba de jos), după trei iradieri (curba intermediară) și după cinci iradieri (curba superioară).

Se vede din figură că picul de 7,1 MeV se detectează greu. Picul de 6,1 MeV corespunde absorbției totale în NaI(Tl), iar cele două picuri de scăpare au energii cu 0,5, respectiv 1,02 MeV mai mici decât 6,1 MeV și rezultă din interacția fotonilor de 6,1 MeV. Picurile identificate de noi în urma etalonării cu ajutorul spectrului din fig. 2 concordă perfect cu spectrul dat în lucrarea [10].

Această metodă este specifică și poate fi folosită cu succes la determinarea oxigenului. În probele ce conțin și fluor, din cauza reacției concurente  $^{19}\text{F}(n, \alpha)^{16}\text{N}$  (23 mb) trebuie efectuată o măsurătoare suplimentară pentru determinarea fluorului [11], existența fluorului fiind însoțită de apariția liniilor  $\gamma$  de 0,51; 0,20, și 1,36 MeV.

Pentru măsurători de rutină nu mai este necesar analizorul multicanal; contorul cu scintilație se poate folosi legându-l la un numărător simplu. Cantitatea de oxigen se determină, în general, prin compararea activării probei de analizat cu o probă standard.

Pentru analize de oxigen probele au masa de 1–50 gr și cantitatea minimă de oxigen 100 g. Dacă oxigenul descrește sub 200 ppm trebuie luate măsuri speciale în legătură cu capsulele care transportă proba de la generator la instalația de măsurare.

(Intrat în redacție la 23 septembrie 1976)

#### BIBLIOGRAFIE

- 1 B L Twitty, K M. Fritz, Anal Chem, 39, 527 (1967).
- 2 Y Yanczyszyn, L Losko, S Taczanowski, Chem Anal, 14, 391 (1969)
- 3 A Volborth, H E Banta, Anal Chem 35, 2203 (1963)
- 4 T Nășcuțiu, Metode radiometrice de analiză, Ed Academiei, București, 1971, p 312
- 5 H. R Lukens, I E. Lasch, Intern. J Appl Rad Izotopes, 15, 759 (1964)
- 6 H. R Lukens, Y. Radioanal Chem, 7, 349 (1968)
- 7 K Ljunggren, R Christall, Atompraxis, 10, 259, (1964)
8. W W Givens, W R. Mills, R. L. Caldwell, Nucl Instr. Met 80, 95 (1970)

- 9 R. L. Cadwell, W R. Mills, L S Allen, P R Bell, R L Heath, *Science*,  
152, 457 (1966)  
10 J Perdijon, *L'Analyse par activation*, Masson & Cie Édité, Paris, 1967, 139  
11 E L Steele, W W Meinke, *Analyt Chem*, 34, nr 2, 178 (1962)

## OXYGEN ACTIVATION WITH FAST NEUTRONS

(Summary)

$^{18}\text{O}$  with 14 MeV neutrons was activated and the emitted gamma radiation of  $^{18}\text{N}$  (7,35 sec) was determined by mechanical cycle using a pneumatic transport system

## ASUPRA TENSORILOR DE POLARIZARE (IV)

## 2. GĂBOS

Studiul parametrizării matricii densității de spin a condus pe E Majorana [1] și L. C. Biedenharn [3] la ideea că stările de spin ale particulelor cu spinul  $s$  și cu masă de repaos diferită de zero pot fi caracterizate — în cazul pur — pornind de la un sistem de  $2s$  momente de spin „elementare”. Unele încercări pentru a realiza acest program au fost făcute de C. J. Mullin, J. M. Keller, C. L. Hammer, R. H. Good, Jr. [5] pentru cazul  $s = 1$  și de noi în unele lucrări anterioare [6] pentru cazurile  $s = 1, 3/2, 2$ .

În această lucrare se studiază legăturile și deosebirile care există între metoda propusă de noi și metoda MKHG.

1°. Având în vedere că în lucrarea [5] se studiază numai cazul  $s = 1$  vom considera numai acest caz.

Este binecunoscut faptul că matricia densității de spin în cazul  $s = 1$  are expresia [2]

$$\rho = \frac{1}{3} I + t_k T_k + t_{km} T_{km}, \quad (1)$$

unde  $t_k$  și  $t_{km}$  sînt componentele tensorilor de polarizare de rangul 1 și 2 ( $t_{km} = t_{mk}$ ), iar  $I, T_k, T_{km}$  sînt matrice de bază  $3 \times 3$ . Dacă se folosește baza imaginară, pentru elementele acestor matrice avem

$$I_{pq} = \delta_{pq}, (T_k)_{pq} = -\frac{i}{\sqrt{2}} \varepsilon_{kpq}, (T_{km})_{pq} = -\frac{1}{2} (\delta_{kp} \delta_{mq} + \delta_{kq} \delta_{mp}) + \frac{1}{3} \delta_{km} \delta_{pq}. \quad (2)$$

Elementele matricii de densitate sînt date de

$$\rho_{pq} = c_p c_q^*,$$

unde  $c_p$  sînt coeficienții din dezvoltarea

$$\varphi = c_1 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + c_3 \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

care satisfac condiția

$$c_p c_p^* = 1, \quad (4)$$

ce rezultă din  $S_p \rho = 1$ , sau  $\varphi^\dagger \varphi = \langle \varphi | \varphi \rangle = 1$ .

Utilizînd (1) și (2) pentru tensorii de polarizare putem să scriem

$$t_k = S_p (\rho T_k) = \langle \varphi | T_k | \varphi \rangle, \quad (5)$$

$$t_{km} = S_p (\rho T_{km}) = \langle \varphi | T_{km} | \varphi \rangle. \quad (6)$$



Ideea ce stă la baza metodei MKHG este posibilitatea de a exprima componentele funcției de stare cu ajutorul componentelor a doi vectori reali  $\vec{v}_1$  și  $\vec{v}_2$ :

$$\varphi_j = \frac{1}{\sqrt{2}} (v_{1j} + iv_{2j}). \quad (7)$$

Avînd în vedere că condiția formulată în lucrarea [5], conform căreia  $\vec{v}_1$  și  $\vec{v}_2$  sînt versori ni se pare prea restrictivă — de exemplu în cazul  $c_1 = c_3 = 0$ ,  $c_2 = 1$  avem  $\vec{v}_1(0, 0, \sqrt{2})$ ,  $\vec{v}_2(0, 0, 0)$  — vom pune în continuare  $c_p = a_p + ib_p$ , unde mărimile reale  $a_p$  și  $b_p$  conform condiției (4) satisfac relația  $a_p a_p + b_p b_p = 1$ . Stările pentru care vectorii  $\vec{a}$  și  $\vec{b}$  sînt paraleli în teoria MKHG se numesc complet aliniate, iar cele pentru cari  $\vec{a}$  și  $\vec{b}$  sînt ortogonali se numesc complet polarizate.

Din (3), (5) și (6) în urma unor calcule simple obținem

$$t_k = \sqrt{2}(\vec{a} \times \vec{b})_k, \quad t_{km} = -(a_k a_m + b_k b_m) + \frac{1}{3} \delta_{km}. \quad (8)$$

Avînd în vedere cele arătate mai sus ajungem la următoarele concluzii.

a) componentele tensorilor de polarizare în cazul  $s = 1$  pot fi exprimate cu ajutorul vectorilor reali  $\vec{a}$  și  $\vec{b}$ , care satisfac condiția  $\vec{a}^2 + \vec{b}^2 = 1$ ,

b) dacă vrem să extindem metoda MKHG la cazurile  $s = 3/2, 2$  trebuie să folosim cîte doi vectori reali cu 4, 5, ... componente. Prin aceasta însă ne îndepărtăm de la programul formulat în lucrările [1], [3], și interpretarea geometrică a rezultatelor devine anevoioasă.

2°. Metoda noastră [4] se bazează pe următoarele considerente

— vectorul de stare al particulei cu spinul unu poate fi construită cu ajutorul a doi spinori ( $A$  și  $B$ ):

$$\varphi = N \begin{pmatrix} -\vec{A} \sigma_3 B \\ -i \vec{A} B \\ \vec{A} \sigma_1 B \end{pmatrix}, \quad (9)$$

unde  $N$  este un factor de normare, care se stabilește în condițiile în care spinorii

$$A = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} \quad (10)$$

sînt normați la unitate, adică sînt îndeplinite condițiile  $A^\dagger A = 1$ ,  $B^\dagger B = 1$ ,

— introducînd în subspațiile spinoriale vectorii Stokes

$$\vec{\xi} = A^\dagger \vec{\sigma} A, \quad \vec{\eta} = B^\dagger \vec{\sigma} B, \quad (11)$$

putem exprima toate mărimile de bază cu ajutorul acestora

Prin calcule simple pentru factorul de normare obținem

$$2N^2 = 3 + (\vec{\xi}, \vec{\eta}) \quad (12)$$

Utilizând (5), (6), (9), (11) pentru componentele tensorilor de polarizare putem scrie

$$t_k = \frac{1}{\sqrt{2N^2}} (\xi_k + \eta_k), \quad (13)$$

$$t_{km} = \frac{1}{2N^2} [\xi_k \eta_m + \xi_m \eta_k - \frac{2}{3} (\vec{\xi}, \vec{\eta}) \delta_{km}]. \quad (14)$$

Mai menționăm că din (9) pentru coeficienții din dezvoltarea (3) găsim

$$c_1 = \sqrt{2} N A_1 B_1, \quad c_2 = N(A_1 B_2 + A_2 B_1), \quad c_3 = \sqrt{2} N A_2 B_2 \quad (15)$$

Pe baza rezultatelor stabilite se ajunge la următoarele concluzii.

a) componentele tensorilor de polarizare în cazul  $s = 1$  pot fi exprimate cu ajutorul a doi vectori Stokes,

b) metoda poate fi extinsă la cazurile  $s = 3/2, 2, \dots$  utilizând trei, patru, ... vectori Stokes, cu condiția ca începînd de la spinul 2 să introducem prin cuplarea momentelor „elementare” și un moment orbital pe lângă cel de spin [6];

c) prin metoda noastră se realizează tocmai programul formulat în lucrările [1], [3]. Interpretarea fizică și geometrică a rezultatelor este evidentă. Astfel, de exemplu, expresiile (15) ale coeficienților  $c_p$  reflectă cuplajul a două momente elementare. Caracterul dipolar, cuadripolar al tensorilor de polarizare — semnalat în lucrarea [4] — reiese clar din expresiile de sub (13), (14).

Un dezavantaj al metodei noastre este faptul că omogenitatea expresiilor componentelor tensorilor de polarizare se pierde, datorită neliniarității introduse de factorul de normare  $N$ .

(Intrat în redacție la 27 octombrie 1976)

#### BIBLIOGRAFIE

- 1 E Majorana, Nuovo Cimento, 8, 9, 43 (1932)
- 2 R H Dalitz, Proc Phys Soc, A 65, 175 (1952)
- 3 L C Biedenharn, Ann of Phys, 4, 104 (1958), 6, 399 (1959)
- 2 A Sankaranarayanan, Nuovo Cimento, 41 A, 532 (1966)
- 5 C J Mullin, J M Keller, C L Hammer, R H Good, Jr, Ann of Phys, 37, 55 (1966)
- 6 Z Gábos, Studia Univ. Babeș-Bolyai, ser Physica, f 1, 27 (1974), f 2, 48 (1974), 35 (1976).

#### SUR LES TENSEURS DE POLARISATION (IV)

(Résumé)

On fait une analyse des méthodes présentées dans les travaux [5], [6] concernant la paramétrisation des tenseurs de polarisation

DYNAMIC MIXING OF LOCALIZED AND COLECTIVIZED  $\pi$  STATES  
IN NUCLEAR MATTER

AL. ANGHEL and M. CRIȘAN

A system of charged scalar  $\pi$  - mesons interacting with N fixed point-like sources each of them with two quantum levels (proton and neutron) is investigated using the equations of motion method.

The two quantum levels of the fixed pointlike sources are considered as „localized” bound states of  $\pi^+$  and  $\pi^-$  mesons. They are described by Hubbard operators

$$X^{1,1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad X^{2,2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$X^{1,2} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad X^{2,1} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

The Hamiltonian of the problem is [1]

$$\mathcal{H} = \int_{\vec{k}} \bar{\omega}_k [a_k^+ a_k + b_k^+ b_k] + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{f=1}^N \int_k g_f(k) (2\omega_k)^{-1/2} [(a_k + b_k^+) X_f^{2,1} + (a_k^+ + b_k) X_f^{1,2}] + \Omega \sum_{f=1}^N X_f^{2,2} \quad (3)$$

which is a straight forward generalization of the standard Lee-Wilson model [2]. The momentum dependent coupling constant is

$$g_f(k) = A \Phi(f, k) \quad (4)$$

where  $\Phi(f, k)$  is an arbitrary function satisfying the normalization condition:

$$\frac{1}{N} \sum_{f=1}^N |\Phi(k, f)|^* |\Phi(f, q)| = \delta(k - q) \quad (5)$$

Here  $\mu$  is the chemical potential,  $\varepsilon_1$  and  $\alpha\varepsilon_2$  are the energies of the two quantum levels and.

$$\bar{\omega}_k = (k^2 + \mu_0^2)^{1/2} - \mu \quad (6)$$

$$\Omega = \omega - \mu, \quad \omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \quad (7)$$

In the present paper we are interested in the following Green functions :  $\ll a_k | a_k^+ \gg_E$ ,  $\ll b_k^+ | a_k^+ \gg_E$  and  $\ll X_f^{1,2} | a_k^+ \gg_E$ . Using the standard anticommutation relations for operators  $a_k$ ,  $a_k^+$  and  $X_f^{1,2}$ . We get the following system of equations for the considered Green functions :

$$[E - \bar{\omega}_k] \ll a_k | a_k^+ \gg_E = i/2\pi + \frac{[2\omega_k]^{1/2}}{\sqrt{N}} \sum_{f=1}^N g_f(k) \ll X_f^{1,2} | a_k^+ \gg_E \quad (8)$$

$$[E - \Omega] \ll X_f^{1,2} | a_k^+ \gg_E = \int_{\bar{k}} \frac{1}{\sqrt{N}} g_f(k) \frac{1}{\sqrt{2\omega_k}} \{ \ll a_k | a_k^+ \gg_E + \ll b_k^+ | a_k^+ \gg_E \} \quad (9)$$

$$[E - \bar{\omega}_k] \ll b_k^+ | a_k^+ \gg_E = \frac{[2\omega_k]^{1/2}}{\sqrt{N}} \sum_{f=1}^N g_f(k) \ll X_f^{1,2} | a_k^+ \gg_E. \quad (10)$$

Since we are interested here only in finding the new energy spectrum we solve the above system for and find the solutions

$$\ll a_k | a_k^+ \gg_E = \frac{i/2\pi}{E - \bar{\omega}} \left[ 1 + \frac{A^2}{2[\omega_k(E - \omega_k)(E - \Omega) - A^2]} \right] \quad (11)$$

From (11) we derive our main conclusion which is: the energy spectrum of the model has two additional branches which are solutions of the equation

$$\omega_k(E - \bar{\omega}_k)(E - \Omega) - A^2 = 0. \quad (12)$$

For  $A = 0$  we get the usual energy spectrum  $E = \bar{\omega}_k$ . We conclude that  $A$  plays a role similar to the gap parameter in the B.C.S. theory of superconductivity. A further analysis is needed in order to obtain improved features of the considered model with a special attention paid to the problem of the possible occurrence of a transition phase of second order in such a system.

(Received May 13, 1976)

#### REFERENCES

- 1 K. G. Wilson, Phys. Rev. D2, 1438 (1970)
- 2 T. D. Lee, Phys. Rev. 95, 1929, (1954)

#### AMESTECUL DINAMIC AL STĂRILOR $\pi$ LOCALIZATE ȘI COLECTIVIZATE ÎN MATERIA NUCLEARĂ

(R e z u m a t)

Folosind metoda ecuațiilor de mișcare se studiază spectrul energetic al unui sistem de  $\pi$  - mezoni protoni și neutroni care sînt considerați ca două nivele discrete

## ACTIVAREA Ag, Al, Cu, Mo și Si CU NEUTRONI DE 14 MeV

T. FIAT și L. DĂRĂBAN

Metoda activării cu neutroni rapizi se poate aplica cu succes la determinarea nedestructivă a unor elemente din minereuri, metale și aliaje [1-3]. Pe de altă parte, reacțiile nucleare care se produc cu neutronii rapizi sînt diferite de cele cu neutroni termici, ceea ce prezintă un mare interes științific.

Deoarece timpul de iradiere se alege corespunzător cu perioada de înjumătățire a izotopului radioactiv dorit, și majoritatea nucleelor produse cu neutroni de 14 MeV au viață scurtă, această metodă de analiză prin activare este rapidă și destul de sensibilă.

Instalația folosită la activarea cu neutroni rapizi cuprinde

— un generator de neutroni GN-150-5 — IFA București care folosește, pentru producerea neutronilor de 14 MeV, reacția de fuziune  ${}^3\text{H}(d, n){}^4\text{He}$ , — un monitor de flux care este un cristal scintilator  ${}^{10}\text{B} + \text{ZnS}(\text{Ag})$  cu eficacitate la neutroni termici de 4%, la rapizi de 0,05% și la un fond gama de  $200 \mu$  Rontgen/sec, 3%, avînd în față un strat de parafină cu grosimea de 5 cm pentru încetinirea neutronilor rapizi și fiind plasat la 1 m de ținta cu țitiu, — o poștă pneumatică, construită dintr-un tub orizontal din polietilenă cu diametrul intern de 32 mm, ce are viteza de transfer mai mică de 2 secunde. Sistemul de transfer rapid al probelor de la stația de iradiere la cea de măsurare a fost construit în laboratorul nostru și prezintă caracteristici de funcționare similare cu cele date în literatură [4-7], — un spectrometru gama (compus dintr-un cristal scintilator NaI(Tl) de  $40 \times 40$  mm, analizor multicanal cu 512 canale) cuplat cu un înregistrator.

Pentru activarea Ag s-a iradiat AgS, în cantitate de 2 g și s-au pus în evidență reacțiile din fig. 1.

Picul de 2,13 MeV corespunzător reacției  ${}^{34}\text{S}(n, p){}^{34}\text{P}$  nu apare în spectru.

Al metalic (5 g) a fost bombardat cu neutroni de 14 MeV și s-au produs reacțiile arătate pe spectrul din fig. 2.

Cea mai mare activitate indusă a fost obținută la iradierea a 5 g de Cu metalic. Rezultatele se dau în fig. 3.

Mo metalic (3 g) prezintă o activitate mai scăzută. Rezultatele se dau în fig. 4.

Siliciul sub formă de 5 g  $\text{SiO}_2$  pur, iradiat cu neutroni rapizi, și spectrul gama datorat siliciului se dă în fig. 5.

Toate iradierile s-au făcut cîte 5 minute.

Pe baza acestei metode se poate face o analiză cantitativă a elementelor. Metoda este specifică și sensibilă.

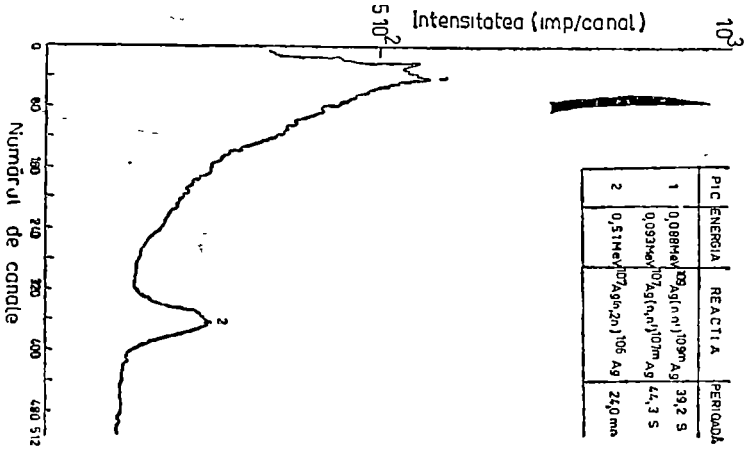


Fig 1

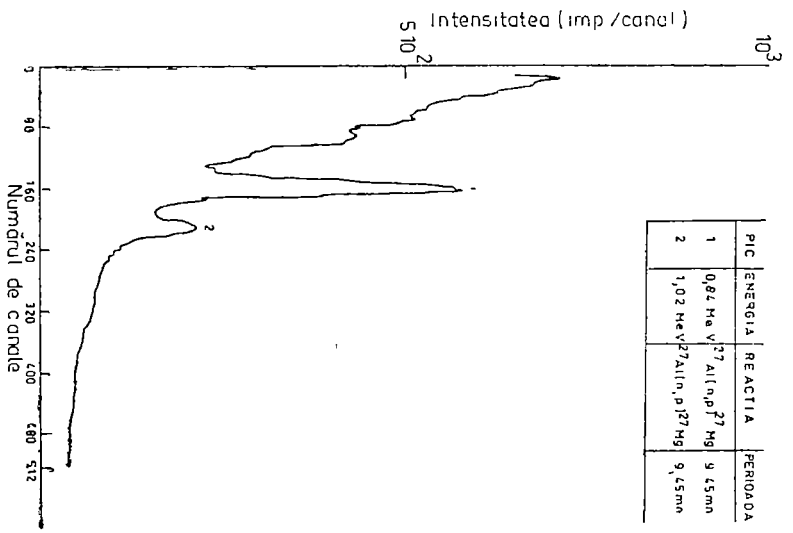


Fig 2

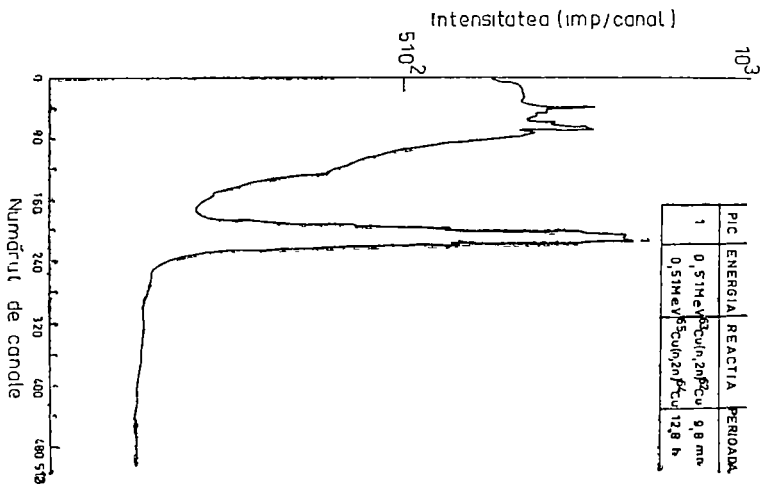


Fig 3

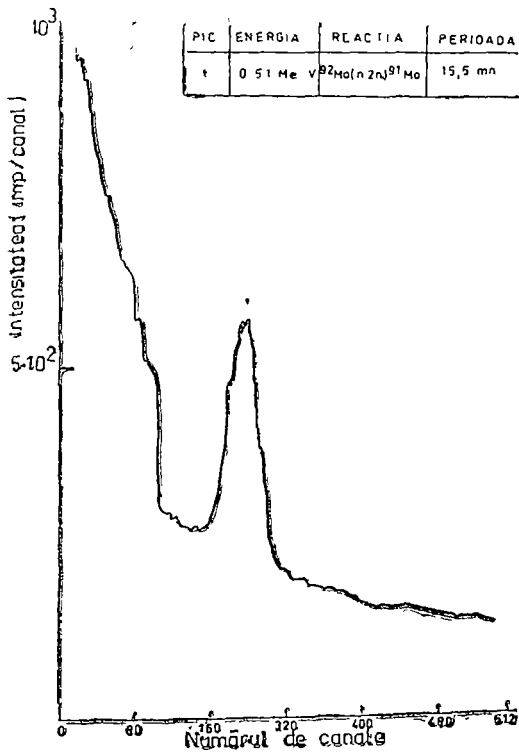
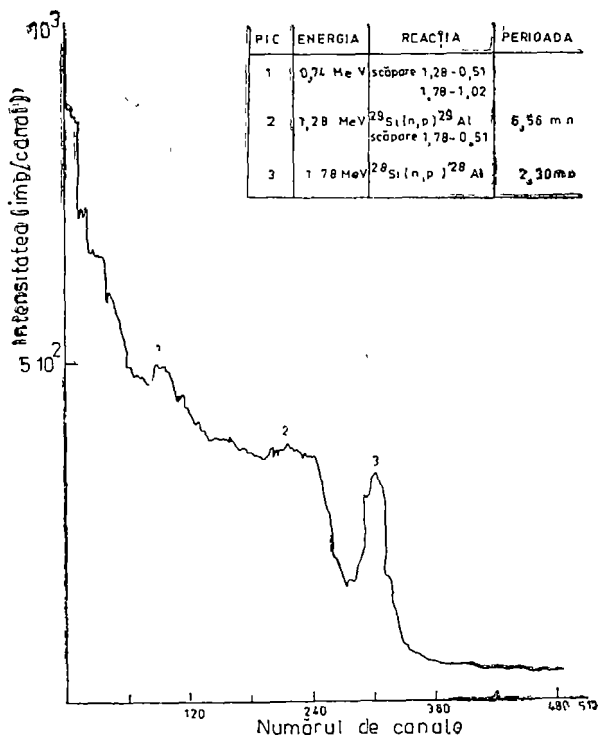


Fig 4



I. FIAT, I. DĂRĂBAN

Fig 5.



## BIBLIOGRAFIE

- 1 *Radioaktivite izotopi i jadernie izlucenija v narodnom hoziaistve*, SSSR, edit. Gostehizd, Moskva, vol. IV, 1961, 157
- 2 D Gibbons, W J Mc Cabe, G. Olive, *Radiochemical Methods of Analysis*, IAEA, Vienna, 1965, 297
- 3 M Leimdorfer, R T Boughner, *Nucl Instr Meth*, 50, 302 (1967)
- 4 Von H Braun, W Schulze, *Kerntechnik*, 9, 7, 289 (1967).
- 5 W W Meinke, *Nucleonics*, 17, 9, 86 (1959)
- 6 A E Gredale, D L Love, *Nucl Instr Meth*, 23, 209 (1963)
- 7 *Irradiation facilities for research reactors*, IAEA, Vienna, 1973, pp. 105 şi 309

## ACTIVATION OF Ag, Al, Cu, Mo AND Si WITH 14 MeV FAST NEUTRONS

## (Summary)

The activity of Ag, Al, Cu, Mo and Si with 14 MeV fast neutrons by gamma spectrometry is pointed out. The possibility of a sensible analysis by neutron activation of these elements is shown.



RECENZII

K W i e s e m a n n, Einführung in die Gaselektronik, Teubner Studienbücher, 1976

Bücher über elektrische Erscheinungen in Gasen sind schon vor einigen Jahrzehnten geschrieben worden. Das vorliegende Buch versucht eine Verbindung zwischen den schon bekannten älteren Begriffen, die manchmal historische Interesse erwecken, und den neueren Begriffen, die in der Plasmaphysik oder der Atomphysik anwendbar sind, festzulegen. Es wurde sorgfältig geschrieben und enthält 282 Seiten.

In den 16 Kapiteln werden die Zusammenhänge zwischen den mikroskopischen und makroskopischen Kenngrößen der Gaselektronik gebracht.

Das Buch entstand aus einer Vorlesung, so sind die ersten vier Kapitel als Vorkursus über den unselbständigen Entladungen anzu-

sehen. In den Kapiteln 5 bis 14 werden die Elementarprozesse, die sie beschreibenden mikroskopischen Größen und daran anschließend die zugehörigen makroskopischen Koeffizienten behandelt. Diese Kapitel beziehen sich auf die elastischen Stöße, sowie auf Diffusion und Drift und weniger ausführlich auf die reaktiven Stöße, wie Anlagerung, Rekombination und Ionisierung. Die letzten zwei Kapitel behandeln die Zündung selbständiger Entladungen im konstanten elektrischen Feld und die Zündung im elektrischen Wechselfeld. Es ist wahr, dass im Buch die Betonung der Darstellung auf dem Experiment liegt, der Autor geht aber nicht in technische Einzelheiten ein. Literaturverzeichnis und Sachwortverzeichnis ergänzen nützlich diese Arbeit.

F KOCH

1976



Întreprinderea Poligrafică Cluj-Napoca 589/1976

În cel de al XXII-lea an (1977) *Studia Universitatis Babeş—Bolyai* apare semestrial în specialitățile :

matematică  
fizică  
chimie  
geologie—geografie  
biologie  
filozofie  
științe economice  
științe juridice  
istorie  
filologie

На XXII году издания (1977) *Studia Universitatis Babeş—Bolyai* выходит два раза в год со специальностями:

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

Dans sa XXII-e année (1977) *Studia Universitatis Babeş—Bolyai* paraît semestriellement dans les spécialités :

mathématiques  
physique  
chimie  
géologie—géographie  
biologie  
philosophie  
sciences économiques  
sciences juridiques  
histoire  
philologie

43 904

Abonamentele se fac prin 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**