

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

PHYSICA

1976

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR ȘEF: Acad. prof. ȘT. PASCU

REDACTORI ȘEFI ADJUNCȚI: Acad. prof. ȘT. PÉTERFI, prof. VL. HANGA,
prof. GH. MARCU

COMITETUL DE REDACȚIE FIZICĂ: Prof. AL. BÓDI, prof. Z. GÁBOS (redactor
responsabil), prof. V. MERCEA, membru corespondent al Academiei, prof. I. POP,
asist. O. COZAR, (secretar de redacție)

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

PHYSICA

Redacția. CLUJ-NAPOCA str. M. Kogălniceanu, 1 ● Telefon 1 34 50

SUMAR — CONTENTS — SOMMAIRE

L. ONIȚIU, Hidratarea în soluții de halogenuri, determinată prin măsurători ultrasonice ● Hydratation dans les solutions des électrolytes, déterminée par voie ultrasonore	3
L. STĂNESCU, GH. CRISTEA, I. ARDELEAN, M. BASSÁNYI, Spectre de transfer de sarcină în sisteme cristaline și vitroase pe bază de V_2O_5 ● Charge Transfer Spectra of V_2O_5 Base Crystalline and Vitreous Systems	6
C. ȘTEȚIU, Asupra unei relații dintre bariera de potențial și viteza de propagare a undelor în lichide ● Relationship between Par Potentials and Sound Velocity in Liquids	11
M. CRISTEA, Waves in an Electron Moving Plasma ● Unde într-o plasmă electronică în mișcare	16
T. ILIESCU, H. ȚINTEA, Electronic Spectra of Fluoro-Toluenes in Cyclohexane at 77°K ● Spectrele electronice ale fluorotoluenilor în ciclohexan la 77°K	24
A. FARKAS, A. CHIFU, Temperature Dependence of Proton Chemical Shifts of Water and Heavy Water ● Dependența de temperatură a deplasării chimice la apă și la apă grea	30
Z. GÁBOS, Asupra tensorilor de polarizare (III) ● Sur les tenseurs de polarisation (III)	35
F. BOȚA, Studiul experimental al oxidării anodice a hidrogenului dizolvat în strat subțire de paladiu ● Experimental Study of the Anodic Oxidation of Hydrogen Dissolved in a Thin Palladium Layer	38
AL. NICULA, M. PETEANU, Paramagnetic Resonance of Fe^{3+} and Mn^{2+} Ions in Borate Glasses ● Rezonanța paramagnetică a ionilor Fe^{3+} și Mn^{2+} în sticle pe bază de bor	42
T. FIAT, I. DĂRĂBAN, Determinarea concentrației de litiu prin metoda transmisiei neutronilor termici ● Lithium Determination by Thermal Neutrons Transmission Method	50
M. CRIȘAN, AL. ANGHIEL, Vertex Function Method in the $4-\epsilon$ Dimensional Phase Transitions for Heisenberg Model ● Metoda funcției de vertex pentru tranzițiile de fază în modelul Heisenberg în $4-\epsilon$ dimensiuni	57
E. CONSTANTIN, Sur les valeurs des effets isotopiques des ions secondaires CX_3^+ formés dans l'interaction de H_2^+ et D_2^+ avec CX_4 ($X = H, D$) ● Cu privire la efectele izotopice ale ionilor secundari CX_2^+ formați în interacțiunea dintre H_2^+ și D_2^+ cu CX_4 ($X = H, D$)	65

V. CRIȘAN, On the Transformation Properties of the Spin-Wave States in B.C.C. Ferromagnetic Alloys in the Heisenberg Model ● Proprietățile de simetrie a undelor de spin în aliaje feromagnetice în model Heisenberg	68
V. ZNAMIROVSKI, O. COZAR, AL. NICULA, E.P.R. of Mn(II) Ion in Water-Ethanol Mixtures ● R.E.P. a ionului Mn(II) în amestecurile apă-etanol	70
Note — Nots — ;Notes	
T. FIAT, L. DĂRĂBAN, Instalație pentru analize de compoziție bazate pe absorbția neutronilor ● Instalation for Composition Analysis Based on Neutrons Absorption	74
I ARDELEAN, Dispozitiv pentru determinarea rezistivității electrice la metale în intervalul de temperaturi 80—700 K ● Device for Electrical Resistivity Determination in metallic Samples, in the 80—700 K Temperature Range	78

HIDRATAREA ÎN SOLUȚII DE HALOGENURI, DETERMINATĂ PRIN MĂSURĂTORI ULTRASONICE

LIA ONIȚIU

Tratarea teoretică de ansamblu a problemelor legate de structura soluțiilor electrolitice este împiedicată, deocamdată, de dificultăți care nu pot fi depășite, informațiile primite prin diferite mijloace de investigare [1—5] fiind interpretate pe baza unor modele mult simplificate și aproximative, sau, căutându-se legături formale, empirice, între diferite mărimi, în lipsa unei fundamentări teoretice a fenomenului fizic.

Teoria lui Debye explică scăderea compresibilității soluțiilor electrolitice față de valoarea din apa pură, prin formarea unor domenii puternic comprimate în jurul fiecărui ion.

Dezvoltarea calculelor conform acestei reprezentări permite determinarea numerelor de hidratare din relația :

$$h = \frac{\rho - \rho_0(\beta/\beta_0) - C}{C} \cdot \frac{M}{M_0} \quad (1)$$

(ρ , ρ_0 , β , β_0 , M , M_0 fiind respectiv densitatea, compresibilitatea adiabatică și masa moleculară (medie) corespunzătoare soluției și solventului pur, iar C — concentrația soluției (exprimată în gr/cm³ soluție).

Din punct de vedere fizic, numărul de hidratare "acustic" (relația (1)) dă indicații cu privire la modificările apărute în structura apei, valorile mai mari indicând o distrugere mai accentuată a rețelei cvasicristaline, pe când valorile mai mici indică o includere a ionilor în cavitățile acestei rețele, fără a se distruge organizarea inițială.

Din măsurători ale vitezei de propagare a ultrasunetului în diferite soluții apoase de cloruri și fluoruri [8—9] s-a calculat compresibilitatea adiabatică a acestor soluții [10—12] și, conform relației (1), numerele de hidratare corespunzătoare, la diferite temperaturi și pentru diferite concentrații. Rezultatele sînt trecute în tabelul 1.

Tabel 1

Electrolit	t_c	$C \frac{\text{mol}}{l}$	h				
			h_0				
			$C \rightarrow 0$	0,2	0,5	1	2
LiCl	15		4,9	3,67	3,60	3,42	3,38
	30		4,8	3,62	3,42	3,32	3,25
	45		4,2	3,55	3,40	3,20	3,17
NaCl	15		5,8	5,32	4,31	4,20	3,61
	30		5,3	5,12	4,24	4,10	3,50
	45		4,9	4,73	3,73	3,60	3,50
KCl	15		6,0	5,30	4,90	4,72	4,15
	30		6,0	5,20	4,90	4,72	3,65
	45		5,3	5,05	4,85	4,72	3,14

Tabel 1 (continuare)

Electrolit	t_{0C}	$C \frac{\text{mol}}{l}$	h_0	h			
			$C \rightarrow 0$	0,2	0,5	1	2
NaF	15			6,42	5,82		
	30			6,15	5,80		
	45			5,70	5,64		
KF	15		8,5	7,96	7,18	6,40	5,84
	30		8,0	7,70	6,40	5,90	5,70
	45		7,5	7,62	6,08	5,80	5,43
MgCl ₂	15		10,2	8,50	7,78	7,25	7,23
	30		9,9	8,20	7,60	7,23	7,15
	45		9,2	8,05	7,48	7,18	7,05
CaCl ₂	15		10,5	8,65	8,38	7,58	7,32
	30		10,3	8,50	8,17	7,46	7,05
	45		10,0	7,94	7,62	7,23	6,46
SrCl ₂	15		10,7	9,85	9,70	9,50	
	30		10,5	9,74	9,68	9,50	
	45		10,4	9,46	9,46	8,62	
BaCl ₂	15		11,6	10,25	10,20	10,12	
	30		11,3	9,68	9,58	9,17	
	45		11,2	9,40	9,23	8,86	

Numărul de hidratare primară a moleculei substanței dizolvate la diluție infinită, h_0 , poate fi calculat din valorile compresibilității molale aparente K , valoarea limită a acestei mărimi (care are aceeași semnificație fizică cu a volumului molal aparent al substanței dizolvate) fiind legată de volumul apei primare de hidratare pe mol de electrolit, V_h , prin relația [13—14].

$$\lim_{C \rightarrow 0} K = -\beta_0 V_h \quad (2)$$

$$h_0 = \frac{V_h}{M_0} \quad (3)$$

valorile obținute pentru h_0 fiind de asemenea trecute în tabel.

Din examinarea acestui tabel se poate constata că:

— la aceeași concentrație hidratarea variază puțin cu temperatura, ceea ce înseamnă că, în domeniul explorat, influența temperaturii se manifestă în special asupra apei libere, modificându-i gradul de autoasociere, în timp ce între particulele încărcate există interacțiuni puternice, care realizează o stabilitate a structurii moleculare a soluțiilor electrolitice;

— cu creșterea concentrației hidratarea scade foarte puțin, în relația (1) se neglijează interacțiunile ion-ion, care pe măsura creșterii concentrației se intensifică, astfel încât rezultatele obținute pentru concentrațiile mai mici sînt mai aproape de realitate;

— hidratarea este mai puternică pentru moleculele conținând ioni de sarcină mai mare, în cazul ionilor de aceeași sarcină hidratarea este mai mare pentru cationii având suprafața „utilă” (raza) mai mare;

— anionul de F^- , relativ mic, este mai eficace în orientarea dipolilor apei decât cel de Cl^- , fapt care se manifestă prin numărul de hidratare mai mare pentru sărurile primului, în condițiile aceluiași cation;

— valorile h_0 , fiind determinate prin extrapolare la diluție infinită, sînt în permanență mai mari decât valorile h determinate prin (1).

În soluțiile apoase influența ionilor se manifestă prin distrugerea auto-asocierii inițiale a apei, datorită complexării cationilor cu oxigenii moleculelor de apă și a anionilor cu hidrogeni, realizîndu-se o nouă structură determinată de natura electrolitului. Moleculele de apă care nu participă la această nouă organizare o păstrează pe cea a apei pure, cu echilibrul modificat în favoarea speciei structurale dense.

(Intrat în redacție la 17 februarie 1975)

BIBLIOGRAFIE

- 1 Audubert, R., *Les ions en solutions*, Paris, 1955
- 2 Beldie, C., *Stud Cercet Chim*, 15 (5), 349 (1967).
- 3 GP, Roșcina, A S, Kaurova, J. D., Koșeleva, Zh Strukt Chim. 9 (1), 3 (1968)
- 4 M, Eigen, L., Mayer, *Structure of Electrolytic Solutions*, New-York, 1959
- 5 H, Buchowski, J Chim Phys, 68, 7, 1138 (1971)
- 6 T, Sasaki, T, Jasunaga, Bull Chem Soc Japan, 28, 269 (1955)
- 7 H, Shuo, J Am. Chem Soc, 80, 70 (1958)
- 8 D, Auslander, L, Onițiu, *Studia Univ Babeș-Bolyai, ser. Physica, f 1*, 81 (1970).
9. D, Auslander, L, Onițiu, *Acta Phys Hung*, 30, 3, 253 (1971)
- 10 D, Auslander, L, Onițiu, *Acustica*, 24, 4, 205 (1971)
- 11 L, Onițiu, D, Auslander, *Acta Chim Hung*, 75, 1, 45 (1972)
- 12 D, Auslander, D, L, Onițiu, *J Chim Phys*, 67, 9, 1557 (1970)
- 13 J. Wada, S, Shimba, M, Oda, *J Ac Soc Am*, 22 (1950)
- 14 M S, Rao, R B, Rao, *Indian J Phys.*, 36, 12, 613 (1962)

HYDRATATION DANS LES SOLUTIONS DES ÉLECTROLYTES, DÉTERMINÉE PAR VOIE ULTRASONORE

(Résumé)

Utilisant la représentation, proposée par la théorie de Debye, des domaines pratiquement incompressibles existants dans les solutions ioniques, le nombre de hydratation „acoustique” a été calculé pour les molécules des sels dissoutes, à des températures et concentrations diverses. Les valeurs de la compressibilité molale apparente ont permis de calculer aussi le nombre de hydratation à dilution infinie

Dans les solutions aqueuses les ions organisent les molécules d'eau format une structure caractéristique, les molécules qui ne participent à cette nouvelle organisation en gardent celle de l'eau pure

SPECTRE DE TRANSFER DE SARCINĂ ÎN SISTEME CRISTALINE
ȘI VITROASE PE BAZĂ DE V_2O_5

L. STĂNESCU, GH. CRISTEA, I. ARDELEAN și M. BASSĂNYI

Introducere. Începînd cu F o c h s [1] spectrele de reflexie difuză au fost adesea folosite pentru determinarea lărgimii zonei interzise E , în cazul substanțelor care nu puteau fi obținute sub formă de monocristal sau strat subțire. Pentru compușii elementelor de tranziție, între 400 și 700 nm, pot să apară o serie de benzi de absorbție care caracterizează tranziția bandă — bandă, tranziția cu transfer de sarcină și spectre de culoare.

În cazul V_2O_5 , spectrul cu transfer de sarcină a fost asimilat cu tranziția bandă de valență — bandă de conducție. Astfel, K e n n y și colab. [2], B o d ó și H e v e s i [3] arată că în domeniu vizibil reprezentarea grafică a coeficientului de absorbție funcție de $h\nu$ este descrisă de relația.

$$k \approx \frac{(h\nu - E_g)^{3/2}}{h\nu}$$

valabilă pentru tranziții directe interzise. Dacă se reprezintă $(k h\nu)^{2/3}$ în funcție de $h\nu$ prin extrapolare la $k = 0$ se obține conform [2, 3] valoarea lui E_g , care reprezintă lărgimea zonei interzise. Deci, relația de mai sus descrie tranziția din banda de valență în banda de conducție. În lumina polarizată se obțin următoarele valori pentru E_g : 2,36 eV pentru $E||a$; 2,34 eV pentru $E||c$ [2] și respectiv 2,32 eV pentru $E||a$ și 2,30 eV pentru $E||c$ [3].

Efectuînd măsurători de reflexie difuză H e v e s i [4] a determinat lărgimea benzii interzise a V_2O_5 ca avînd valoarea $E_g = 2,34$ eV care constituie valoarea abscisei (în unități de energie) punctului unde începe creșterea liniară a reflexiei difuze R . K u t o l i n și colab. [5] au determinat prin măsurători de reflexie, în cazul pulberii presate de V_2O_5 , valoarea $E_g = 2,38 \pm 0,02$ eV.

T a n d o n și G u p t a [6] propun pentru determinarea lui E_g , valoarea abscisei punctului (în unități de energie) unde începe creșterea liniară a funcției de remisie F a lui K u b e l k a-M u n k, dată de relația:

$$F = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

unde R este reflexia difuză exprimată în procente

H e c h t și J o h n s t o n [7] redau spectre de reflexie difuză pentru o serie de sticle borosodice conținînd 1% mol V_2O_5 . S-au examinat benzile de transfer de sarcină și s-a constatat că acestea sînt influențate mult de structura vibrațională. Valorile lui E_g , conform datelor din lucrarea [7], sînt situate între 2,1 eV și 3,1 eV.

În această lucrare am studiat prin metoda reflexiei difuze o serie de sisteme cristaline (soluții solide) și sticle pe bază de V_2O_5 pentru a clarifica natura tranziției E_g .

Partea experimentală. Reflexia difuză a fost măsurată cu ajutorul instalației Spekol cu accesoriu de reflexie difuză, folosindu-se ca etalon sulfatul de bariu.

S-au studiat următoarele substanțe: V_2O_5 rafinat zonal, soluțiile solide de substituție pe bază de V_2O_5 cu 5% mol MoO_3 și 10% mol MoO_3 , bronzul de vanadiu faza α — $Li_{0,1}V_2O_5$ (soluție solidă interstițială) și o sticlă V_2O_5 — B_2O_3 — CaO cu raportul molar între componenți 3 : 4 : 3. Toate probele, cu excepția lui V_2O_5 și a soluției solide cu 5% mol MoO_3 , au fost diluate în sulfat de bariu. Probele au fost mojarate într-un mojar de agat pînă la o granulație de $< 20 \mu$.

Rezultate și discuții. Pentru analiza rezultatelor obținute prin măsurătorile de reflexie difuză, am folosit metoda descrisă de T a n d o n și G u p t a [6]. Astfel, ca o măsură a absorbției probei a fost folosită funcția de remisie $F(R)$

În figurile 1, 2 și 3 redăm $F(R)$ funcție de lungimea de undă λ [nm] pentru probele indicate în fiecare figură.

Se constată că începutul creșterii liniare a lui F este identic ($E_g = 2,36 \pm \pm 0,02$ eV) pentru V_2O_5 (vezi fig. 1) și soluția solidă cu 10% mol MoO_3

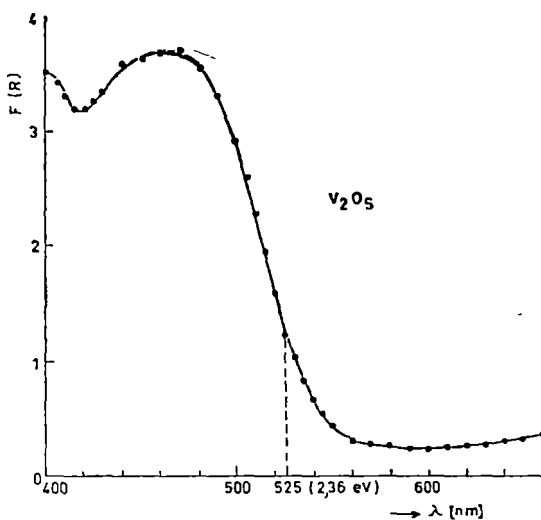


Fig. 1.

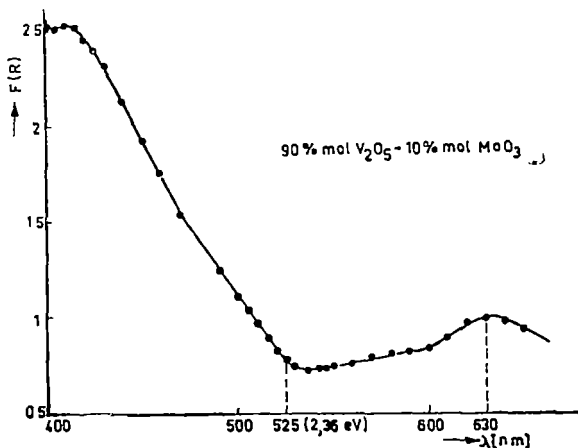


Fig. 2

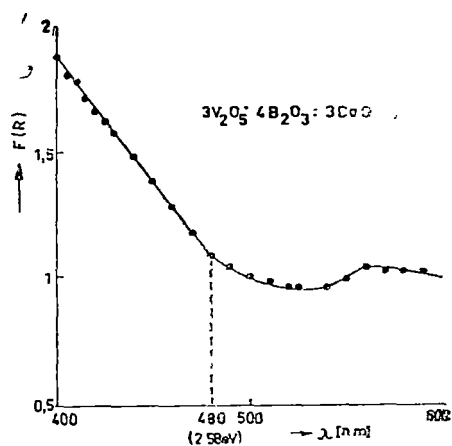


Fig. 3

(vezi fig. 2). Același rezultat s-a obținut pentru soluția solidă cu 5% mol MoO_3 și bronzul $\text{Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$. Pentru sticla $3\text{V}_2\text{O}_5:4\text{B}_2\text{O}_3:3\text{CaO}$ se obține $E_g = 2,58 \pm 0,02$ eV. În figura 2 se constată și o bandă de absorbție cu un maxim în jur de 630 nm care reprezintă spectrul de culoare datorat ionilor V^{4+} induși de Mo^{6+} .

Deci, tranziția „bandă — bandă” care definește zona interzisă conform lucrărilor [2—5] nu este influențată prin alierea V_2O_5 cu formarea de soluții solide de substituție sau interstițiale.

Se știe că în majoritatea oxizilor elementelor de tranziție banda d este foarte îngustă, iar în cazul formării micului polaron prin interacțiunea electron — fonon ea se îngustează și mai mult [8]. Formarea micului polaron este favorizată de dopare [10], care are ca efect apariția unor câmpuri coulombiene neperiodice [8] și a unor stări localizate (localizare Anderson). La formarea stărilor localizate, banda d este distrusă iar stările d care apar sînt delocalizate pe un număr mic de noduri al elementului tranzițional (de exemplu cazul $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [8]).

În cazul unor sticle pe bază de V_2O_5 [9] spectrele REP pot fi interpretate admitînd că electronii 3d sînt localizați la un nod de vanadiu (V^{4+}). La o asemenea localizare banda 3d a vanadiului este distrusă.

În figura 4 redăm spectrul de rezonanță electronică paramagnetică (REP) al sticlei $3\text{V}_2\text{O}_5:4\text{B}_2\text{O}_3:3\text{CaO}$ [11]. Măsurătorile au fost efectuate în banda X la temperatura camerei cu ajutorul unui spectrometru JES 3B.

Acest spectru poate fi explicat pe baza presupunerilor: 1) electronul neîmperecheat cu $S = 1/2$ interacționează cu spinul nuclear $I = 7/2$ al unui singur nucleu de ^{51}V și 2) simetria locală a câmpului cristalin este axială. În aceste împrejurări analiza dată de Sands [12] aplicată ionului V^{4+} prezice apariția unui spectru format din două seturi a 8 linii fiecare, grupate în jurul componentelor $g_{||}$ și g_{\perp} ale factorului de despărțire spectroscopică, lucru evident în spectrul din fig. 4.

Descrierea teoretică a spectrului se poate face pornind de la hamiltonianul de spin [13, 14].

$$\mathcal{H} = g_{||} \beta H_x S_x + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + AS_x I_x + B(S_x I_x + S_y I_y)$$

unde drept axă principală a tensorului g s-a ales direcția z .

Calculul nivelelor energetice ale ionului V^{4+} pe baza acestui hamiltonian, incluzînd pentru structura hiperfină și termenul de ordinul doi (ca urmare a creșterii intervalului dintre componentele de structură hiperfină spre câmp magnetic

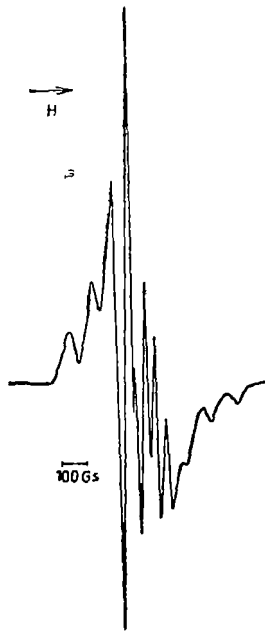


Fig. 4

intens) conduce la expresia [13]:

$$E_{Mm} = g\beta HM + KMm + \frac{B^2}{4g\beta H} \cdot \frac{A^2 + K^2}{K^2} [I(I + 1) - m^2]$$

unde $M = \pm 1/2$ iar $m = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$ și $\pm 7/2$.

Pentru valorile câmpurilor magnetice la care apar tranzițiile de rezonanță $E_{Mm} \leftrightarrow E_{M-1,m}$ din relația de mai sus obține

$$H(m) = H_0 - K'm - \frac{B^2}{4H} \cdot \frac{A^2 + K^2}{K^2} [I(I + 1) - m^2]$$

unde:

$$H_0 = \frac{h\nu}{g\beta}, \quad K' = \frac{K}{g\beta}, \quad B' = \frac{B}{g\beta}$$

$$K = \frac{(A^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + B^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{g}$$

și

$$g = (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)$$

Parametrii hamiltonianului determinați din spectru au următoarele valori:

$$g_{\parallel} = 1,926 \pm 0,003, \quad A = (155 \pm 5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$g_{\perp} = 1,992 \pm 0,003, \quad B = (57 \pm 5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Din aceste date se desprinde concluzia că într-adevăr în stare amorfă electronul neîmperecheat este bine localizat în vecinătatea nucleului propriu, neavînd posibilitatea să interacționeze cu două sau mai multe nuclee de vanadiu

În cazul sticlelor studiate de H e c h t și J o h n s t o n [7] valoarea E_g este situată între cca 2,1 eV și cca 3,1 eV. Proba cu raportul Na/B de 5% și cu 1% mol V_2O_5 are $E_g \approx 2,37$ eV care este practic identic cu valoarea lui E_g pentru V_2O_5 și soluțiile solide studiate. La o concentrație atît de mică de V_2O_5 (1% mol V_2O_5) nu poate exista o suprapunere a funcțiilor de undă d pentru a forma o bandă de conducție. Deci, spectrele optice descrise în acest caz sînt tranziții cu transfer de sarcină de la ligand (oxigenul) la ionul tranzițional (vanadiul) și nicidecum o tranziție bandă — bandă. Astfel, faptul că prin alierea V_2O_5 valoarea lui E_g a rămas neschimbată, cu toate că a avut loc o distrugere a benzii 3d înguste și formarea de stări localizate, ne permite să interpretăm tranziția optică de la $2,36 \pm 0,02$ eV ca o tranziție cu transfer de sarcină (E_{ts}) și nu una de tipul bandă — bandă (E_g), deci în cazurile studiate trebuie să utilizăm notația E_{ts} (exemplu $E_{ts} = 2,36 \pm 0,02$ eV). În stare vitroasă tranziția depinde de diluare și, după cum s-a amintit [7], de structura vibrațională, care trebuie studiată cu ajutorul spectrelor de absorbție în I.R.

BIBLIOGRAFIE

1. P. D. Fochs, Proc. Phys. Soc. *B69*, 76 (1956)
2. N. Kenny, C. R. Kannewurf and D. H. Whitmore, J. Phys. Chem. Solids, *27*, 1237 (1966)
3. Z. Bodó and I. Hevesi, Phys. Stat. Sol. (a) *20*, k45 (1967)
4. I. Hevesi, Acta Phys. et Chem. Szeged, *13*, 39 (1967)
5. S. A. Kutolin, G. S. Botvinkova, O. M. Kotenko, R. I. Samoilova și I. M. Docuciaeva, Izv. Akad. Nauk Neorg. Materiali *10*, 645 (1974).
6. S. P. Tandon and J. P. Gupta, Phys. Stat. Sol., *38*, 363 (1970)
7. J. H. G. Hecht and Th. S. Johnston, J. Chem. Phys., *46*, 23 (1967).
8. J. G. Sperlich and W. D. Lazé, Phys. Stat. Sol., (b) *65*, 625 (1974)
9. G. Sperlich, P. Urban and G. Frank, Z. Physik *263*, 315 (1973)
10. A. E. Fros, Fiz. tverd. tela *9*, 1152 (1967)
11. I. Stănescu, I. Ardelean, M. Peteanu și C. Kovács, Rev. Roum. Phys., *20*, 67 (1975)
12. R. H. Sands, Phys. Rev. *99*, 1222 (1955)
13. A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford, 1970
14. A. Kahn, J. Livaige and R. Collounges, Phys. Stat. Sol. (a), *26*, 175 (1974).

CHARGE TRANSFER SPECTRA OF V_2O_5 BASE CRYSTALLINE AND VITROUS SYSTEMS

(Summary)

It is shown, by diffuse reflectance and EPR measurements, on V_2O_5 base crystalline (substitution and interstitial solid solution) and vitreous systems, that the transition at 2.36 ± 0.02 eV is a charge transfer transition (E_{st}) but not a gap transition (E_g)

ASUPRA UNEI RELAȚII DINTRE BARIERA DE POTENȚIAL ȘI VITEZA DE PROPAGARE A UNDELOR ÎN LICHIDE

C. ȘTÈȚIU

1. Introducere. Potențialul molecular cel mai frecvent întâlnit în explicarea proprietăților moleculare ale lichidelor este potențialul Lennard-Jones (12, 6)

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

unde ε reprezintă bariera de potențial a lichidului, iar σ diametrul de ciocnire.

Potențialul Lennard-Jones descrie bine unele proprietăți ale lichidelor simple (ale căror molecule pot fi considerate sferice) cum ar fi vîscozitatea, conductibilitatea termică, etc. fără însă a fi valabil în cazul lichidelor alcătuite din molecule mai complexe. Pentru a descrie și proprietățile acestor lichide, potențialului (12, 6) i s-au adus unele modificări, legate de „forma” moleculelor.

Modificările la care a fost supus potențialul Lennard-Jones se pot împărți în două categorii. Prima, afectează forma ecuației (1), căreia i se adaugă diferiți termeni (ex. potențialul Kihara, Stockmayer, 6-exp [1], etc). A doua categorie de modificări păstrează forma ecuației (1), schimbîndu-i însă exponentul repulsiv [2].

Lucrarea de față, pornind de la ideea că un potențial de tip Lennard-Jones cu exponent repulsiv variabil ar putea descrie proprietățile unui lichid alcătuit din molecule legate în lanț, își propune găsirea și verificarea unei relații între potențialul de interacțiune intermoleculară și una din constantele de material ce se poate măsura relativ precis.

2. Calculul barierei de potențial în lichide. Relația (1) scrisă în funcție de volum devine

$$\Phi(V) = \frac{A}{V^a} - \frac{B}{V^b} \quad (2)$$

unde în cazul potențialului (12, 6) $a = 4$ și $b = 2$, iar A și B sînt funcții de temperatură, dar la $T = \text{const.}$ depind numai de natura lichidului.

Condiția termodinamică de echilibru a lichidului este

$$\frac{\partial \Phi}{\partial V} = 0 \quad \text{la } V = V_0 \quad (3)$$

unde V_0 reprezintă volumul de echilibru. Relația (3) condiționează apariția unui minim pe curba $\Phi(V)$, caracterizat pentru potențialul (12, 6) prin abscisa

$$r_0 = 2^{1/6} \sigma \quad (4)$$

Din (2) se obține

$$V^3 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial V^2} \right)_T = ab \left[\frac{a+1}{b} \frac{A}{V^a} - \frac{b+1}{a} \frac{B}{V^b} \right] = ab \Phi_0(V) \quad (5)$$

unde la $T = \text{const}$ Φ_0 va depinde numai de volum. Pentru potențialul (12, 6)

$$\Phi_0(V) = \varepsilon \quad (6)$$

deci reprezintă potențialul lichidului ce ocupă, la o temperatură dată, volumul de echilibru

Pentru potențiale cu exponent repulsiv variabil relațiile (4) și (6) nu mai sînt valabile. Tabelul 1 cuprinde valorile rapoartelor r_0/σ și Φ_0/ε în cazul unui potențial de tip Lennard-

Tabel 1

3a	3b	r_0/σ	Φ_0/ε
12	6	1,122	1,000
14	6	1,112	1,211
16	6	1,103	1,388
18	6	1,096	1,540
20	6	1,090	1,671
22	6	1,084	1,787
24	6	1,080	1,890
26	6	1,076	1,982
28	6	1,072	2,065

-Jones cu exponent atractiv constant și cu exponent repulsiv variabil. Se observă că pe măsura creșterii exponentului repulsiv crește și adîncimea groapei de potențial. Prin urmare, un astfel de potențial ar putea, în principiu, descrie proprietățile unei serii omoloage.

De exemplu, se știe că lichidele aparținătoare seriei alcoolilor primari diferă de capul seriei (alcoolul metilic) prin incrementul CH_2 (notat în continuare prin x) Cu creșterea

lui x crește „lungimea” moleculei și prin urmare va crește atît bariera de potențial a lichidului, cît și exponentul repulsiv al relației (2).

Pentru calculul barierei de potențial s-a folosit metoda clasică a potențialelor termodinamice. Folosind drept potențial termodinamic energia internă și pornind de la identitatea

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (7)$$

se obține

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{B_T T}\right) \quad (8)$$

unde B_T reprezintă compresibilitatea izotermă a lichidului.

În general

$$U = \Phi + E$$

unde Φ reprezintă energia potențială, iar E energia cinetică a lichidului. Energia cinetică depinzînd numai de temperatură, din (5) și (8) se obține

$$\frac{ab}{V^2} \Phi_0 = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{B_T T}\right) \quad (9)$$

Integrarea acestei ecuații conduce la relația

$$\frac{1}{B_T} = \frac{ab\Phi_0}{V^2} + Tf(V) \quad (10)$$

unde constanta de integrare $f(V) = R/V^2$ s-a găsit presupunînd că la $T = T_h$ viteza de propagare v a sunetului este dată de legea lui Newton. Cunoscînd că

$$B_T = V\beta_T = V \frac{\gamma}{\rho v^2} \quad (11)$$

ρ fiind densitatea lichidului, din (10) și (11) se obține expresia

$$\Phi_0 = \frac{1}{ab} \left(\frac{M}{\gamma} v^2 - TR \right) \quad (12)$$

ce leagă bariera de potențial de viteza de propagare a sunetului în lichide, unde M reprezintă masa molară a lichidului, $\gamma = \frac{\beta_T}{\beta_S}$, T — temperatura în K , iar R — constanta universală a gazelor.

3. Verificarea experimentală a relației (12) În scopul verificării relației (12) s-au folosit pentru viteză datele experimentale obținute în studiul seriei alcoolilor primari [3]. În vederea evaluării exponentului adiabatic s-au folosit datele asupra lui β_T luate din tabele de constante fizice [4], iar pentru β_S s-au folosit valorile calculate în [3]. Pentru primele zece lichide ale seriei studiate, valorile lui γ sînt prezentate în tabelul 2. În calcule s-a folosit $b = 2$ iar a variabil. Valoarea lui a s-a determinat prin intermediul relației lui Kudrea v ț e v [5]

Tabel 2

x	1	2	3	4	5	7 — 10
γ	1,20	1,24	1,17	1,25	1,27	1,30

$$\sigma = \frac{1}{2ab} \left(\frac{v^2}{\gamma} - \frac{RT}{M} \right) \left(\frac{M \rho^2}{N_A} \right) \quad (13)$$

Tabel 3

ce leagă coeficientul de tensiune superficială σ de viteza de propagare a sunetului. Cunoscînd valorile lui σ din literatură

[4, 6] s-a evaluat din (13) exponentul repulsiv a , cuprins în tabelul 3.

Din fig. 1 se observă că mărimea barierei de potențial scade la creșterea temperaturii lichidului și crește linear cu alungirea moleculei în seria alcoolilor. Schimbarea pantei pentru $x > 3$ indică o structură diferită a primilor doi termeni ai seriei (alcooli metilic și etilic) în comparație cu ceilalți alcooli.

Rezultatul obținut s-a verificat studiind energia de activare ΔG a vîscozității în seria alcoolilor [7]. După cum se vede din fig. 2 și energia de activare depinde linear de x , observîndu-se, ca și în cazul precedent, o schimbare de pantă pentru alcoolii superiori alcoolului propilic.

Schimbarea de pantă se explică prin faptul că alcoolii fiind lichide puternic asociate, moleculele lor se pot asocia polar, sau nepolar. Pentru $x \geq 3$, moleculele se asociază exclusiv în lanț (polar), pe cînd în alcoolii metilic și etilic moleculele se asociază atît polar, cît și nepolar.

(Intrat în redacție la 14 martie 1975)

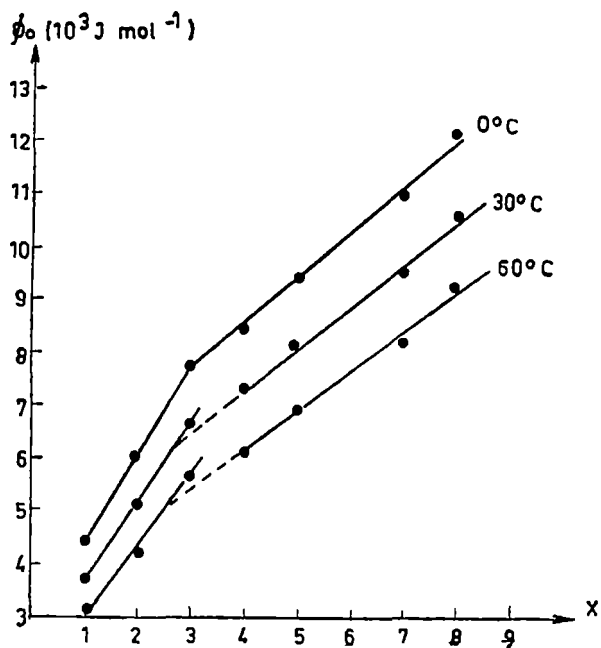


Fig 1. Dependența de x a barierei de potențial în seria alcoolilor primari.

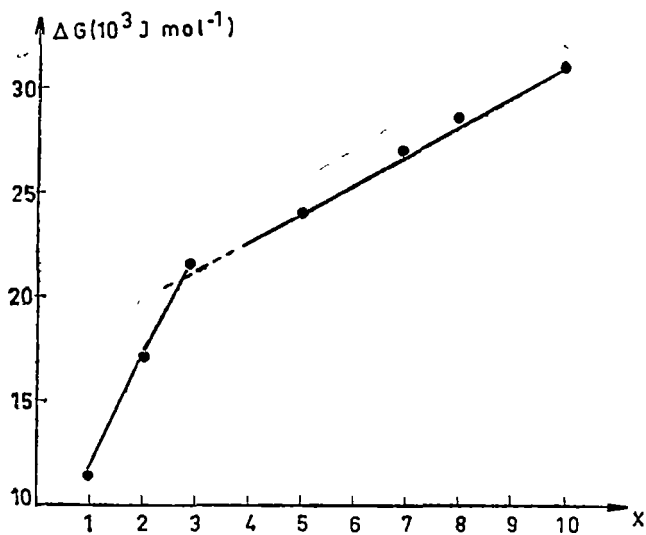


Fig 2 Dependența de x a energiei de activare a viscozității în seria alcoolilor primari

BIBLIOGRAFIE

- 1 E. F., Petriman, Nikulșin, R. K., Boskis, D. A., J. Tehn Fiz, 43, 876 (1973)
- 2 S. D., Hamman, J. A., Lambert, Austr J Chem, 7, 219 (1954) și 8, 21 (1955).
- 3 C., Ștefiu, Studia Univ. Babeș-Bolyai, ser Physica, f 1,83 (1971)
- 4 Landolt-Börnstein, *Mechanisch-Thermische Zustandsgrossen*, II B, 1T, 1971
- 5 B. B., Kudreavțev, Akust. Journ. (URSS), 2,39 (1956) și 2, 167 (1956)
- 6 T. Reis, *Introduction à la chimie physique des surfaces*, Dunod, Paris, 1952
- 7 C., Ștefiu, Teză de doctorat, București, 1975

RELATIONSHIP BETWEEN PAIR POTENTIALS AND SOUND VELOCITY IN LIQUIDS

(S u m m a r y)

The paper presents a relationship between the potential depth and sound velocity in liquids. The relationship was proved on the pure primary alcohols, using a modified Lennard-Jones potential and the results were compared with the values obtained by other methods.

WAVES IN AN ELECTRON MOVING PLASMA

MARIA CRISTEA

1. Introduction. In the past few years, the behaviour of a moving plasma has been investigated both experimentally and theoretically. This interest is justified by the observation of electron stream in natural plasmas [1] (solar wind, movement of electrons in magnetosphere), as well as by the possibility of some applications of a laboratory moving plasma [4] (generation of high-power microwaves, plasma heating, etc.).

The problem of a relativistic moving plasma, without external magnetic field, has been discussed previously by Clemmow and Dougherty [1], who derived the conductivity tensor and the dispersion relations. More recently, Srivastava has studied the propagation of electromagnetic waves normal [5], and respectively parallel to the magnetic field [6], in a plasma drifting with a uniform velocity along the magnetic field, or normal to the magnetic field

In this paper we consider a relativistic collisionless plasma, moving along a magnetostatic field. The plasma is assumed consisting of electrons only, with positive ions serving just as a moving neutralizing background; the perturbation motion of the positive ions is ignored. The direction of the wave perturbation propagation is assumed to make an arbitrary angle with the external magnetostatic field.

2. Basic equations. We suppose that the velocity of plasma \vec{U} is parallel to the magnetic field \vec{B}_0 , and we take their common direction as z-axis, so that we have

$$\vec{B}_0 \equiv (0, 0, B_0) \quad \vec{U} \equiv (0, 0, U) \quad (1)$$

The perturbed velocity and number density of electrons are, respectively

$$\vec{V} = \vec{U} + \vec{v}, \quad \delta\mathcal{N} = N + n \quad (2)$$

where \vec{v} is the perturbation velocity, N the unperturbed number density, and n the excess number density above N . The current density is

$$\vec{j} = -e\delta\mathcal{N}\vec{V} + eN\vec{U} \quad (3)$$

and, when the non-linear terms are dropped, (3) becomes

$$j = -eNv - enU. \quad (4)$$

The second term on the right-hand side of (4) is the contribution from the convection of charge density

In order to find the conductivity tensor, it is necessary to establish the relations between the components of \vec{j} and the perturbation electric field \vec{E} in the form

$$j_i = \sigma_{ik} E_k \tag{5}$$

We can obtain such relations by eliminating n in (4) and expressing \vec{j} as a function of \vec{v} only. After that, we express \vec{v} in terms of \vec{E} by means of the equation of motion. Then, inserting \vec{v} into \vec{j} , the required relations (5) are obtained

The elimination of n in (4) is achieved by means of the charge conservation relation

$$\vec{\nabla} j - e \frac{\partial n}{\partial t} = 0. \tag{6}$$

Assuming space and time dependence of perturbation quantities in the form

$$e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \tag{7}$$

relation (6) leads to

$$n = - \frac{1}{e\omega} \vec{k} j. \tag{8}$$

If α is the angle between \vec{k} and \vec{B}_0 , and we choose the x-axis lying in the plane determined by these vectors, we have

$$\vec{k} \equiv (k \sin \alpha, 0, k \cos \alpha), \tag{9}$$

so that (8) becomes

$$n = - \frac{k}{e\omega} (j_x \sin \alpha + j_z \cos \alpha). \tag{10}$$

The expression of \vec{v} in terms of \vec{E} is determined by the equation of motion of the electrons:

$$\frac{d}{dt} \frac{\vec{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = - \frac{e}{m} [\vec{E} + \vec{v} \times (\vec{B} + \vec{B}_0)] \tag{11}$$

where \vec{B} is the perturbation magnetic induction, and the operator on the left-hand side is

$$\frac{d}{dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}.$$

Using (7) and (9), and dropping non-linear terms in (11), we obtain

$$i(kU \cos \alpha - \omega) \frac{\vec{U}(\vec{U} \cdot \vec{v}/c^2) + \vec{v}(1 - U^2/c^2)}{(1 - U^2/c^2)^{3/2}} = - \frac{e}{m} (\vec{E} + \vec{U} \times \vec{B} + \vec{v} \times \vec{B}_0). \tag{12}$$

3. The conductivity tensor. Substitution for n from (10) into (4) gives the components of the current density

$$\begin{aligned} j_x &= -eNv_x, & j_y &= -eNv_y, \\ j_x &= -eN \frac{\omega v_x + kU \sin \alpha v_x}{\omega - kU \cos \alpha}. \end{aligned} \quad (13)$$

It is assumed that $\omega \neq kU \cos \alpha$, [1].

Further, we express \vec{v} in terms of \vec{E} from equation (12), where \vec{B} is also expressed in terms of \vec{E} through Maxwell's equation

$$\nabla \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (14)$$

that is

$$\begin{aligned} B_x &= - \frac{k}{\omega} \cos \alpha E_y, & B_y &= \frac{k}{\varepsilon} \cos \alpha E_x - \frac{k}{\omega} \sin \alpha E_x, \\ B_z &= \frac{k}{\omega} \sin \alpha E_y. \end{aligned} \quad (15)$$

Substituting these relations into (12), we obtain the components of v

$$v_x = -i \frac{e}{m} \frac{\sqrt{1-\beta^2} \left(1 - \frac{kU}{\omega} \cos \alpha\right)}{\omega^2 \left(1 - \frac{kU}{\omega} \cos \alpha\right)^2 - \Omega^2} [(\omega - kU \cos \alpha)E_x - i\Omega E_y + kU \sin \alpha E_z] \quad (16)$$

$$\begin{aligned} v_y &= \frac{e}{m} \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{\omega^2 \left(1 - \frac{kU}{\omega} \cos \alpha\right)^2 - \Omega^2} \left[\frac{\Omega}{\omega} (\omega - kU \cos \alpha)E_x - \frac{i}{\omega} (\omega - kU \cos \alpha)^2 E_y + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\Omega}{\omega} kU \sin \alpha E_z \right] \end{aligned} \quad (17)$$

$$v_z = -i \frac{e}{m} \frac{(1-\beta^2)^{3/2}}{\omega - kU \cos \alpha} E_z \quad (18)$$

where $\beta = U/c$, and Ω is the relativistic electron gyro frequency

$$\Omega = \frac{eB_0}{m} \sqrt{1-\beta^2}. \quad (19)$$

Substitution of (16) — (18) into (13) allows us to write directly the components of the conductivity tensor :

$$\begin{aligned}
 \sigma_{xx} = \sigma_{yy} &= \frac{i\varepsilon_0\omega\omega_p^2(1 - \mu\beta \cos \alpha)^2}{\omega^2(1 - \mu\beta \cos \alpha)^2 - \Omega^2} \\
 \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} &= \frac{\varepsilon_0\Omega\omega_p^2(1 - \mu\beta \cos \alpha)}{\omega^2(1 - \mu\beta \cos \alpha)^2 - \Omega^2} \\
 \sigma_{xz} = \sigma_{zx} &= \frac{i\varepsilon_0\omega\omega_p^2(1 - \mu\beta \cos \alpha)\mu\beta \sin \alpha}{\omega^2(1 - \mu\beta \cos \alpha)^2 - \Omega^2} \\
 \sigma_{yz} = -\sigma_{zy} &= -\frac{\varepsilon_0\Omega\omega_p^2\mu\beta \sin \alpha}{\omega^2(1 - \mu\beta \cos \alpha)^2 - \Omega^2} \\
 \sigma_{zz} &= i\varepsilon_0\omega\omega_p^2 \left[\frac{1 - \beta^2}{\omega^2(1 - \mu\beta \cos \alpha)^2} + \frac{\mu^2\beta^2 \sin^2 \alpha}{\omega^2(1 - \mu\beta \cos \alpha)^2 - \Omega^2} \right]
 \end{aligned} \tag{20}$$

where ε_0 is the vacuum permittivity, ω_p is the proper plasma frequency of the electron gas

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \sqrt{1 - \beta^2} \tag{21}$$

and $\mu = ck/\omega$ is the refractive index.

4. Dispersion relations. The propagation of electromagnetic waves in a plasma can be studied by solving the dispersion relation [2]

$$\left| (c^2k^2 - \omega^2)\delta_{ij} - c^2k_i k_j - \frac{i\omega}{\varepsilon_0} \sigma_{ij} \right| = 0. \tag{22}$$

In the adopted co-ordinate system, this equation has the explicit form

$$\begin{vmatrix}
 \mu^2 \cos^2 \alpha - 1 - \frac{i\omega}{\varepsilon_0} \sigma_{xx} & -\frac{i\omega}{\varepsilon_0} \sigma_{xy} & -\mu^2 \sin \alpha \cos \alpha - \frac{i\omega}{\varepsilon_0} \sigma_{xz} \\
 -\frac{i\omega}{\varepsilon_0} \sigma_{yx} & \mu^2 - 1 - \frac{i\omega}{\varepsilon_0} \sigma_{yy} & -\frac{i\omega}{\varepsilon_0} \sigma_{yz} \\
 -\mu^2 \sin \alpha \cos \alpha - \frac{i\omega}{\varepsilon_0} \sigma_{zx} & -\frac{i\omega}{\varepsilon_0} \sigma_{xy} & \mu^2 \sin^2 \alpha - 1 - \frac{i\omega}{\varepsilon_0} \sigma_{zz}
 \end{vmatrix} = 0 \tag{23}$$

It is a rather complicated equation. It simplifies in some particular cases, that we will analyse briefly.

Case a). Stationary electron gas. ($U = 0$). The conductivity tensor reduces to

$$\begin{aligned}
 \sigma_{xx} = \sigma_{yy} &= \frac{i\varepsilon_0\omega\omega_p^2}{\omega^2 - \Omega^2}, \quad \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \frac{\varepsilon_0\Omega\omega_p^2}{\omega^2 - \Omega^2}, \\
 \sigma_{xz} = \frac{i\varepsilon_0}{\omega} \omega_p^2, \quad \sigma_{zx} = \sigma_{xx} = \sigma_{yx} = \sigma_{xy} &= 0
 \end{aligned} \tag{24}$$

and the dispersion relation takes the form

$$\begin{vmatrix} \mu^2 \cos^2 \alpha - 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \Omega^2} & -\frac{i\omega \Omega \omega_p^2}{\omega^2(\omega^2 - \Omega^2)} & -\mu^2 \sin \alpha \cos \alpha \\ \frac{i\omega \Omega \omega_p^2}{\omega^2(\omega^2 - \Omega^2)} & \mu^2 - 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \Omega^2} & 0 \\ -\mu^2 \sin \alpha \cos \alpha & 0 & \mu^2 \sin^2 \alpha - 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \end{vmatrix} = 0 \quad (25)$$

Equation (25) is a quadratic in μ^2 , its roots describe the ordinary and the extraordinary waves, respectively [3].

If $\alpha = 0$ (parallel propagation), (25) splits into two equations, one of which pertains to purely longitudinal (plasma) waves, with $E_z \neq 0$ and

$$\omega^2 = \omega_p^2, \quad (26)$$

and the other one, to purely transverse waves with refractive indices

$$\mu^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \Omega^2} \left[1 \pm \frac{\Omega^2 \omega_p^2}{\omega^2(\omega^2 - \Omega^2)} \right] \quad (27)$$

It can be seen that it is possible to appear resonances if $\omega = \pm \Omega$ when μ has an infinite value. On the other hand, μ may be imaginary for some values of ω , ω_p and Ω . In this case, the waves propagate with attenuation

Case b). No external magnetic field ($\Omega = 0$). The components of the conductivity tensor are:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} &= \frac{i\varepsilon_0 \omega_p^2}{\omega}; & \sigma_{xz} = \sigma_{zx} &= \frac{\mu\beta \sin \alpha}{1 - \mu\beta \cos \alpha} \sigma_{xx} \\ \sigma_{zz} &= \frac{1 - \beta^2(1 - \mu^2 \sin^2 \alpha)}{(1 - \mu\beta \cos \alpha)^2} \sigma_{xx}; & \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} &= 0 \end{aligned} \quad (28)$$

The dispersion relation takes the form

$$\begin{vmatrix} \mu^2 \cos^2 \alpha - 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2} & 0 & -\mu^2 \sin \alpha \cos \alpha + \frac{\mu\beta \sin \alpha}{1 - \mu\beta \cos \alpha} \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ 0 & \mu^2 - 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2} & 0 \\ -\mu^2 \sin \alpha \cos \alpha + \frac{\mu\beta \sin \alpha}{1 - \mu\beta \cos \alpha} \frac{\omega_p^2}{\omega^2} & 0 & \mu^2 \sin^2 \alpha - 1 + \frac{1 - \beta^2(1 - \mu^2 \sin^2 \alpha)}{(1 - \mu\beta \cos \alpha)^2} \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \end{vmatrix} = 0 \quad (29)$$

This relation is equivalent to the following two equations.

$$\mu^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (30)$$

and

$$\left(\mu^2 - 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \left[1 - \frac{1 - \beta^2}{(1 - \mu\beta \cos \alpha)^2} \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right] = 0 \quad (31)$$

Equation (31) is obtained after somewhat algebra

Thus, there are two waves with the refractive indices given by (30) and two others with

$$\mu\beta \cos \alpha = 1 \pm \frac{\omega_p}{\omega} \sqrt{1 - \beta^2} \quad (32)$$

When $\alpha = 0$, (30) corresponds to purely transverse waves, the only non-zero components of the electromagnetic and velocity vectors being E_y , B_x , v_y , j_y . In this case, (32) pertains to purely longitudinal waves, with E_x , v_x , j_x the only non-zero components

In the absence of the external magnetic field, there are neither resonances, nor attenuation of the waves.

Case c). Normal propagation. ($\vec{k} \perp \vec{B}_0$) For $\alpha = \pi/2$, the components of the conductivity tensor simplify to

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} &= \frac{i\varepsilon_0\omega\omega_p^2}{\omega^2 - \Omega^2}, \quad \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \frac{\varepsilon_0\Omega\omega_p^2}{\omega^2 - \Omega^2}, \\ \sigma_{zz} = \sigma_{xx} &= \frac{i\varepsilon_0\omega\omega_p^2\mu\beta}{\omega^2 - \Omega^2}, \quad \sigma_{yz} = -\sigma_{zy} = -\frac{\varepsilon_0\Omega\omega_p^2\mu\beta}{\omega^2 - \Omega^2}, \\ \sigma_{zz} &= i\varepsilon_0\omega\omega_p^2 \left[\frac{1 - \beta^2}{\omega^2} - \frac{\mu^2\beta^2}{\omega^2 - \Omega^2} \right]. \end{aligned} \quad (33)$$

The dispersion relation is

$$\begin{vmatrix} -1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \Omega^2} & -\frac{i}{\omega} \frac{\Omega\omega_p^2}{\omega^2 - \Omega^2} & \frac{\omega_p^2\mu\beta}{\omega^2 - \Omega^2} \\ \frac{i}{\omega} \frac{\Omega\omega_p^2}{\omega^2 - \Omega^2} & \mu^2 - 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \Omega^2} & \frac{i}{\omega} \frac{\Omega\omega_p^2\mu\beta}{\omega^2 - \Omega^2} \\ \frac{\omega_p^2\mu\beta}{\omega^2 - \Omega^2} & -\frac{i}{\omega} \frac{\Omega\omega_p^2\mu\beta}{\omega^2 - \Omega^2} & \mu^2 - 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \left(1 - \beta^2 - \frac{\omega^2\mu^2\beta^2}{\omega^2 - \Omega^2} \right) \end{vmatrix} = 0 \quad (34)$$

This is a quadratic equation in μ^2 , its solutions being

$$\mu^2 = \frac{(\omega^2 - \Omega^2 - \omega_p^2)[\omega^2 - \omega_p^2(1 - \beta^2)] - \Omega^2\omega_p^2(1 - \beta^2)}{\omega^2[\omega^2 - \Omega^2 - \omega_p^2(1 - \beta^2)]} \pm \frac{\Omega\omega_p^2\sqrt{\Omega^2(1 - \beta^2)^2 + 4\beta^2[\omega^2 - \omega_p^2(1 - \beta^2)]}}{2\omega^2[\omega^2 - \Omega^2 - \omega_p^2(1 - \beta^2)]}. \quad (35)$$

An inspection of (35) shows that resonances are possible for

$$\omega^2 = \Omega^2 + \omega_p^2(1 - \beta^2) \quad (36)$$

In the absence of the external magnetic field, (35) reduces to

$$\mu^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

and no resonances will appear

Further details of the normal propagation of electromagnetic waves can be found in Srivastava's paper [5].

Case d). Parallel propagation ($\vec{k} \parallel \vec{B}_0$) Since in this case $\sin \alpha = 0$, $\cos \alpha = 1$, the components of the conductivity tensor become

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} &= \frac{i\varepsilon_0\omega\omega_p^2(1 - \mu\beta)^2}{\omega^2(1 - \mu\beta)^2 - \Omega^2}, \quad \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \frac{\varepsilon_0\Omega\omega_p^2(1 - \mu\beta)}{\omega^2(1 - \mu\beta)^2 - \Omega^2} \\ \sigma_{zz} &= i\varepsilon_0\omega\omega_p^2 \frac{1 - \beta^2}{\omega^2(1 - \mu\beta)^2}, \quad \sigma_{xz} = \sigma_{zx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} = 0 \end{aligned} \quad (37)$$

and the dispersion relation takes the form

$$\begin{vmatrix} \mu^2 - 1 + \frac{\omega_p^2(1 - \mu\beta)^2}{\omega^2(1 - \mu\beta)^2 - \Omega^2} & -\frac{i\Omega}{\omega} \frac{\omega_p^2(1 - \mu\beta)}{\omega^2(1 - \mu\beta)^2 - \Omega^2} & 0 \\ \frac{i\Omega}{\omega} \frac{\omega_p^2(1 - \mu\beta)}{\omega^2(1 - \mu\beta)^2 - \Omega^2} & \mu^2 - 1 + \frac{\omega_p^2(1 - \mu\beta)^2}{\omega^2(1 - \mu\beta)^2 - \Omega^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 - \frac{\omega_p^2(1 - \beta^2)}{\omega^2(1 - \mu\beta)^2} \end{vmatrix} = 0$$

This relation splits into two equations.

$$\omega^2(1 - \mu\beta)^2 = \omega_p^2(1 - \beta^2) \quad (38)$$

and

$$\left[\mu^2 - 1 + \frac{\omega_p^2(1 - \mu\beta)^2}{\omega^2(1 - \mu\beta)^2 - \Omega^2} \right]^2 = \left\{ \frac{\Omega\omega_p^2(1 - \mu\beta)}{\omega[\omega^2(1 - \mu\beta)^2 - \Omega^2]} \right\}^2 \quad (39)$$

From equation (38) it follows

$$\mu\beta = 1 \pm \frac{\omega_p}{\omega} \sqrt{1 - \beta^2}. \quad (40)$$

We notice that (40) is just the relation (32), written for $\alpha = 0$. Hence it describes purely longitudinal waves, which are not affected by the external magnetic field.

Equation (39) leads to

$$\mu^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{1 - \mu\beta}{1 - \mu\beta \pm \frac{\Omega}{\omega}}. \quad (41)$$

When there is not an external magnetic field, (41) pertains to transverse waves, with refractive indices given by (30).

(Received March 15, 1975)

REFERENCES

- 1 Clemmow, P C, Dougherty, J P *Electrodynamics of particles and plasmas*, Addison-Wesley, 1969
- 2 Pytte A *Phys Rev* 179, 138 (1969)
- 3 Silin, V P, Rukhadze, A A *Electromagnetic properties of plasma and plasma-like media*, (In Russian), Atomizdat, Moscow, 1961.
- 4 Sprangle, P, *J Plasma Phys* 11, 299 (1974).
- 5 Srivastava, D N., *J Plasma Phys* 11, 389 (1974)
- 6 Srivastava, D. N., *J Plasma Phys* 12, 271 (1974).

UNDE ÎNTR-O PLASMĂ ELECTRONICĂ ÎN MIȘCARE

(Rezumat)

Se studiază o plasmă relativistă, constituită din electroni în mișcare. Se presupune că în starea neperturbată densitățile de sarcină și curenți ale fluxului de electroni sînt neutralizate de cele ale fluxului de ioni pozitivi, însă ioni pozitivi nu participă la propagarea undelor. Viteza curentului de electroni este paralelă cu cîmpul magnetic exterior. Direcția de propagare a unei unde formează un unghi arbitrar cu cîmpul magnetic. Se determină tensorul conductivității electrice și ecuația de dispersie. În încheiere sînt examinate cîteva cazuri particulare.

ELECTRONIC SPECTRA OF FLUORO-TOLUENES IN CYCLOHEXANE AT 77°K

T. ILIESCU and H. ȚINTEA

Introduction. The electronic spectra (absorption and luminescence) of aromatic molecules in frozen solutions of adequate normal paraffins (linear or cyclics) are generally composed of fine bands (quasilines) grouped in multiplets. This is the Spolski effect [1]

Rebane and Hijniacov [2] have developed the theory of the Spolski effect supposing that the aromatic molecules included in the crystalline matrix may be considered as impurity centres.

We report in this paper the results which we have obtained studying the fluorescence and absorption spectra of fluorotoluenes in cyclohexane solutions at 77°K.

Raman and I.R. spectra of these molecules were studied by Ferguson [3], Lebas [4] and Green [5]. Fluorescence spectra of the vapours were obtained by Saryanarayana and coworkers [6] and the U.V. absorption spectra of vapours by Țintea [7], Cave and Thomson [8], Ken [9] and Joshi [10].

Experimental. The substances were prepared by us from the respective para-toluidines. The purity of the substances was controlled by chromatography, I.R. spectra and UV absorption of vapours.

Merk para-cyclohexane, after conventional purification was used as solvent. The spectra were recorded with a f 3,5 Hilger spectrograph having a 25Å/mm dispersion in the work domain.

We have utilised a 0,5 mm thick cell, a Dewar of quartz with three windows at 90° and a 1000 W Hg lamp for the excitation of the fluorescence (2538 Å). The sample was frozen slowly in order to obtain only the monoclinic phase of cyclohexane [11].

If the freezing is done rapidly, we get simultaneously by the two crystallographic phases of cyclohexane i.e. cubic and monoclinic.

Each band of the spectra presents two components separated by app. 80 cm⁻¹, the same as in the case of benzene [11].

Solutions in *n*-hexane, *n*-heptane and *n*-octane were also tried but fewer and larger bands than in cyclohexane were observed.

The bands were the finest when the concentrations of the cyclohexane solutions varied from M⁻³ to 5M⁻² (substitutional dispersion in the matrix). At greater concentrations molecular aggregates are formed and the spectra become more diffuse.

The finest bands are observed for the ortho and the meta derivatives (~15 cm⁻¹), the largest for para (~25 cm⁻¹).

This observation is in accordance with table 1, the smallest displacement Δν_{0,0} of the 0,0 band is for the ortho and meta derivatives

Table 1

Molecule ¹	ν _{0,0} cm ⁻¹ in vapours	ν _{0,0} cm ⁻¹ solution at 77°K	Δν _{0,0} cm ⁻¹ displacement
para	36 866	36 437	429
meta	37 417	37 112	305
ortho	37 566	37 352	214

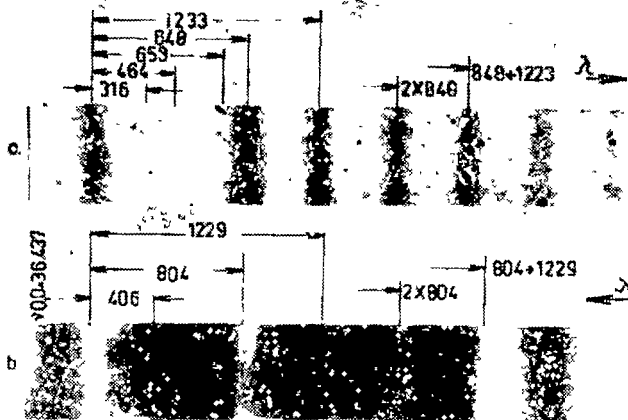


Fig 1 Electronic spectra of para-fluoro-toluene at 77°K
a) fluorescence, b) absorption

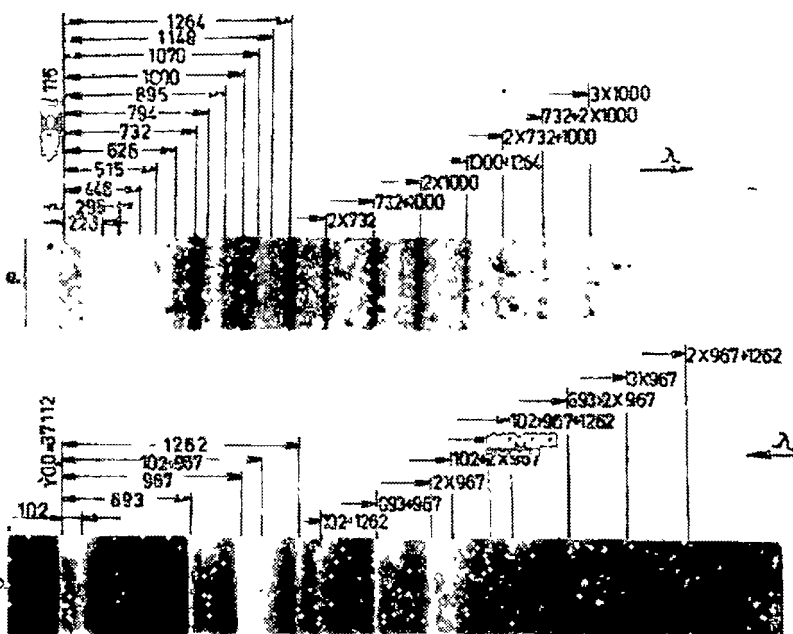


Fig. 2. Electronic spectra of meta-fluoro-toluene at 77°K
a) fluorescence, b) absorption

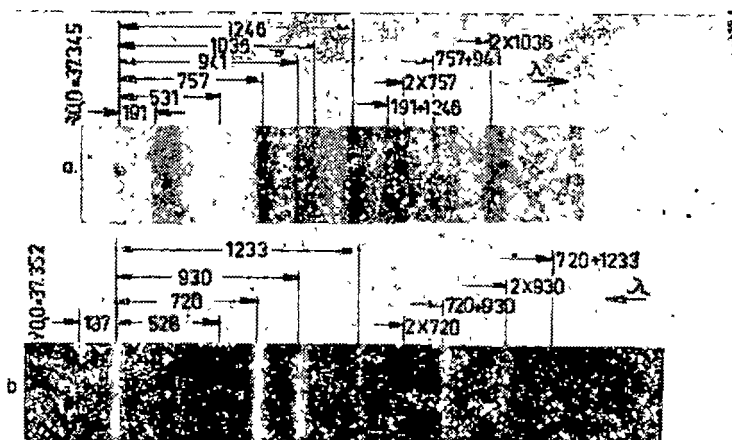


Fig 3 Electronic spectra of ortho-fluoro-toluene at 77°K a) fluorescence, b) absorption

In fact, $\Delta\nu_{0,0}$ may be considered as a measure for the interaction between the electronic cloud of the molecule with the cyclohexane matrix [12]

Results and discussion. Figures 1,2 and 3 show the absorption and fluorescence spectra of the fluorotoluenes in cyclohexane at 77°K. All derivatives present spectra of quasilinies. The position of the 0,0 band in fluorescence is corresponding with the 0,0 band in absorption (or reflexion), a characteristic of Spolski systems [1].

Para-fluorotoluene. We have measured 21 fluorescence bands between 32662 cm^{-1} and 36428 cm^{-1} and 20 absorption bands between 36437 and 40072 cm^{-1} .

In absorption the bands are broader than the corresponding fluorescence bands in the same conditions. The analysis of the spectra was made with the frequencies indicated in table 2. Comparison is made with Raman, I.R., U.V. absorption and fluorescence of vapours.

Table 2

Nr	$\omega'' \text{ cm}^{-1}$ the authors	$\omega'' \text{ cm}^{-1}$ liquid [5]		$\omega'' \text{ cm}^{-1}$ vapours fluorescence [6]	$\omega' \text{ cm}^{-1}$ the authors	$\omega' \text{ cm}^{-1}$ vapours absorption [7,8]	Mode [13]
		I.R.	Raman				
1	316 w	313	312	—	—	—	15
2	334 v w	342	344	—	—	—	9b
3	464 m.	455	455	360	406 w	398	6a
4	491 vvw	502	502	—	—	—	16b
5	658 v w	638	642	—	593 v w	584	6b
				670			
6	848 v s	842	843	850	804 v s	799	1
7	946 v.w	956	—	—	869 w	843	17a
8	—	—	1157	—	1010 v w	1014	9a
9	1233 s	1224	1221	1255	1229 s	1229	7a
10	1297 w	1300	—	1300	—	—	3
11	1616 v w	1603	1607	—	—	—	8a

We observe a satisfactory concordance with the Raman and I.R. spectra, but some difference with the data of [6] regarding the vapours fluorescence spectrum is remarked. In absorption a good agreement with the vapours absorption is present.

Meta-fluorotoluene. We have measured 34 fluorescence bands between 33129 and 37223 cm^{-1} and 38 absorption bands between 37112 and 40998 cm^{-1} .

The frequencies are indicated in table 3.

Table 3

Nr	$\omega'' \text{ cm}^{-1}$ the authors	$\omega'' \text{ cm}^{-1}$ liquid [5]		$\omega'' \text{ cm}^{-1}$ vapours fluorescence [6]	$\omega' \text{ cm}^{-1}$ the authors	$\omega' \text{ cm}^{-1}$ vapours absorption [7,8]	Mode [13]
		I R	Raman				
1	226 v w	212	212	200	102 s	—	17b
2	295 v w	296	296	—	261 w	260	9a
3	446 v w	442	450	—	424 w	436	6b
4	515 m	513	514	—	465 w 552 v w	466	6a
5	626 m	—	—	—	—	—	4
6	732 v s	728	728	— 750	602 v w. 693 v s	687	1
7	794 v w	778	775	—	—	—	7b
8	895 w	886	—	—	—	—	10a
9	1000 v s	1003	1003	— 1055	967 v s	965	12
10	1070 v.w	1079	1078	—	—	—	18a
11	1148 v w	1160	1160	— 1220	—	—	9b?
12	1264 s	1266	1264	—	1262 s	1261	13
13	1466 s	1465	1460	—	—	—	19b

We observe a good coincidence with the I.R., Raman and vapours absorption spectra but a frequency $\omega'' = 626 \text{ cm}^{-1}$ does not appear in I.R. and Raman and $\omega' = 102 \text{ cm}^{-1}$ has not correspondent in the vapours spectrum.

Ortho-fluorotoluene It has been measured 27 fluorescence bands between 34874 and 37345 cm^{-1} and 30 absorption bands between 37165 and 40222 cm^{-1} .

The results are resumed in table 4 No comparison with the vapours fluorescence spectrum was possible because only a continuous band was observed [6]. In absorption a good agreement may be observed but the apparition, at 77°K of a band situated 187 cm^{-1} towards red from the 0,0 band is unusual.

Table 4

Nr	ω'' cm^{-1} the authors	ω'' cm^{-1} liquid [5]		ω' cm^{-1} the authors	ω' cm^{-1} vapours absorption [7,8]	Mode [13]
		I R	Raman			
1	191 w	186	186	164 w	—	17a ²
2	237 v w	—	—	—	—	17b
3	374 v w	—	—	327 v w	344	18a
4	437 v w	441	443	408 v w	402	6b
5	531 w	536	535	482 v w	—	16a
6	581 v w	576	577	528 m	—	6a
7	757 v s	754	747	720 v s	706	1
8	941 s	935	935	—	—	10a
9	997 v w	—	—	—	—	5
10	1036 m	1037	1039	930 s	925	18b
11	1246 s	1233	1233	1233 s	1233	7a

Generally, on the same plate with the reflexion spectra, the fluorescence bands are registered. The mirror symmetry law is respected concerning the distribution of the intensity of bands, especially by para-fluorotoluene.

It is known, after the theory of the impurity centre [2] that the Stoke loss P_{ω} , concerning a certain (local) vibration is given by

Table 5

Para		Meta		Ortho	
ω'	$P_{\omega'}$	ω'	$P_{\omega'}$	ω'	$P_{\omega'}$
804	1,61	102	0,98	528	0,25
1229	1,05	693	0,61	720	1,04
		967	0,94	930	0,85
		1263	0,40		

$$\frac{(P_{\omega'})^n}{n!} = \frac{I_{(n\omega')} I_{0,0}}{I_{0,0}^n}$$

where $I_{0,0}$ is the intensity of the 0,0 band and $I_{(n\omega')}$ the intensity of the n order harmonic band

We have calculated the Stoke losses with the data from the absorption spectra. Fluorescence spectra were avoided because of the autoabsorption of the 0,0 band

The calculated Stoke losses are near and below the unity, a characteristic of the Spolski systems. The greater values for the *para* derivative is an indication that the local vibrations are more modified by the electronic transition than by the other derivatives

As a result, we have a greater difference between the values of the vibration frequencies in the fundamental and those in the excited electronic state. Also a more diffuse character of the spectrum is present

(Received March 17, 1975)

REFERENCES

- 1 E V Spolski, *Uspeh Fiz Nauk*, **68**, 51 (1959); **71**, 215 (1960), **77**, 321 (1962), **80**, 255 (1963)
- 2 K. K. Rebane, V V Hijniacov, *Optik i Spekr*, **74** 362, 491 (1963)
- 3 E E Ferguson P L Hudson, *J Chem Phys*, **27**, 1736 (1953)
- 4 J M Lebas, C Gargou-Lagrange, M. L. Josien, *Spectrochim Acta*, **12**, 305 (1958), **13**, 255 (1959)
- 5 J H S Green, *Spectrochim Acta*, **26 A**, 1503, 1523, 1913 (1970)
- 6 V Saryanarayana, I Achyuto, Rao V Ramakrishna, *Trans Faraday Soc*, **53**, 1570 (1957)
- 7 H Țintea *Bull Sect Sc Acad Roum*, **XXI** 219 (1939), **XXII** 16 (1939), **XXIV** 461 (1942), (refreshed analysis)
- 8 W T Cave, H W Thomson, *Diss, Faraday Soc*, **9**, 35 (1950)
- 9 S K Ken, *Indian J Phys*, **34** (43), 237 (1960)
- 10 G Joshi, *Indian Pure Appl Phys*, **4** (1), 40 (1966)
- 11 J Spangler, K Nelson, *J Chem Phys*, **48**, 698 (1968)
- 12 S Leach, *J Phys Colloque C₃ suppl* au nr. 5-6, **28**, 134 (1967)
- 13 G Varsany, S Szoke, *Vibrational spectra of benzene derivatives*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1969

SPECTRELE ELECTRONICE ALE FLUORO-TOLUENILOR ÎN CICLOHEXAN LA 77°K
(Rezumat)

Se prezintă spectrul de absorbție și floorescență al fluortoluenilor în matrice de ciclohexan la 77°K

Se face analiza spectrelor, datele obținute fiind comparate cu spectrele Raman, I.R. și spectrele de absorbție ale vaporilor

Valorile în jurul unității obținute pentru pierderile Stokes arată că avem de a face cu sisteme Spolski

TEMPERATURE DEPENDENCE OF PROTON CHEMICAL SHIFTS
OF WATER AND HEAVY WATER*

ANA FARKAS and ALEXANDRA CHIFU

The chemical shift, δ , of the proton magnetic resonance signal given by water is an important parameter in the structural investigation of aqueous electrolyte solutions. Its concentration dependence offers an exact criterion of the structure forming or structure breaking character of ions, while its temperature dependence is much discussed and cannot be undoubtedly correlated with intermolecular processes and macroscopic properties.

Because of the rapid proton exchange occurring between free water and molecules in the hydration shells of ions, the PMR spectrum at ambient temperature presents a single line, the position of which is mainly determined by the relative concentrations of the two water species. The fact is useful [1] in finding hydration numbers of ions, if one considers that free water in a solution has the same behaviour as pure water. Further, the shift temperature dependence, as a whole, is firstly determined by the temperature gradient of the pure water shift, this latter magnitude $\frac{d\delta}{dT}$

itself is much argued in the literature [1–3]. Malinowski et al [1] find a linear variation of 0.00956 ppm/°C for the 5–95°C temperature interval, with gaseous ethane as external standard; Hindman [2] reports on a deviation from the straight line in the same temperature range, making use of gaseous methane standard. Such deviations are also found by A k i t t [3] who, working with Me_4NCl as an internal standard, reports the following values for the free water shift as a function of temperature: 0.0103 ppm/°C between 10 and 55°C; and 0.00855 beyond 55°C, the average value of 0.00968 ppm/°C being closed to that obtained by Malinowski.

The use of internal or external standardisation is still under discussion, especially where disadvantages are concerned. Diamagnetic susceptibility corrections, necessary in the case of external standardisation, cause inaccurate results, while internal standards can produce intermolecular processes.

In the present work we intend to examine the temperature dependence of the chemical shifts of water and heavy water, using 0.1 molar tetramethylammonium iodide as internal standard**. Hexamethyl disiloxane, HMD, was used as external standard.

Experimental. The 0.1 Mole/l Me_4NI solutions in water, respectively in heavy water, were prepared with the p.a. salt. Normal water of an electrical conductivity of 1–2 mho/cm, obtained by repeated distillation, was used. Soviet-Union made heavy water, after an adequate purification, was subjected to isotopic analysis [4], which indicated a 99.7 molar percent of D_2O .

* This work was presented at the Scientific Session of the University Babeș-Bolyai (June 1974)

** The chloride and nitrate salts of the same cation are highly hygroscopic, what makes their handling difficult and complicates work with heavy water.

Spectra were recorded with a Tesla-Brno type BS 487B NMR spectrometer, at 80 MHz. In the case of internal standardisation, the spectrometer was locked to the water signal and the chemical shift measured against the position of the Me_4N^+ triplet centre, with a ± 0.1 Hz accuracy. Temperature readings were affected by an 0.5°C error. 5 to 15 spectra were recorded for one and the same temperature value.

Results and discussion. Internal standardisation.

The variation of the water chemical shift as a function of temperature in the presence of the Me_4NI has a feature similar to that reported in the literature. The deviation from linearity is found again in the same temperature range, the shift temperature dependence being reduced above 55°C (Fig. 1). The fact that our experimental points are all displaced to higher values of the field illustrates the structure breaking properties of the iodine ion.

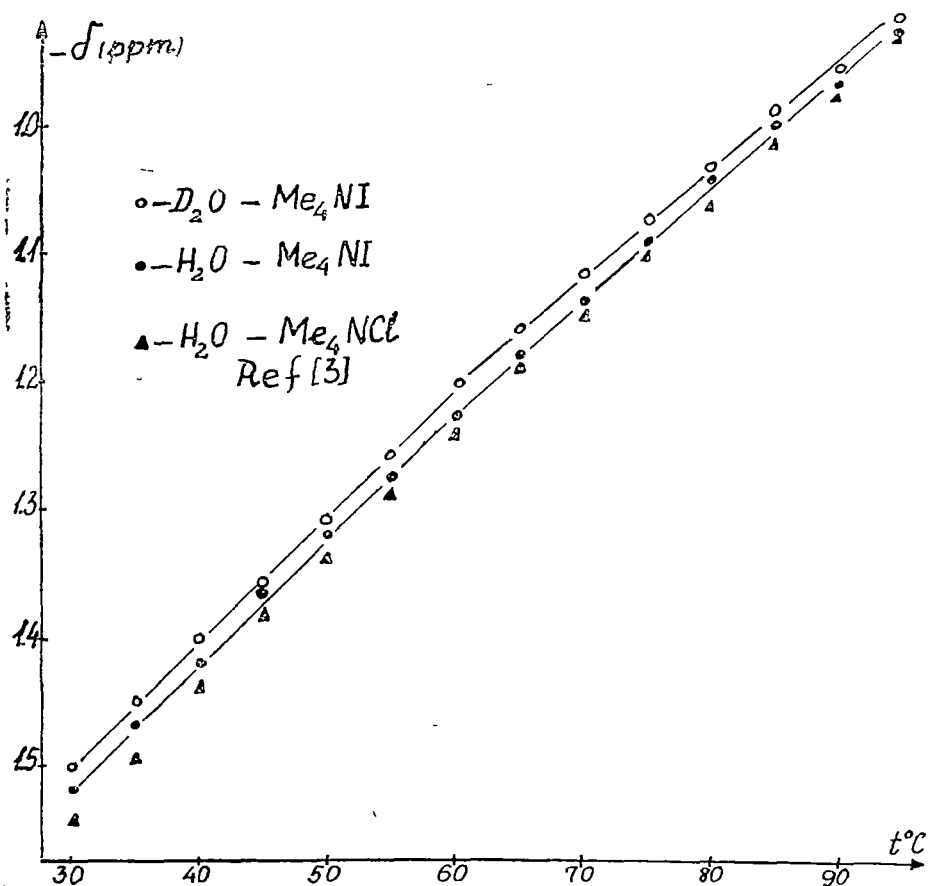


Fig 1 Proton chemical shifts of water vs temperature using Me_4NI as internal standard

A more significant difference can be noticed between the HDO in the D₂O solution and the H₂O curves, namely of the order of 0.02 – 0.03 ppm; in other experimental conditions [5], this difference was found to be of 0.03 ppm. The value is not surprising when explained as an isotope effect,

because zero energy of the HDO molecule is lowered by the presence of heavy hydrogen.

Table 1

t, °C	$\frac{d\delta}{dT} \cdot 10^3$ ppm/°C	
	H ₂ O	D ₂ O
30–95	9.12	9.08
30–55	9.93	9.79
55–95	8.73	8.31

Table 1 presents the gradients $\frac{d\delta}{dT}$

found by us in different temperature ranges. Values are not identical with those in the literature, as the temperature range is more restricted. In the heavy water solution, gradients are smaller, what at first

sight correlates well with the known [6, p. 148] difference between temperature polarisability variations in normal and heavy water.

External standardisation

In this case, the comparison between temperature variations of the shifts needs a correction, according to the relationship [7]:

$$\delta_{\text{corr}} = \delta_{\text{obs}} + \frac{2\pi}{3} (\chi_{\nu, \text{ref}} - \chi_{\nu, \text{sample}})$$

The influence of the standard can be eliminated by the subtraction.

$$\delta_{\text{corr}, \text{H}_2\text{O}} - \delta_{\text{corr}, \text{D}_2\text{O}} = \delta_{\text{obs}, \text{H}_2\text{O}} - \delta_{\text{obs}, \text{D}_2\text{O}} + \frac{2\pi}{3} (\chi_{\nu, \text{D}_2\text{O}} - \chi_{\nu, \text{H}_2\text{O}})$$

The volume magnetic susceptibility of heavy water can be calculated using a relationship established by M e r b a c h [8] for isotopic species of a given substance

$$\chi_{\nu} \cdot V_{\text{molar}} = \chi'_{\nu} V'_{\text{molar}}$$

Thus the correction may also be written as

$$\frac{2\pi}{3} (\chi_{\nu, \text{D}_2\text{O}} - \chi_{\nu, \text{H}_2\text{O}}) = \frac{2\pi}{3} \chi_{\nu, \text{H}_2\text{O}} \cdot \left(\frac{V_{\text{molar}}^{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{molar}}^{\text{D}_2\text{O}}} - 1 \right)$$

As values of the $\chi_{\nu, \text{H}_2\text{O}}$ in dependence of the temperature we took those used by M a l i n o w s k i [1]; for the ratio of the molar volumes we used the magnitudes reported by R a b i n o v i c h [6, p. 124].

Table 2

t, °C	$\frac{d\delta_{\text{obs}}}{dT} \cdot 10^3$ ppm/°C	
	H ₂ O	D ₂ O
30–90	7.64	7.89
30–55	8.42	8.41
55–90	7.28	7.60

In Fig 2 $\delta_{\text{obs}, \text{H}_2\text{O}}$ and $\delta_{\text{obs}, \text{D}_2\text{O}}$ are presented together with the correction variation vs. temperature.

Table 2 renders the gradients $\frac{d\delta_{\text{obs}}}{dT}$ found in the present work, for different temperature ranges.

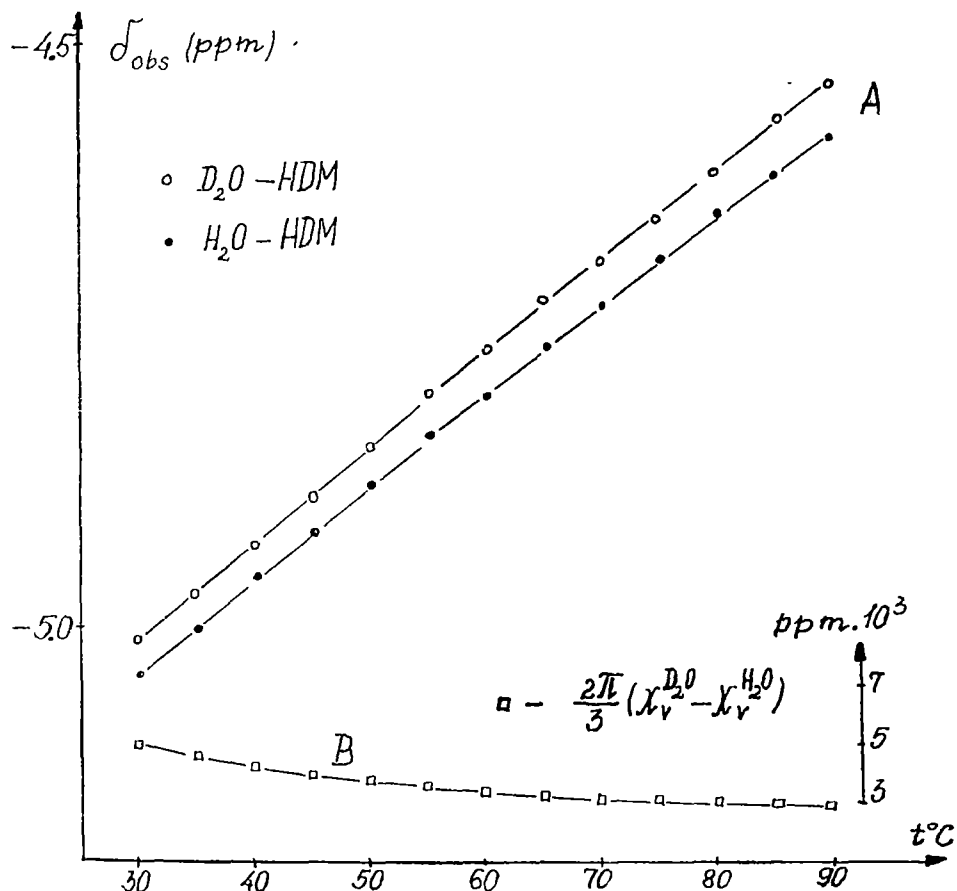


Fig 2 A) Proton chemical shifts of water vs. temperature using HMD external standard. B) Diamagnetic susceptibility correction vs. temperature

In comparison with the internal standard experiment, here D_2O shows greater gradients and a smaller deviation from linearity. The emphasis of this situation in the 30–55°C range can be attributed to the correction, which is always positive and decreases with temperature. Because in the 55–90°C domain the correction is practically constant and very small, it does not affect the run of the curves

The two types of standardisation used in the present work gave, in fact, opposite results. In the former case different interactions may have probably occurred between the internal standard and the isotopic species of water, respectively; in the latter, errors had cumulated in calculating diamagnetic susceptibility corrections

When studying electrolyte solutions these unlikenesses must be taken into account. At high concentrations an internal standard is to be preferred,

as its interaction with the other components of the solution is practically masked; on the other hand, at low concentrations the diamagnetic susceptibility corrections preserve their additive character, so that one can rely on external standards.

(Received March 17, 1975)

REFERENCES

- 1 E R, Malinowski, P. S., Knapp, B., Feuer, J. Chem. Phys., 45, 4274 (1966); 47, 347 (1967).
- 2 J C., Hindman, J. Chem. Phys., 44, 4582 (1966)
- 3 J. W., Akitt, J.C.S. Dalton, 1973, 1446.
- 4 L., Blaga, L., Blaga, A., Chifu, St. Cerc. Fizică, 15, 48, 125 (1964)
- 5 J R, Holmes, D., Kivelson, W.C., Drinkard J Chem. Phys., 37, 150 (1962).
- 6 I. B., Rabinovich, *Vhame izotopi na fizikohimicheskie svoistva jdkostei*, Izd „Nauka”, Moskva, 1968.
- 7 J A., Pople, W.G., Schneider, H. J., Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Mc Graw — Hill Book Co., Inc, New York, 1959, p. 81
8. A, Merbach J Chem Phys., 46, 3450 (1967)

DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A DEPLASĂRII CHIMICE LA APĂ ȘI LA APĂ GREĂ

(R e z u m a t)

Se studiază variația deplasării chimice cu temperatura la semnalul protonic dat de apă și de apa grea, în prezența standardelor interne și externe

Rezultatele experimentale se compară cu cele cunoscute din literatură Se constată o abatere de la linearitate în ambele cazuri Dependențele de temperatură ale deplasărilor chimice scad în domeniul 55—95°C.

ASUPRA TENSORILOR DE POLARIZARE (III)

Z. GÁBOS

În lucrările anterioare [1, 2] am ajuns la concluzia că tensorii de polarizare ai particulelor cu spinul 1 respectiv 3/2 pot fi exprimați — în cazul „pur” — cu ajutorul unui număr de doi, respectiv trei vectori Stokes. Aplicând metoda noastră pentru cazul $s = 2$, $m_0 \neq 0$ constatăm apariția unor proprietăți noi: starea de polarizare poate fi descrisă cu ajutorul unui număr de patru vectori Stokes, dar doi dintre acești vectori sînt coliniari. Deci momentul cinetic de spin al particulei rezultă din momentele de spin a două particule „fundamentale” cu $s = 1/2$, și din momentul cinetic orbital al acestei formații.

1°. Matricea densității de spin a particulelor cu $s = 2$ și $m_0 \neq 0$ este dată de

$$\rho = \sum_{n=0}^4 t_{i_1 i_2}^{(n)} T_{i_1 i_2}^{(n)} \quad (1)$$

unde $t_{i_1 i_2}^{(n)}$ sînt componentele tensorului de polarizare de rangul n . Acești tensori sînt simetrici și spurul lor se anulează. Mărimile $T_{i_1 i_2}^{(n)}$ sînt matrice 5×5 , care pot fi construiți cu ajutorul matricelor de bază

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3} & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}; \quad S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3} & 0 & -\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & -\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix},$$

$$S_3 = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}$$

Avem

$$T^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{5}} I,$$

(I este matricea unitate 5×5) și

$$T_{i_1 i_2}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{10}} S_1, \quad T_{i_1 i_2}^{(2)} = \frac{1}{2\sqrt{21}} \left[(S_1 S_1 + \dots) - \frac{1}{3} \vec{S}^2 (\delta_{i_1 i_2} + \dots) \right],$$

$$T_{i_1 i_2}^{(3)} = \frac{1}{36} \left[(S_1 S_1 S_1 + \dots) - \frac{17}{30} \vec{S}^2 (S_1 \delta_{i_1 i_2} + \dots) \right],$$

$$T_{i_1 i_2 i_3 i_4}^{(4)} = \frac{1}{144} \left[(S_{i_1} S_{i_2} S_{i_3} S_{i_4} + \dots) - \frac{31}{42} \vec{S}^2(S_{i_1} S_{i_2} \delta_{i_3 i_4} + \dots) + \frac{2}{35} \vec{S}^4(\delta_{i_1 i_2} \delta_{i_3 i_4} + \dots) \right].$$

În parantezele unde apar puncte se iau toți termenii care se obțin în urma permutării indicilor i_k .

Aplicînd metoda indicată în lucrarea [2] obținem

$$\begin{aligned} t^{(0)} &= \frac{1}{\sqrt{5}}, \quad t_i^{(1)} = \frac{3}{\sqrt{10} E} \left\{ 5(\xi_i^{\alpha_1} + \dots) + \frac{1}{2} [(\vec{\xi}^{\alpha_1}, \vec{\xi}^{\alpha_2}) \xi_i^{\alpha_3} + \dots] \right\}, \\ t_{i_1 i_2}^{(2)} &= \frac{1}{E} \sqrt{\frac{3}{7}} \left\{ \frac{7}{2} (\xi_{i_1}^{\alpha_1} \xi_{i_2}^{\alpha_2} + \dots) - \frac{7}{6} [(\vec{\xi}^{\alpha_1}, \vec{\xi}^{\alpha_2}) + \dots] \delta_{i_1 i_2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} [(\vec{\xi}^{\alpha_1} \vec{\xi}^{\alpha_3}) \xi_{i_1}^{\alpha_2} \xi_{i_2}^{\alpha_4} + \dots] - \frac{1}{12} [(\vec{\xi}^{\alpha_1}, \vec{\xi}^{\alpha_2})(\vec{\xi}^{\alpha_3}, \vec{\xi}^{\alpha_4}) + \dots] \delta_{i_1 i_2} \right\}, \\ t_{i_1 i_2 i_3}^{(3)} &= \frac{1}{E} \left\{ (\xi_{i_1}^{\alpha_1} \xi_{i_2}^{\alpha_2} \xi_{i_3}^{\alpha_3} + \dots) - \frac{1}{5} [(\vec{\xi}^{\alpha_1}, \vec{\xi}^{\alpha_2})(\xi_{i_1}^{\alpha_3} \delta_{i_2 i_3} + \xi_{i_2}^{\alpha_3} \delta_{i_1 i_3} + \xi_{i_3}^{\alpha_3} \delta_{i_1 i_2}) + \dots] \right\} \\ t_{i_1 i_2 i_3 i_4}^{(4)} &= \frac{1}{E} \left\{ \frac{1}{2} (\xi_{i_1}^{\alpha_1} \xi_{i_2}^{\alpha_2} \xi_{i_3}^{\alpha_3} \xi_{i_4}^{\alpha_4} + \dots) - \frac{1}{14} [(\vec{\xi}^{\alpha_1}, \vec{\xi}^{\alpha_2})(\xi_{i_1}^{\alpha_3} \xi_{i_2}^{\alpha_4} \delta_{i_3 i_4} + \right. \\ &\quad \left. + \xi_{i_1}^{\alpha_3} \xi_{i_2}^{\alpha_4} \delta_{i_3 i_4} + \xi_{i_1}^{\alpha_3} \xi_{i_3}^{\alpha_4} \delta_{i_2 i_4} + \xi_{i_2}^{\alpha_3} \xi_{i_3}^{\alpha_4} \delta_{i_1 i_4} + \xi_{i_3}^{\alpha_3} \xi_{i_4}^{\alpha_4} \delta_{i_1 i_2}) + \dots] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{70} [(\vec{\xi}^{\alpha_1}, \vec{\xi}^{\alpha_2})(\vec{\xi}^{\alpha_3}, \vec{\xi}^{\alpha_4}) + \dots] (\delta_{i_1 i_2} \delta_{i_3 i_4} + \delta_{i_1 i_3} \delta_{i_2 i_4} + \delta_{i_1 i_4} \delta_{i_2 i_3}) \right\}, \end{aligned}$$

unde

$$E = 15 + \frac{5}{2} [(\vec{\xi}^{\alpha_1}, \vec{\xi}^{\alpha_2}) + \dots] + \frac{1}{8} [(\vec{\xi}^{\alpha_1}, \vec{\xi}^{\alpha_2})(\vec{\xi}^{\alpha_3}, \vec{\xi}^{\alpha_4}) + \dots].$$

(În parantezele unde apar puncte se însumează pentru toate aranjările de cîte unu, doi, trei, patru ale indicilor 1, 2, 3, 4).

Tensorii de polarizare satisfac relația

$$\sum_{n=0}^4 t_{i_1 i_2}^{(n)} t_{i_1 i_2}^{(n)} = 1.$$

Utilizînd expresiile de mai sus ale mărimilor $t_{i_1 i_2}^{(n)}$, în urma unor calcule simple se ajunge la concluzia că relația se verifică dacă este valabilă egalitatea

$$\begin{aligned} 3 - 3(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 + x_5^2 + x_6^2) + 6(x_1 x_2 x_4 + x_2 x_3 x_6 + x_1 x_3 x_5 + \\ + x_4 x_5 x_6) + 3(x_1^2 x_6^2 + x_2^2 x_5^2 + x_3^2 x_4^2) - 6(x_1 x_2 x_5 x_6 + x_1 x_3 x_4 x_6 + \\ + x_2 x_3 x_4 x_5) = 0, \end{aligned}$$

unde

$$x_1 = (\vec{\xi}^1, \vec{\xi}^2), \quad x_2 = (\vec{\xi}^1, \vec{\xi}^3), \quad x_3 = (\vec{\xi}^1, \vec{\xi}^4), \quad x_4 = (\vec{\xi}^2, \vec{\xi}^3), \\ x_5 = (\vec{\xi}^2, \vec{\xi}^4), \quad x_6 = (\vec{\xi}^3, \vec{\xi}^4).$$

Relația are loc în cazul când doi vectori Stokes sînt paraleli, deci $\vec{\xi}^1 = \varepsilon \vec{\xi}^2$ unde $\varepsilon = \pm 1$. Prin urmare vectorii $\vec{\xi}^1, \vec{\xi}^2$ se asociază unui moment cinetic orbital ($L = 1$), iar vectorii $\vec{\xi}^3$ respectiv $\vec{\xi}^4$ la cîte o particulă cu spinul $1/2$.

(Intrat în redacție la 16 mai 1975)

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

- 1 G á b o s, Z, Studia Univ Babeș-Bolyai, ser. Phys, f 1, 27, (1974).
- 2 G á b o s, Z, Studia Univ Babeș-Bolyai, ser. Phys, f 2, 48 (1974)

SUR LES TENSEURS DE POLARISATION (III)

(R é s u m é)

On démontre que les composants des tenseurs de polarisation pour les particules de spin 2 et masse de repos différente de zéro peuvent être exprimés en fonction de quatre vecteurs Stokes, dont deux sont colinéaires

STUDIUL EXPERIMENTAL AL OXIDĂRII ANODICE
A HIDROGENULUI DIZOLVAT ÎN STRAT SUBȚIRE DE PALADIU

FELICIA BOTA

Pentru verificarea teoriei stabilite într-o lucrare anterioară [1], în cazul difuziei cu absorbție pentru un electrod finit, aplicînd metoda electrolizei la curent constant, s-a utilizat o aparatură care este descrisă în cele ce urmează. Schema bloc a instalației este prezentată în fig. 1, unde sursa de curent constant este o sursă de tensiune stabilizată tip Orion, iar milivoltmetrul înregistrator este de fabricație Dr. Kuntze, cu impedanța de intrare de $10^{12} \Omega$.

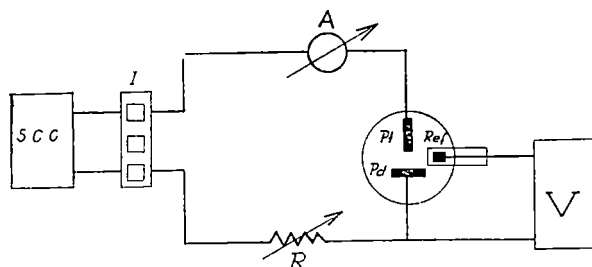


Fig. 1

Partea principală o constituie celula de electroliză, termostată (fig. 2), care conține trei electrozi: electrodul de studiu, din paladiu (1), electrodul de referință, care este un electrod normal de hidrogen (3) și un electrod auxiliar din platină (5). S-a lucrat cu un electrod de paladiu în formă de disc, de suprafață $S = 1 \text{ cm}^2$, tăiat dintr-o placă de paladiu cu grosimea $l = 10^{-2} \text{ cm}$. În centrul discului, pe o față a sa, este sudat un fir din platină, care asigură contactul electric prin închiderea lui într-un tub din sticlă umplut cu mercur. Această față a discului, care conține sudura, precum și suprafața laterală sînt izolate de soluție prin aplicarea unui lac (4) izolant din punct de vedere electric, neatacabil în soluții acide și care totodată nu impurifică soluția. În acest fel, electrodul de paladiu este în contact cu soluția numai printr-o față plană, circulară. Pregătirea prealabilă a electrodului constă în curățarea și activarea lui. Curățarea se face prin metodele obișnuite, iar activarea suprafeței se realizează printr-un tratament de anodizare și catodizare succesive. Electrodul normal de hidrogen (3) este un electrod din platină platinată, de suprafață mare, introdus într-un tub din sticlă, care conține o soluție H_2SO_4 2N, prevăzut cu o capilară Luggin (2) la partea inferioară. El este alimentat cu hidrogen provenit de la un electrolizor, purificat într-un cuptor a cărui umplutură este Pt 5% + Pd 5% pe silicagel, ajungînd să conțină sub 10 ppm O_2 . Evacuarea hidrogenului se face prin supapa (7). În celulă se află o soluție H_2SO_4 de o anumită concentrație. Celula este închisă cu un capac din plexi-glass, prin care toate tuburile din sticlă pătrund prin șlifuri, pentru a se asigura etanșeitatea celei. Această măsură de precauție este necesară pentru a se efectua scoa-

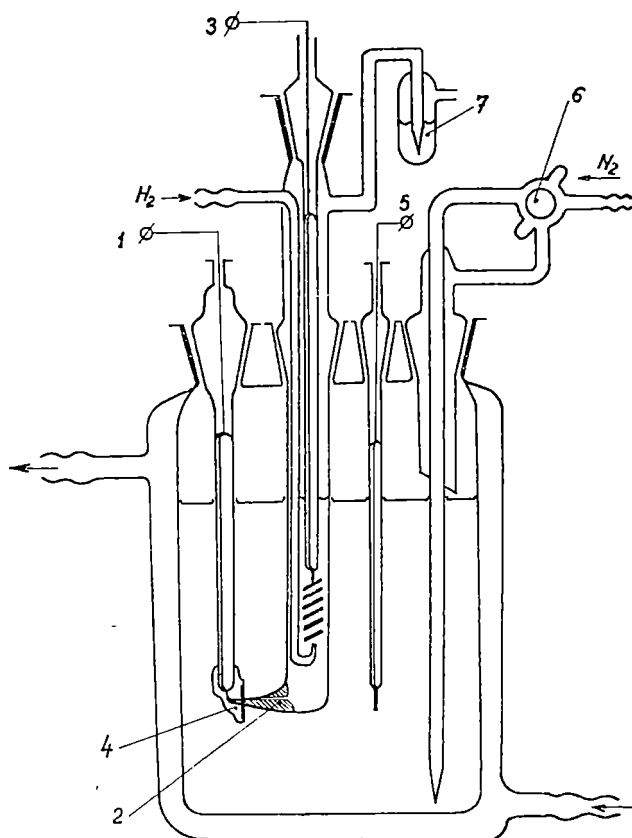


Fig. 2.

terea completă a aerului, atât din interiorul soluției, cât și din spațiul de deasupra ei, înlocuindu-se cu un gaz inert, și anume, cu azot (6) purificat într-o coloană de purificare umplută cu cupru dispersat pe kisselgur, la 180°C, atingând o puritate de 10–20 ppm O₂.

La închiderea circuitului, paladiul fiind catod, se introduce o anumită cantitate inițială de hidrogen în paladiu, proporțională cu cantitatea de electricitate Q . După un timp de cca 20 sec, timp în care are loc echilibrarea hidrogenului din interiorul electrodului cu cel de pe suprafață (fenomen urmărit prin variația potențialului pe milivoltmetrul înregistrator), se inversează sensul curentului de electroliză, paladiul devenind anod, scoțind hidrogenul din paladiu la anumite valori constante ale curentului. Variația potențialului electrodului de paladiu este urmărită cu ajutorul milivoltmetrului înregistrator. După fiecare determinare, hidrogenul rămas în electrod este scos cu un curent de electroliză foarte mic.

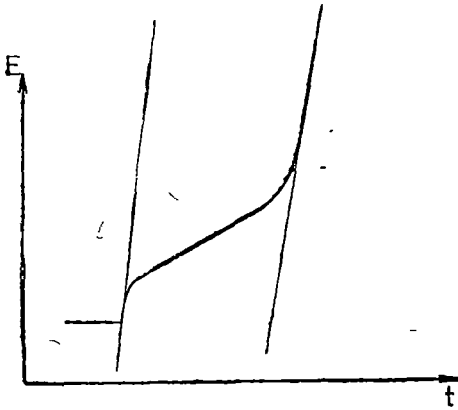


Fig 3.

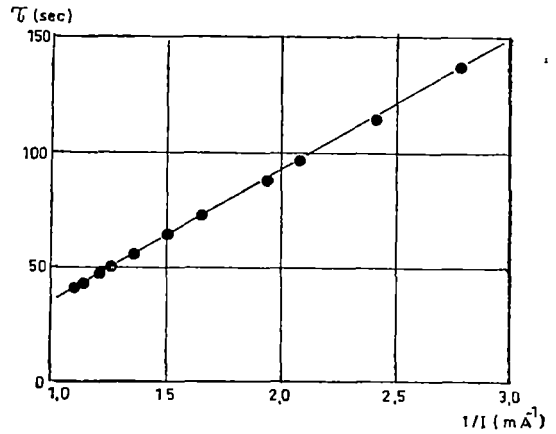
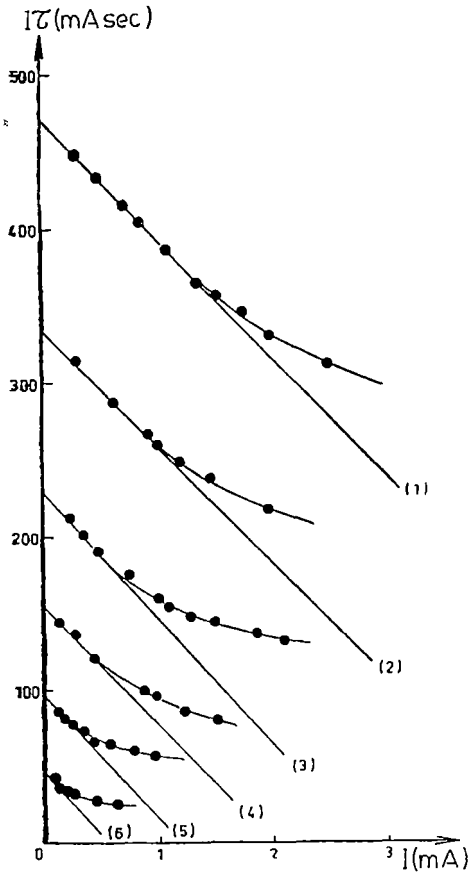


Fig 4.



Curba de variație a potențialului în funcție de timp, (fig. 3), permite determinarea timpului de tranziție τ printr-o metodă grafică, cunoscută în literatură [2]. La o anumită concentrație inițială de hidrogen în paladiu, pentru fiecare valoare a curentului de electro-liză se obține o anumită valoare a lui τ , pentru valori mici ale curentului, valoarea lui τ este mare și invers. Într-o reprezentare τ vs. $1/I$ se obține o dreaptă (fig. 4), fapt care teoretic a fost pus în evidență [1].

Pe de altă parte, conform teoriei stabilite [1], dependența $I\tau$ vs. I pentru valori mici ale curentului, $I < I_{lim}$, este tot liniară. Acest fapt este ilustrat în fig. 5, unde sînt reprezentate șase curbe $I\tau$ vs. I , pentru șase concentrații inițiale ale hidrogenului în paladiu.

Din această figură se observă că liniaritatea se păstrează pînă la o anumită valoare a curentului, valoarea I_{lim} . Această valoare

Fig. 5

I_{lim} este funcție de concentrația inițială C^0 , după cum s-a arătat într-o tratare teoretică anterioară [3]. Calculînd valorile I_{lim} , pe baza expresiei stabilite:

$$I_{lim} = \frac{nFDC^0}{\left\{ \frac{1}{3(1+m)} + 2 \frac{\frac{\epsilon^*}{1-\epsilon^*} \frac{1+m+m^2\theta_1^2}{2(1+m)} \left[1 - \ln \frac{1+m+m^2\theta_1^2}{2(1+m)} \cdot \frac{\epsilon^*}{1-\epsilon^*} \right]}{\theta_1^2 [1+m+m^2\theta_1^2]} \right\}}$$

se obțin pentru cele șase concentrații inițiale ale hidrogenului în paladiu, valorile date în tabelul de mai jos.

Nr. crt	Q^0 (mA sec)	$10^3 \leq C^0$ (atomg H/cm ³)	I_{lim} (teoretic) (mA)
1	462	0,4787	1,153
2	336	0,3482	0,850
3	230	0,2383	0,620
4	153	0,1585	0,426
5	90	0,0933	0,267
6	45	0,0466	0,143

Comparînd aceste valori cu cele obținute pe cale experimentală (fig. 5) se observă o bună concordanță, fapt care confirmă valabilitatea teoriei stabilite [3]

(Intrat în redacție la 2 septembrie 1975)

BIBLIOGRAFIE

1. F. Bota, R. V. Bucur, I. Covaci, *Studia Univ Babeș-Bolyai, ser. Phys*, f 2, 61 (1974)
2. P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers, Inc NY, 1954
3. F. Bota, I. Covaci, R. V. Bucur, *Studia Univ Babeș-Bolyai, ser. Phys.*, 41 (1975)

EXPERIMENTAL STUDY OF THE ANODIC OXIDATION OF HYDROGEN DISSOLVED IN A THIN PALLADIUM LAYER

(Summary)

The experimental verification of a previous treatment of the anodic oxidation of hydrogen dissolved in a thin palladium layer is presented. The experimental curves show a linear dependence I_{τ} vs I so far as a limit current value, I_{lim} , as the theory has predicated. These I_{lim} experimental values are in a good agreement with those calculated, what confirms the validity of the theory that has been established in a previous paper.

PARAMAGNETIC RESONANCE OF Fe^{3+} AND Mn^{2+} IONS
IN BORATE GLASSES

AL. NICULA and M. PETEANU

In the first EPR study concerning vitreous solids, Sands [1] reported the existence of resonances at large values of the g factor, of 4 and 6, belonging to a particular impurity which according to subsequent studies of Castner et al. [2] turns out to be Fe^{3+} . Such resonance signals have also been reported for the Mn^{2+} ion, isoelectronic with the previous, Griscorn [3] evidencing the set of six hyperfine transitions centered at $g = 3.3$ in $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ glasses, and Bogomolova et al. [4] reporting transitions at $g = 4$ in chalcogenide glasses. In the interpretations which have been done for the theoretical explanation of these transitions [2–5] one admits the existence of a great splitting of the energy levels in zero magnetic field corresponding to these paramagnetic ions.

By correlating the EPR data to those of optical absorption and fluorescence one tried to make clear some structural particularities of glasses, such as the coordination degree, the ligands field symmetry, the ionicity of bonds [6–8]. Edwards et al. [6] studying the visible absorption bands of Fe^{3+} in $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$ glass conclude the tetrahedral coordination of the paramagnetic ion. The absorption and fluorescence spectra of Mn^{2+} studied by Bingham and Parke in various glasses [7] denote a distorted octahedral symmetry in sodium borate glasses and a predominantly tetrahedral coordination in silicate glasses. The EPR spectra of Fe^{3+} and Mn^{2+} in sodium borate glasses, studied by Lovelidge and Parke [8] have been interpreted as arising from Fe^{3+} ions placed simultaneously in both tetrahedral and octahedral positions, respectively Mn^{2+} in tetrahedral and approximate cubic positions. The idea of the existence of more types of paramagnetic ion vicinities leading to an isotropic g factor is due to Griffith [9] and was developed by Al. Nicula et al. [10] which studied positions of the paramagnetic ions unequivalent from the point of view of intensity and symmetry of the crystal field in zeolites.

By studying the optical spectra of some rare earth ions in borax glasses, Reisfeld [11] proposed a model according to which the paramagnetic ion lies in a distorted cube of oxygen atoms, resulting from four tetrahedra having a boron ion in the center, which contribute by a side to the

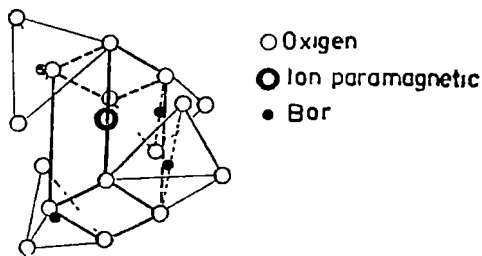


Fig 1 Coordination model of the paramagnetic ion in borax glasses

cube forming. (fig 1) A tetragonal vicinity of the paramagnetic ion results, characterised by a C_2 symmetry axis. We adopt the model proposed by Reisfeld in interpreting the results obtained from our ESR study concerning the d^6 ions doped borax glasses.

Experimental. Two sets of samples, that is borate glasses doped with Fe^{3+} and Mn^{2+} ions, have

been prepared over a wide range of concentration. The glasses were obtained by melting at $900-1000^\circ\text{C}$ in porcelain crucibles of the borax + oxides of the studied ions mixtures, in an electrically heated furnace. Beforehand these mixtures were homogenized by pounding, exiccated for a few days in a drying room so as borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) loses its crystallisation water, and again homogenised. After melting, the glasses were solidified in air over a stainless steel plate, obtaining samples coloured from light yellow to brown in the iron doped glasses, and from pink to violet for those doped with manganese. Iron doped samples were realised having the composition $x\text{Fe}_2\text{O}_3(100 - x)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ where $x = 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ mol %, and manganese doped samples having the concentrations 1%, 2%, 3%, 5%, 7%, 10%, 20% by melting borax and $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in the above described conditions.

ESR spectra were recorded using a JES-3B type spectrometer, in the X band (9300 Mc/s), the magnetic field modulation frequency being 100 kc/s. The ESR measurements were performed at both room and liquid nitrogen temperatures.

The resonance spectra of the Mn^{2+} doped glasses show a peak at $g_1 \sim 4.2$ followed by a wide line centered at $g_2 \sim 3.3$ and at last, a signal at $g_3 \sim 2$ much more intense than the others. At small concentrations, the hyperfine structure characteristic to manganese was resolved for the g_3 signal. Thus, the sample containing 1% impurity ions gave a spectrum characterised by $g_1 = 4.219$, $g_2 = 3.294$ and $g_3 = 2.003$ (fig 2) having the hyperfine structure very well resolved for the third signal. This allowed us to evaluate the hyperfine coupling constant $A = 78.7$ gauss. The separation between the six lines of the set increases in the sense of magnetic field increasing over the spectrum:

$$H = 64.62; 71.67; 78.76; \\ 84.97; 94.58 \text{ gauss}$$

The Fe^{3+} doped glasses spectra consist in a resonance

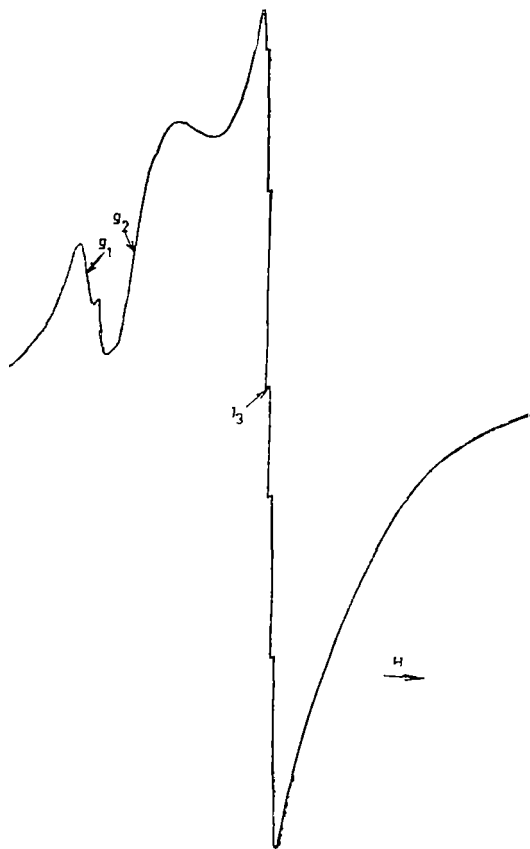
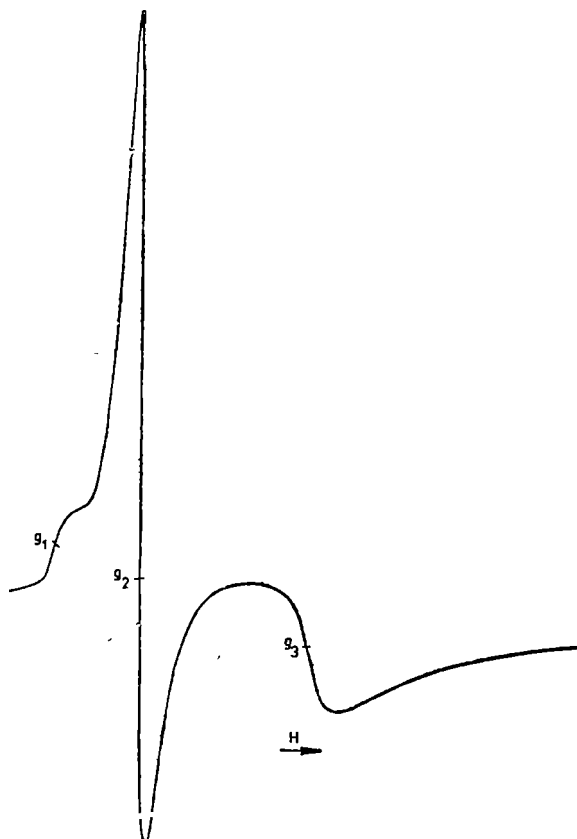


Fig 2 ESR spectrum of the Mn^{2+} doped glasses.

Fig. 3 ESR spectrum of the Fe^{3+} doped glasses

signal g_1 less intense, another at $g_2 \sim 4.238$ asymmetric and very intense, and a third at $g_3 \sim 2.004$ whose intensity considerably increases with the sample concentration (fig. 3). Liquid nitrogen temperature does not modify the spectrum structure, the only observed effect being the increasing of resonance signals intensity.

Being the most intense and at the same time the best resolved, the g_2 signal allowed us to observe the dependence of the signal intensity and width on the Fe^{3+} ions concentration. One takes the ESR signal intensity proportional to the product of peak height and the square of the width. The intensity measurements can be used as indication of the number of spins participating to resonance. The g_2 signal intensity plotted against the Fe_2O_3 concentration in the initial mixture, is represented in the diagram of fig. 4. We represented the intensity \mathcal{J} obtained by dividing $\mathcal{J}_{pp} (\Delta H_{pp})^2$ to the quantity of the studied sample. The signal width dependence on Fe_2O_3 concentration is presented in fig. 5. Table 1 contains the experimental

Table 1

Sample	x (mol %)	g_2 ± 0.03	ΔH_{pp} (gauss)	$\mathcal{J}_{pp}(\Delta H_{pp})^2$ (arbitrary units)
Fe 1	0.3	4.21	27.18	3.409
Fe 2	0.5	4.23	33.97	13.802
Fe 3	1.0	4.20	49.26	37.551
Fe 4	2.0	4.26	85.51	74.661
Fe 5	3.0	4.28	112.12	175.295
Fe 6	4.0	4.21	125.14	205.679
Fe 7	5.0	4.27	146.66	147.068

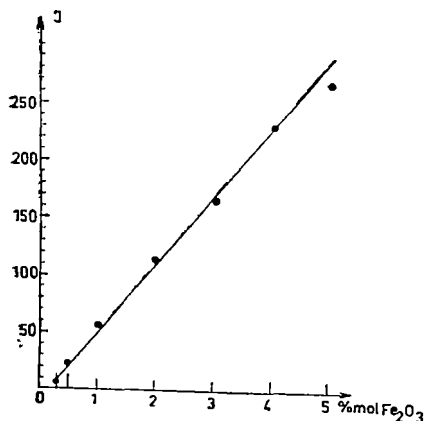


Fig 4 Variation of the g_2 signal intensity against Fe_2O_3 concentration

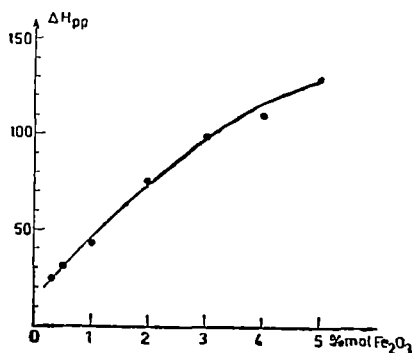


FIG. 5

Fig 5. Variation of the g_2 signal width against Fe_2O_3 concentration

data (g factor values, g_2 line width, and its intensity) obtained for Fe^{3+} doped glasses.

Theory. The tetragonal vicinity of the paramagnetic ion can be described, in terms of equivalent operators, by the spin hamiltonian:

$$\mathcal{H} = B_4(0_4^0 + 50_4^4) + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + g\beta H \cdot S = \mathcal{H}_c + g\beta H S \quad (1)$$

where $B_4 = a/120$, $B_2^0 = D/3$, $B_4^0 = F/180$. In the strong crystal field approximation one considers \mathcal{H}_c much greater than the $g\beta H \cdot S$ term, representing the Zeeman interaction. By diagonalising \mathcal{H}_c one can see that $|\pm 1/2\rangle$ states are its eigenstates, while $|\pm 5/2\rangle$ states mix to $|\mp 3/2\rangle$ states.

\mathcal{H}_c	$ \pm 5/2\rangle$	$ \pm 3/2\rangle$	$ \pm 1/2\rangle$
$ \pm 5/2\rangle$	$\frac{1}{2}a + \frac{10}{3}D + \frac{1}{3}F$	$\frac{5}{2}a$	0
$ \mp 3/2\rangle$	$\frac{5}{2}a$	$-\frac{3}{2}a - \frac{2}{3}D - F$	0
$ \pm 1/2\rangle$	0	0	$a - \frac{8}{3}D + \frac{2}{3}F$

(2)

Solving the secular equation we obtain the energy levels in zero magnetic field:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= -\frac{1}{2}\left(a + \frac{2}{3}F\right) + \frac{4}{3}D + \left[\left(a + \frac{2}{3}F + 2D\right)^2 + \frac{5}{4}a^2\right]^{1/2} \\ \epsilon_2 &= -\frac{1}{2}\left(a + \frac{2}{3}F\right) + \frac{4}{3}D - \left[\left(a + \frac{2}{3}F + 2D\right)^2 + \frac{5}{4}a^2\right]^{1/2} \\ \epsilon_3 &= a + \frac{2}{3}F - \frac{8}{3}D \end{aligned} \quad (3)$$

for which correspond the states .

$$\begin{aligned}\psi_1(\pm) &= \cos\alpha|\pm 5/2\rangle + \sin\alpha|\mp 3/2\rangle \\ \psi_2(\pm) &= \sin\alpha|\pm 5/2\rangle - \cos\alpha|\mp 3/2\rangle \\ \psi_3(\pm) &= |\pm 1/2\rangle\end{aligned}\quad (4)$$

The parameter α is defined by:

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{\sqrt{5}a}{2\left(a + \frac{2}{3}F\right) + 4D}\quad (5)$$

Therefore the tetragonal crystal field splits the ${}^6S_{5/2}$ state in three doublets. In the case when the energetic separation between these levels exceeds the microwave field possibilities of inducing resonance transitions between the doublet levels, these transitions arise only between the sublevels of the same multiplet, of course when the transition probability differs from zero. In the hamiltonian (1) the Zeeman term being much smaller than the crystal field interaction terms, will act as perturbation.

The static magnetic field application removes the degeneracy, each

doublet splitting being proportional to H . In energy, the splitting extends over a range $\Delta\varepsilon = g\beta H$, and the g factor value will depend on magnetic field orientation with respect to crystal axes. It results a g tensor having x, y, z as principal axes and the components:

$$\begin{aligned}g_x &= 4 \langle \psi(+) | S_x | \psi(-) \rangle \\ g_y &= 4 \langle \psi(+) | S_y | \psi(-) \rangle \\ g_z &= 4 \langle \psi(+) | S_z | \psi(+) \rangle\end{aligned}\quad (6)$$

Evaluating the g tensor components for the three doublets (4) one obtain the expressions:

$$\begin{aligned}g_x^{(1)} &= g_y^{(1)} = 2\sqrt{5} \sin 2\alpha \\ g_x^{(2)} &= g_y^{(2)} = -2\sqrt{5} \sin 2\alpha \\ g_z^{(1)} &= 16 \cos^2 \alpha - 6 \\ g_z^{(2)} &= 16 \sin^2 \alpha - 6 \\ g_x^{(3)} &= g_y^{(3)} = 6 \quad g_z^{(3)} = 2\end{aligned}\quad (7)$$

Plotting the g tensor components against the parameter α , for the doublets (1) and (2), one can see that the $g_x = g_y$ curve crosses that

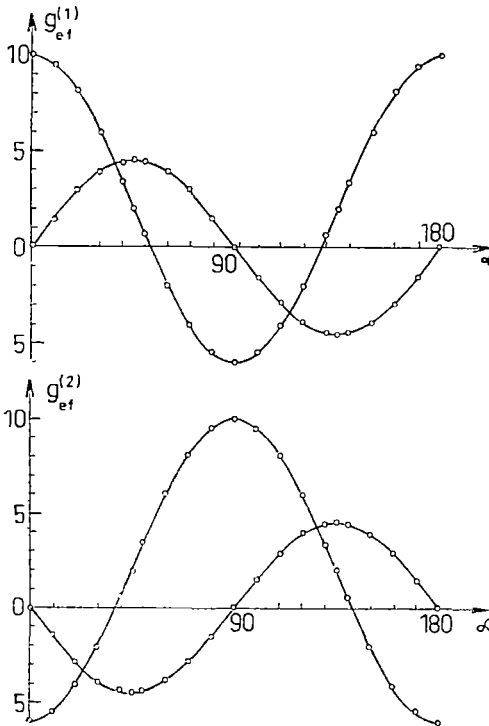


Fig 6 Dependence of g_{ef} components corresponding to doublets (1) and (2) on values of the relative crystal field parameter α

corresponding to g_x component in two points (fig. 6). These describe an isotropic g factor ($g_x = g_y = g_z$).

In the doublet (1) case the two crossing points give the values :

$$g_x^{(1)} = g_y^{(1)} = g_z^{(1)} = 4.285; -3.33$$

corresponding to the values of the parameter α given by $\text{tg } \alpha = \sqrt{5}/3$ respectively $\text{tg } \alpha = -\sqrt{5}$.

For the doublet (2) the two curves intersection takes place in the points :

$$g_x^{(2)} = g_y^{(2)} = g_z^{(2)} = -3.33; 4.285$$

corresponding to α values given by $\text{tg } \alpha = \sqrt{5}/5$, respectively $\text{tg } \alpha = -3\sqrt{5}/5$.

By comparing these results one can see that in conditions of isotropy $g^{(1)}(\alpha) = g^{(2)}(90 \pm \alpha)$ which indicates the equivalence of the states $\psi_1(\alpha) = \psi_2(90 \pm \alpha)$.

Writing the energy levels expressions (3) in terms of the relative crystal field parameter $\text{tg } 2\alpha$, accounting for the isotropy condition :

$$2a + 2F + 6D = 0 \quad (8)$$

corresponding to the case $\text{tg } \alpha = \sqrt{5}/3$, we obtain :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= -D \left[\frac{10}{3} + \frac{2K+8}{2K+2} \right] \\ \varepsilon_2 &= -D \left[\frac{2}{3} - \frac{6K+14}{2K+2} \right] \\ \varepsilon_3 &= -D \left[\frac{8}{3} - \frac{4K+6}{2K+2} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

where K is the ratio of crystal field terms coefficients [12], $K = F/a$. Plotting the energy ε (in units of D) against the values of parameter K (fig 7) one can establish the relative position of the three doublets and the range of possible K values, giving concordance with the experimental data.

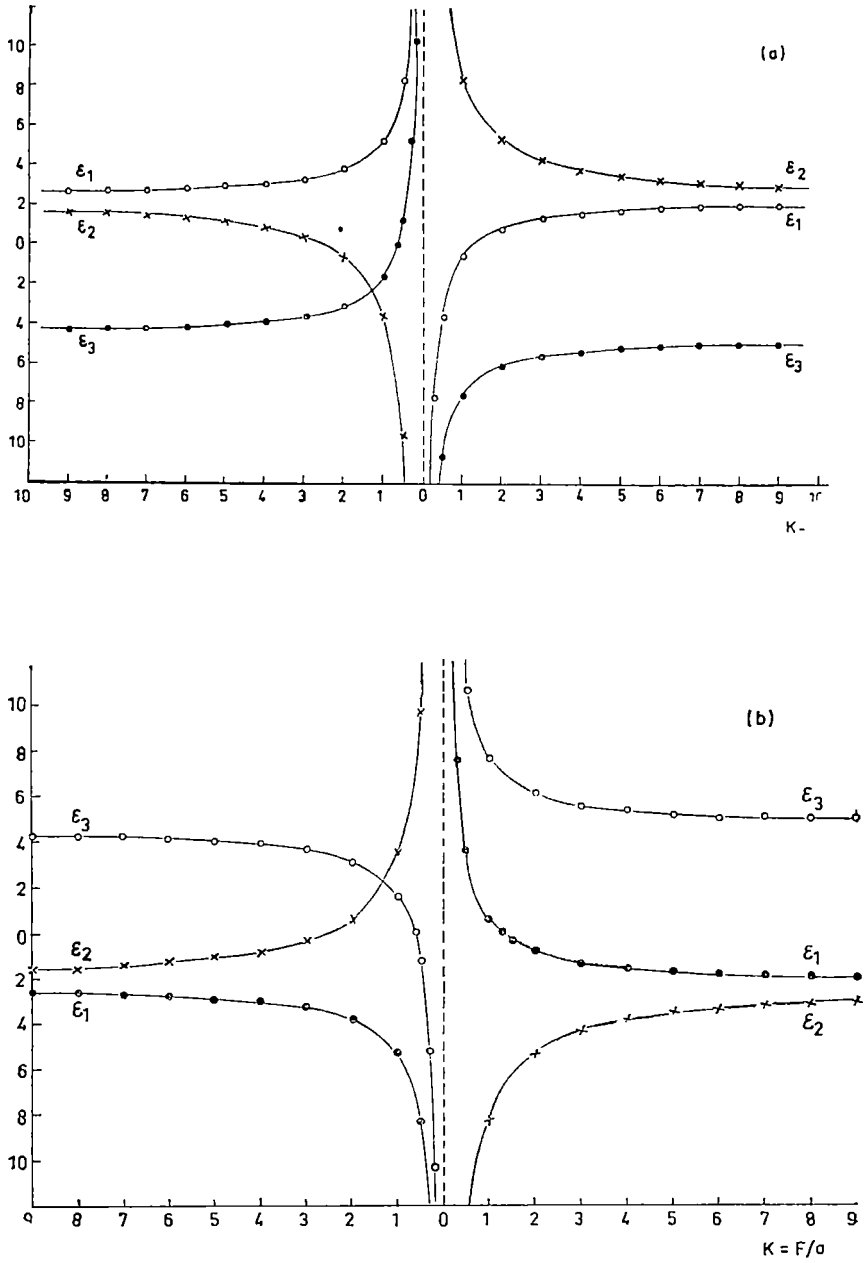


Fig 7 The relative position of the three Kramer's doublets for, (a) positive D , (b) negative D

Discussions. Comparing the experimental data and those resulting theoretically according to the previous paragraph suggest series of conclusions exposed in the following.

The structure of the Mn^{2+} doped glasses ESR spectra evidenced positions of the paramagnetic ion in which it feels strong crystal field effects (g_1 and g_2 signals), as well as positions characterised by crystal field effects weak enough to be treated as perturbations (signal $g_3 \sim 2$). Having in view the relative intensity on these three signals in the spectrum (fig. 2) we ascertain the prevalence of the last type of paramagnetic ion surroundings in the sample. The agreement between the g_1 and g_2 values and the theoretical data, allows us to admit the existence of strong tetragonal field sites. The resonance transitions observed over the spectrum would rise from the doublet ε_1 or ε_2 . Signals at $g = 6$ were not present and this fact indicates the situation when ε_1 or ε_2 are low lying. This corresponds to diagram 7. b, that is a negative D .

The Fe^{3+} doped glasses spectra show the priority occupancy on the sites in which the strong crystal field effects are prevalent. Transition $g_3 \sim 2$ is much weaker and less resolved than that corresponding to $g_2 \sim 4.3$ signal, and for small concentrations of paramagnetic ions was evidenced only at liquid nitrogen temperature.

(Received September 5, 1975)

REFERENCES

1. R H Sands, *Phys Rev*, **99**, 1222 (1955)
2. T Castner, G S Nevell, W C. Holton, P C Slichter, *J. Chem. Phys.*, **32**, 668 (1960)
3. D L Griscom, R E Griscom, *J Chem Phys.*, **47**, 2711 (1967)
4. L D Bogomolova, V N Lazukin, I. V. Chepeleva, *Fiz. Tverd Tela*, **6**, 3617 (1965)
5. R C Nicklin, Ch P Poole, H. Farach, *J. Chem Phys.*, **58**, 2579 (1973).
6. R J. Edwards, A Paul, R W. Douglas, *Phys Chem Glasses*, **13**, 131 (1972).
7. K Bigham, S Parke, *Phys. Chem Glasses*, **6**, 224 (1965).
8. D Loveridge, S Parke, *Phys Chem Glasses*, **12**, 19 (1971)
9. J S Griffith, *Proc Roy Soc.*, **235 A**, 23 (1956).
10. Al Nicula, E Trif, *proc XVII-th Congress AMPERE*, 543 (1973)
11. R Reisfeld, *J Res Nat Bur Stand (US)*, **76A**, 613 (1972).
12. R W Redzie, D H Lyons, M Kestigian, *Phys Rev* **138A**, 918 (1965).

REZONANȚA PARAMAGNETICĂ A IONIȚOR Fe^{3+} ȘI Mn^{2+} ÎN STICLE PE BAZĂ DE BOR

(Rezumat)

Lucrarea prezintă rezultatele obținute prin rezonanță electronică de spin asupra unor sticle de borax impurificate cu ioni Fe^{3+} și Mn^{2+} . Datele experimentale, confruntate cu cele oferite de teoria prezentată, evidențiază existența unor vecinătăți de cimp tetragonal intens ale ionului paramagnetic

DETERMINAREA CONCENTRAȚIEI DE LITIU PRIN METODA TRANSMISIEI NEUTRONILOR TERMICI

T. FIAT și L. DĂRĂBAN

1. Introducere. Pentru determinarea litiului prin metode radiometrice s-au dezvoltat o serie de tehnici experimentale [1—3], care pornesc de la reacția $\text{Li}^6(n, \text{He}^4)\text{H}^3$. Dintre acestea, metoda absorbtometriei neutronice are avantajul că este o metodă simplă, rapidă, nu necesită fluxuri mari de neutroni și are un caracter absolut. Ea s-a dezvoltat pe două direcții: metoda propriu-zisă, care măsoară transmisia neutronilor cu detectori obișnuiți de neutroni [4—6] și metoda activării intermediare [7—9] în care se face același lucru în ultimă instanță, dar se măsoară atenuarea, activității unui element care se află în contact intim cu elementul absorbant ce se determină.

Deoarece se lucrează cu un flux de neutroni termici, se face în prealabil o corecție a neutronilor netermalizați. Pentru aceasta se folosește o plăcuță din cadmiu care are rolul unui filtru absorbând toți neutronii cu energii pînă la 0,4 eV. Dacă I_{Cd} și I sînt viteza de numărare a contorului cu și fără placa de cadmiu atunci viteza de numărare ce corespunde neutronilor termici ($E_n < 0,4 \text{ eV}$) va fi $I - I_{\text{Cd}}$. Viteza de numărare fiind proporțională cu intensitatea fascicului de neutroni, rezultă că pentru determinarea concentrației unui element cu secțiune eficace de absorbtie mare este suficientă măsurarea fracțiunii absorbite în probă, adică a factorului de transmisie în domeniul neutronilor termici. Cu aceasta se calculează [4] concentrația elementului absorbant după formula:

$$C(\%) = \frac{100A \ln \frac{1}{T}}{N\sigma_t \frac{m_p}{S}} \quad (1)$$

unde A = masa atomică a elementului

N = numărul lui Avogadro

σ_t = secțiunea eficace totală a elementului

m_p = masa probei

S = suprafața probei

$T = (I - I_{\text{Cd}})/(I_0 - I_{0\text{Cd}})$ = factorul de transmisie

I și I_0 reprezintă fluxul măsurat cu și fără probă, iar I_{Cd} și $I_{0\text{Cd}}$ fluxul măsurat cu și fără probă prin placa de cadmiu

2. Descrierea instalației și a condițiilor de măsurare. Instalația constă dintr-un contor cu scintilație, o sursă de neutroni $\text{Am}^{241} - \text{Be}^9$ cu o activitate de 0,033 Ci, blocul de moderare-colimare și schema electronică de înregistrare (Fig. 1). Este o variantă îmbunătățită a instalației testate în [14]. Sursa dă un spectru de neutroni cu energii pînă la 11 MeV, care se termalizează într-un strat de parafină ultrapură cu grosimea de 35 mm. Colimarea fascicului de neutroni se face cu o fantă din cadmiu cu gro-

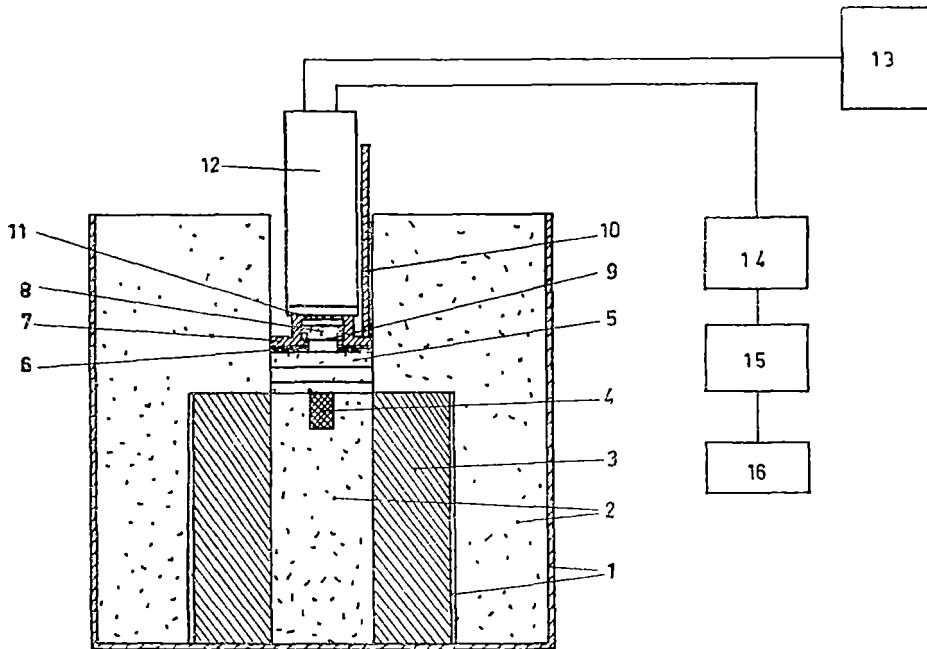


Fig 1 Schema instalației pentru determinarea concentrației de litu prin transmisia neutronilor termici 1 — protecție din Fe, 2 — parafină cu 3% acid boric, 3 — plută, 4 — sursa $Am^{241} - Be^9$, 5 — moderator din parafină ultrapură, 6 — fantă din Cd; 7 — montură din oțel, 8 — proba, 9 — plăcuța din Cd, 10 — tijă de scoatere a sistemului ce cuprinde piesele 6, 7, 8, 9 din canal, 11 — cristal scintilator, 12 — fotomultiplicator $\Phi \ni Y - 19M$, 13 — grup de înaltă tensiune, 14 — amplificator liniar/analizor VA-V-100, 15 — numărător VA-G-120, 16 — înregistrator VA-G-24 A

simea de 4 mm, diametrul exterior de 100 mm și diametrul interior de 40 mm, prinsă de manșonul de oțel care susține proba. Cu o placă din cadmiu cu grosimea de 1 mm se poate include orificiul fantei pentru măsurători legate de corecția diferenței de cadmiu. Cristalul scintilator este $ZnS(Ag) + B^{10}$ cu eficacitate de 4% și diametru de 40 mm. Probele sînt preparate sub formă de pulbere fină, ușor presată în cutii cilindrice din plexiglas, a căror perturbație în cursul măsurătorilor se elimină. Instalația de numărare a impulsurilor, un analizor monocanal de înaltă fidelitate (10 Mc/s), a permis alegerea unui timp de numărare relativ mic, de 2 minute. S-au făcut cîte 10 măsurători pentru fiecare punct. Abaterea standard a mediei era de maximum ± 60 imp/min la o viteză de numărare de $\sim 12\ 000$ imp/min. În figura 2 se observă că aplicînd testul cadmiului, efectul neutronilor termici se manifestă pe întreg domeniul spectral dat de cristalul scintilator, acesta fiind prin natura construcției sale fără rezoluție energetică. În aceste condiții, un punct optim de lucru pentru studiul absorbției neutronilor este cel al vitezei integrale de numărare la pragul de 0,3 V

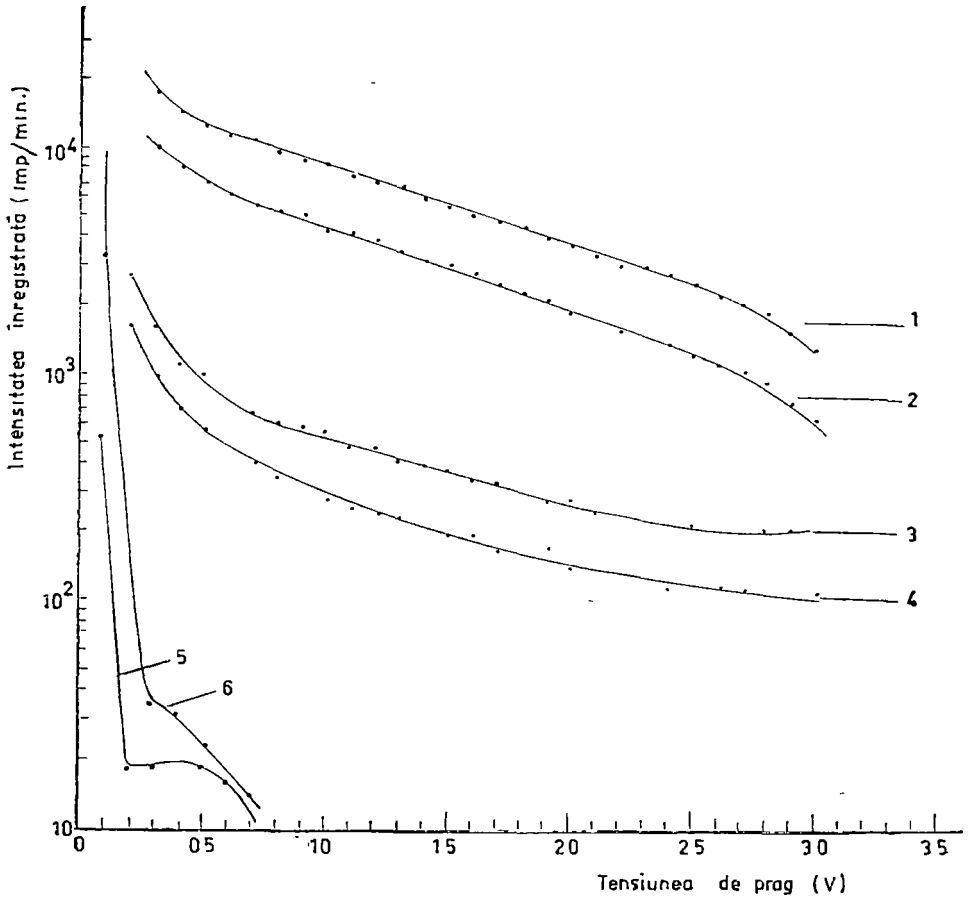


Fig. 2. Distribuția impulsurilor după amplitudine. 2 și 1 — viteza integrală de numărare cu și fără plăcuța de Cd; 4 și 3 — viteza de numărare pentru o lărgime a canalului de 0,1 V, cu și fără plăcuța din Cd, 5 și 6 — viteza integrală de numărare a fondului dat de fotomultiplicator, respectiv de o sursă gama Co^{60} de 4,5 μCi

3. Determinarea absolută a concentrației izotopice de Li^6 . Dacă în formula (1), A reprezintă masa unui izotop care are o secțiune eficace totală de absorbție, σ_{μ} , mare în comparație cu celelalte componente, dar și în cazul contrar, când acestea sînt în concentrații infime, $C\%$ reprezintă concentrația izotopică (m_p masa de element pur). În lucrarea de față se determină concentrația izotopică a Li^6 din Li_2CO_3 , într-o geometrie în care contorul este lipit de probă. Atunci, formula (1) devine:

$$C_{\text{Li}^6}(\%) = \frac{73,89}{13,88} \left\{ \frac{A_{\text{Li}^6} \ln \frac{1}{T}}{N \sigma_{\text{Li}^6} \frac{m_{\text{Li}_2\text{CO}_3}}{S}} - \frac{A_{\text{Li}^6}}{\sigma_{\text{Li}^6}} \sum_i \frac{\sigma_i C_i}{A_i} \right\} \cdot 100 \quad (2)$$

În formula (2) trebuie cunoscută secțiunea eficace de absorbție a L_i^6 mediată pe spectrul global al neutronilor termici [10], precum și termenul al doilea ce reprezintă contribuția elementelor însoțitoare calculate în concentrații echivalente. Pentru aceasta s-a determinat în prealabil pentru B^{10} secțiunea eficace mediată pe spectrul neutronilor termici delimitat prin testul cadmiului, măsurînd factorul de transmisie printr-o probă de bor amorf, la care era cunoscută concentrația izotopică de B^{10} . Se obține $\bar{\sigma}_{B^{10}} = 1931 \pm 5$ barni. Secțiunea eficace de absorbție pentru B^{10} și L_i^6 variază în domeniul termic [11] după o lege de tipul.

$$\sigma = \frac{\text{const}}{\sqrt{E_n}} \tag{3}$$

Rezultă că putem determina secțiunea eficace medie de absorbție pe distribuția spectrală necunoscută, cunoscînd pe cea a B^{10} în aceleași condiții, cu ajutorul relației.

$$\frac{\sigma_{B^{10}}^0}{\sigma_{L_i^6}^0} = \frac{\bar{\sigma}_{B^{10}}}{\bar{\sigma}_{L_i^6}} \tag{4}$$

unde $\sigma_{B^{10}}^0$ și $\sigma_{L_i^6}^0$ reprezintă secțiunile eficace de absorbție la energia de $E_n = 0,025$ eV și care sînt tabelate. Obținem $\bar{\sigma}_{L_i^6} = 470 \pm 5$ barni în general, corecția elementelor însoțitoare se estimează greu teoretic. De aceea, cel mai simplu este să se facă o evaluare experimentală. S-a folosit carbonat de sodiu, determinîndu-se concentrația echivalentă în procente de L_i^6 (efectul sodiului fiind asemuit cu împrăștierea neutronilor pe litiu din carbonat). Rezultă pentru termenul al doilea din relația (2) valoarea de 0,006%, ceea ce înseamnă că acest efect este neglijabil.

Pentru probe în diverse cantități, cu conținut natural de L_i^6 , s-a determinat concentrația izotopică prin metoda descrisă mai sus. Rezultatele sînt date în tabelul 1.

Tabel 1

$\frac{m_{L_i^6CO_3}}{S}$ (g/cm ²)	$C_{L_i^6}$ determinat (%)	Eroarea* relativă a determinării (%)	Dispersia** absolută a concentrației (%)
0,4641	7,87	0,32	7,7
0,6492	7,65	0,26	4,5
0,9772	7,36	0,19	2,2
1,4413	7,02	0,13	1,0
2,0905	6,95	0,07	0,4

* Calculată cu formula: $\frac{\Delta C}{C} = \left(\ln \frac{I_0}{I}\right)^{-1} \left(\frac{I}{I_0}\right)^2 \left(\frac{\delta I}{I} - \frac{\delta I_0}{I_0}\right)$
 $\delta I, \delta I_0 =$ abaterea standard a mediei

** Calculată cu formula $Hc \approx \frac{11,27}{X} \frac{\Delta c}{C}$

În general, datorită proceselor chimice de purificare a probelor comerciale, conținutul de Li^6 variază între 7,11 și 7,44% Li^6 [12]. Se observă că, pentru carbonatul de litiu al firmei Merck pe care l-am utilizat noi, apare o diferență față de concentrația naturală. În plus, apare o variație sistematică a concentrației determinate cu grosimea superficială a probei, care se explică [13] prin faptul că la determinarea unui coeficient de absorbție există o grosime optimă dată de relația:

$$\mu x = 2,56 \quad (5)$$

unde $x = m_p/S$ și μ este coeficientul liniar de absorbție.

4. Determinarea concentrației de litiu în minereuri. Metoda poate fi aplicată și la determinarea absolută a conținutului de litiu din minerale [5]. Studiul posibilităților ei de aplicare pe minereuri compuse din amestecuri de carbonați cu apă de cristalizare, s-a făcut pe un amestec de Li_2CO_3

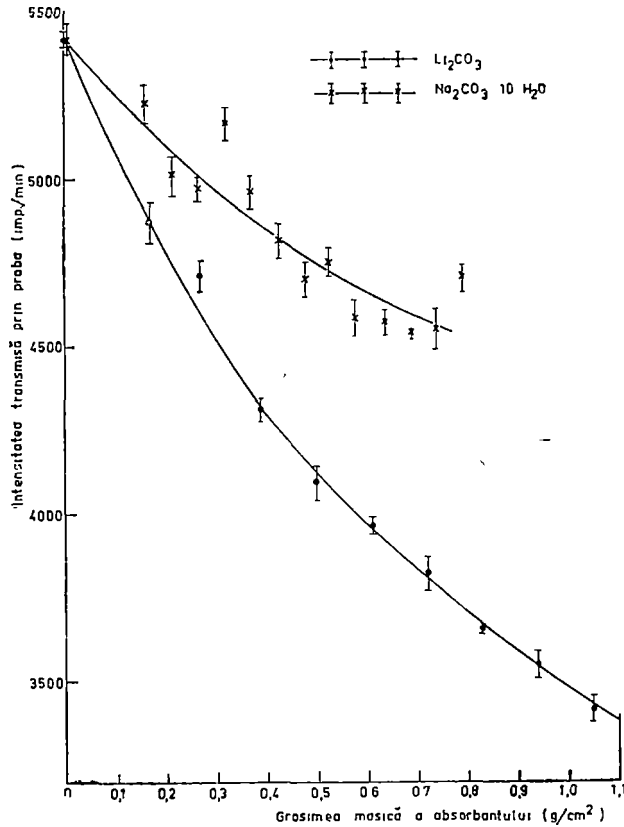


Fig 3 Curbele de absorbție pentru $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ pur și Li_2CO_3 pur.

(cu Li^6 în concentrație naturală) cu $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Probele cîntăresc 15 g, ceea ce dă $0,796 \text{ g/cm}^2$ și conțin litiu în concentrații chimice de la 0 la 13,75%. Din figura 3 rezultă că cele mai mari erori, în cursul determinărilor absolute, vor fi introduse din cauza prezenței sterilului de Na_2CO_3 cu conținut de apă, care produce o largă dispersie a valorilor experimentale în jurul curbei de absorbție. Din acest motiv, determinările concentrației de litiu din probele inițial etalonate se fac cu erori relative de maximum 30% pentru 1,25% – 6,25% Li, 10% pentru 6,50% – 9,50 și 25% pentru 10% – 13,75% Li. Observăm apariția unui minim în erorile de determinare. Folosind curba de etalonare, dată în figura 4, se pot face determinări relative cu erori maxime de 20% pe întreg domeniul de concentrații

(Intrat în redacție la 16 septembrie 1975)

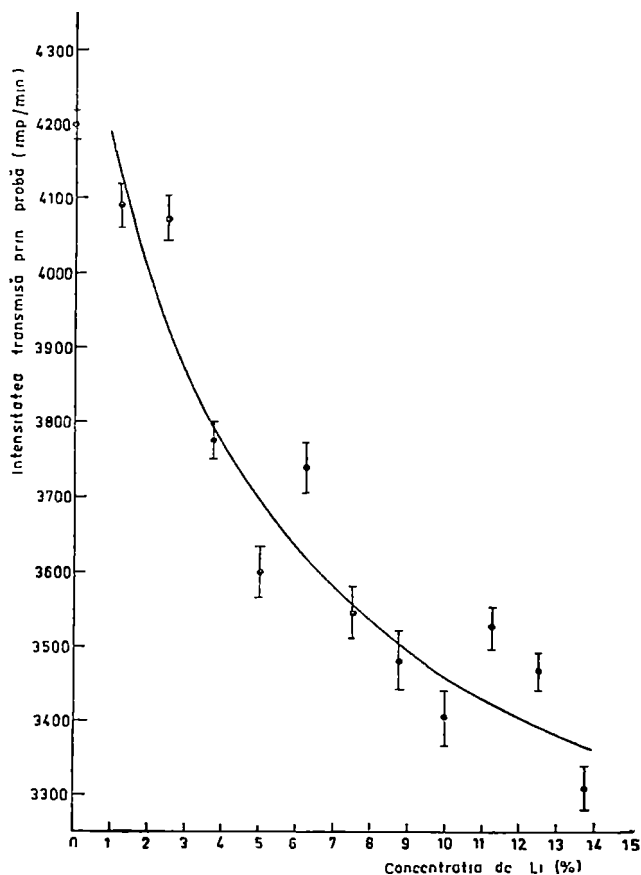


Fig. 4 Curba de etalonare a concentrației de Li din amestecul celor doi carbonați

BIBLIOGRAFIE

1. B. P. Everev, Yu E. Simahin, A G Dutoy, *At Energ*, 32 39 (1972)
2. L P Bilibin A A Lbov, I.I. Naumova, *At Energ*, 10, 528 (1961)
3. S Amiel, Y. Welwart, preprint. IA-690, I A E C., (1962)
4. N. Mateescu, H Teutsch, *Tehnica nucleară*, nr. 1, 3 (1960).
5. A. L. Jakubovici, E. J. Zaițer, *Radioaktivnîe izotopi i jadernîe izlucenija v narodnom hoziarjstve SSSR*, vol IV, p 179, Gostehizd, Moskva (1961)
6. F. V. Frazzoli, C Mancini, *Kerntechnik*, 15, nr. 3, 136 (1973)
7. A Selecki, A Altenberger, *Isotopraxis*, 3, 151 (1967)
8. A. Selecki, A. Starosta, *Isotopenpenpraxis*, 6, 67 (1970).
9. I Chereji, *St. Cerc. Fiz*, 25, nr. 2, 217, (1973)
10. H Teutsch, *Tehnica nucleară*, 4, nr. 4, 204 (1961).
11. J. W Meadows, J F. Whalen, *Nucl Sci Eng*, 40, 12 (1970)
12. A E Cameron, *J Am Chem. Soc.*, 77, 2731 (1955)
13. L. Janosi, *Teorija i praktika obrabotki rezultatov izmerenii*, Izd. „Mir”, Moskva, (1968)
14. T Fiat, L. Dărăban, *Studia Univ Babeș-Bolyai, ser. Physica*, 74(1976)

LITHIUM DETERMINATION BY THERMAL NEUTRONS TRANSMISSION METHOD

(Summary)

We got some new calculus formula for the isotopic concentration and for the correction of the accompanying elements. We applied the test of cadmium difference and we mediated the L_i^6 absorption cross section over the entire thermal neutron spectrum. The L_i^6 isotopic concentration of some natural samples have been measured by an absolute method, obtaining the relative errors of media of 0.07–0.32% for the amounts of 2.0905–0.4641 g/cm² Li_2CO_3 . We applied the same method to the lithium determinations from the minerals. By using a calibration curve we determined the lithium from some crystallisation water carbonates mixtures with a maximum relative error of 20%.

VERTEX FUNCTION METHOD IN THE $4-\varepsilon$ DIMENSIONAL PHASE TRANSITIONS FOR HEISENBERG MODEL

M. CRIȘAN and AL. ANGHEL

1. Introduction. The method of the vertex function was applied recently [2–3] to study the phase transitions in Fermi systems. In the critical region Wilson [1] applied the renormalization group method to avoid the logarithmic divergence, Tsuneto and Abrahams [2] used the perturbation theory and Ward identity to calculate the critical indexes.

Recently Ghinzburg [3] used the results of the soviet group which worked in quantum field theory [4–5] in order to solve the non-linear Bethe-Salpeter equation for the vertex functions

In this paper we are going to use his method for the Heisenberg model described by the Hamiltonian:

$$H = \int d^D x \left\{ \frac{A^2}{2} \hat{S}^2(x) + \frac{1}{2} [\nabla \hat{S}(x)]^2 + \frac{\mu}{8} [\hat{S}(x)]^4 \right\} \quad (1)$$

where: $\hat{S}(x) = S(x) - \langle S(x) \rangle$

In this model we can consider a fluctuation field $\hat{S}(x)$ with n -components and for $n = 3$ we get the results for Heisenberg model. The calculation of the critical indexes will be done using the Sudakov [4] integral equation for vertex function Γ .

In order to solve this equation we define the Green function for the fluctuations as:

$$G_0(\vec{r}) = \langle \hat{S}(\vec{r}) \hat{S}(0) \rangle \quad (2)$$

with the Fourier transform

$$G_0(\vec{k}) = \frac{1}{k^2 + A^2} \quad (3)$$

The irreducible interaction for the fluctuation-fluctuation interaction is given by:

$$I_{\alpha\beta,\mu\nu} = \mu(\delta_{\alpha\beta} \delta_{\mu\nu} + \delta_{\alpha\mu} \delta_{\beta\nu} + \delta_{\alpha\nu} \delta_{\beta\mu}) \quad (4)$$

The second order diagram from the fig. 1 is expressed as:

$$\Delta\Gamma_{\alpha\beta,\mu\nu} = -\frac{\mu^2}{2} I_{\alpha\beta,\sigma\rho} I_{\sigma\rho,\mu\nu} \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} G_0(p) G_0(p+k) \quad (5)$$

and this contribution is approximated in the limit $p \ll k$ as:

$$\Delta\Gamma_{\alpha\beta,\mu\nu} = -\frac{\mu^2}{2} I_{\alpha\beta,\sigma\rho} I_{\sigma\rho,\mu\nu} \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} G_0(p) G_0(p) \quad (6)$$

which is logarithmically divergent if $D = 4$.

In order to apply the theory of perturbations we take D as $D = 4 - \varepsilon$ and if in (6) we consider a cut-off for p we get:

$$\Delta \Gamma_{\alpha\beta,\mu\nu} = -\frac{\mu^2}{2} I_{\alpha\beta,\sigma\rho} I_{\sigma\rho,\mu\nu} \frac{K_D}{\varepsilon \Lambda^\varepsilon} \left[\left(\frac{\Lambda}{q} \right)^\varepsilon - 1 \right] \quad (7)$$

where .

$$\frac{d^D p}{(2\pi)^D} = K_D p^{3-\varepsilon} dp, \quad K_D = [2^{D-1} \pi^{D/2} \Gamma(D/2)]^{-1}$$

2. The vertex-function equation. The Bethe-Salpeter equation containing the „ladder” and „parquet” diagrams is shown in fig. 1.

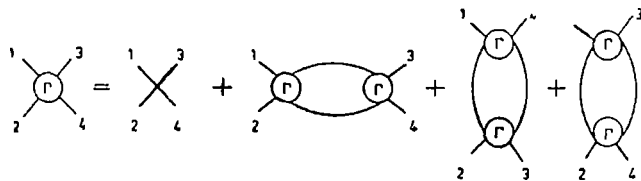


Fig 1

which is written down as:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\alpha\beta,\mu\nu}(x,y,z) = & \mu I_{\alpha\beta\mu\nu} - \beta \int_1^x dt [\Gamma_{\alpha\sigma,\mu\rho}(t,t,t) \Gamma_{\sigma\beta,\rho\nu}(t,t,t) + \Gamma_{\alpha\sigma,\nu\rho}(t,t,t) \Gamma_{\sigma\beta,\mu\nu}(t,t,t) \\ & + \Gamma_{\alpha\beta,\sigma\rho}(t,t,t) \Gamma_{\sigma\rho,\mu\nu}(t,t,t)] - \beta \int_x^y dt \Gamma_{\alpha\beta,\sigma\rho}(x,t,t) \Gamma_{\sigma\rho,\mu\nu}(t,t,t) - \beta \int_y^z dt \\ & \Gamma_{\alpha\beta\sigma\rho}(x,t,t,t) \Gamma_{\sigma\rho,\mu\nu}(y,t,t) \end{aligned} \quad (8)$$

$$\text{where } \beta = K_D / 2\varepsilon \Lambda^\varepsilon$$

$$x = (\Lambda/q_1)^\varepsilon; \quad y = (\Lambda/q_2)^\varepsilon; \quad z = (\Lambda/q_3)^\varepsilon, \quad t = (\Lambda/p)^\varepsilon$$

This equation will be solved using the notations:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\alpha\beta,\mu\nu}(x,y,y) &= \Gamma_{1\alpha\beta\mu\nu}(x,y); \quad \Gamma_{\alpha\beta\mu\nu}(x,x,x) = \Gamma_{0\alpha\beta\mu\nu}(x) \\ \Gamma_{\alpha\beta,\mu\nu}(x,y,z) &= T_1(x,y,z) I_{\alpha\beta\mu\nu} + T_2(x,y,z) R_{\alpha\beta\mu\nu} \\ \Gamma_{0\alpha\beta\mu\nu}(x) &= P_0(n) I_{\alpha\beta\mu\nu}, \quad R_{\alpha\beta\mu\nu} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mu\nu} \\ \Gamma_{1\alpha\beta\mu\nu}(x,y) &= P_1(x,y) I_{\alpha\beta\mu\nu} + P_2(x,y) R_{\alpha\beta\mu\nu} \end{aligned} \quad (9)$$

and from (8) we get:

$$\begin{aligned} T_1(x,y,z) = & \lambda - \beta(n+8) \int_1^x dt P_0^2(t) - 2\beta \int_x^y dt P_1(x,t) P_0(t) - 2\beta \times \\ & \times \int_y^z dt P_1(x,t) P_1(y,t) \end{aligned}$$

$$T_2(x, y, z) = -\beta(n+2) \int_x^y dt [P_1(x, t) + P_2(x, t)] P_0(t) - \quad (10)$$

$$-\beta \int_y^x dt [(n+2) \{P_1(x, t)P_1(y, t) + P_1(x, y)P_2(y, t) + P_2(x, t)P_1(y, t)\} + n P_2(x, t)P_2(y, t)] \quad (11)$$

In this equations we take $y = z$ and (10) - (11) becomes

$$P_1(x, y) = \lambda - \beta(n+8) \int_1^x dt P_0^2(t) - 2\beta \int_x^y dt P_1(x, t) P_0(t) \quad (12)$$

$$P_2(x, y) = -\beta(n+2) \int_x^y dt [P_1(x, t) + P_2(x, t)] P_0(t) \quad (13)$$

which from $x = y$ we get :

$$P_0(x) = \lambda - \beta(n+8) \int_1^x dt P_0^2(t) \quad (14)$$

This equation can be solved if we write (19) as :

$$\frac{\partial P_0(x)}{\partial x} = -\beta(n+8)P_0^2(x)$$

and performing the integral over x with the condition

$P_0(1) = \lambda$ we obtain .

$$P_0(x) = \lambda/t(x) \quad t(x) = 1 + \lambda\beta(n+8)(x-1) \quad (15)$$

The integral equation (12) for $P_1(x, y)$ can be written as :

$$\frac{\partial P_1(x, y)}{\partial y} = -2\beta P_1(x, y) P_0(y) \text{ with the condition } P_1(x) = P_0(x)$$

A solution of this equation has to be :

$$P_1(x, y) = \lambda t^a(x) t^b(y) \quad (16)$$

with $a + b = 1$ and this coefficients will be determined from

$$b \frac{dt(y)}{dy} = -2\beta\lambda \quad (17)$$

and $b = -2/n + 8$. $a = -\frac{n+6}{n+8}$

Using (16) we write $P_1(x, y)$ as :

$$P_1(x, y) = \lambda [t(x)]^{-(n+6)/(n+8)} [t(y)]^{-2/(n+8)} \quad (18)$$

and by the same method for $P_2(x, y)$.

$$P_2(x, y) = \lambda \frac{n+2}{n} \{ [t(x)]^{-6/(n+8)} [t(y)]^{-(n+2)/(n+8)} - [t(x)]^{-(n+6)/(n+8)} [t(y)]^{-2/(n+8)} \} \quad (19)$$

For $T_1(x, y, z)$ and $T_2(x, y, z)$ we obtain the expressions :

$$T_1(x, y, z) = \lambda [t(x)]^{-(n+6)/(n+8)} \left\{ \frac{n+6}{n+4} [t(y)]^{-2/(n+8)} - \frac{2}{n+1} [t(y)]^{-(n+6)/(n+8)} [t(z)]^{(n+4)/(n+8)} \right\} \quad (20)$$

$$T_2(x, y, z) = \frac{n}{\lambda} \left\{ \frac{6(n+2)}{4-n} [t(x)]^{-6/(n+8)} [t(y)]^{-(n+2)/(n+8)} - \frac{(n+2)(n+6)}{n+4} [t(x)]^{-\frac{n+6}{n+8}} [t(y)]^{-2/(n+8)} - \frac{(n+2)^2}{4-n} [t(x)t(y)]^{-6/(n+8)} [t(z)]^{(4-n)/(n+8)} + \frac{2(n+2)}{n+4} [t(x)t(y)]^{-(n+6)/(n+8)} [t(z)]^{(n+4)/(n+8)} \right\} \quad (21)$$

and with these results we get for $n = 3$

$$\begin{aligned} \Gamma_{0\alpha\beta\mu\nu}(k) &= \alpha k^\varepsilon I_{\alpha\beta\mu\nu} \\ \Gamma_1 &= \alpha q^{\varepsilon 9/11} k^{2\varepsilon/11} I_{\alpha\beta\mu\nu} + \alpha \frac{5}{3} [q^{6\varepsilon/11} k^{5\varepsilon/11} - q^{\theta\varepsilon/11} k^{2\varepsilon/11}] R_{\alpha\beta\mu\nu} \\ \alpha &= \frac{2\varepsilon}{(n+8)k_D} \cong \frac{16\pi^2\varepsilon}{11} \end{aligned} \quad (22)$$

Let us consider the vertex function $F_{\alpha,\beta}(q)$ obtained from the equation shown in fig. 2 or analitically :

$$F_{\alpha\beta}(q) = \delta_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \int_q^\Lambda \frac{\alpha^D p}{(2\pi)^D} F_{\gamma\nu}(p) G^2(p) \Gamma_{\alpha\beta\mu\nu}(p) \quad (23)$$

In this equation we put $F_{\alpha\beta}(q) = F(q) \cdot \delta_{\alpha\beta}$ and using (4) we get :

$$F(x) = 1 - \beta\lambda(n+2) \int_1^x dt F(t) P_0(t)$$

with the solution :

$$F(x) = [t(x)]^{-\frac{n+2}{n+8}}.$$

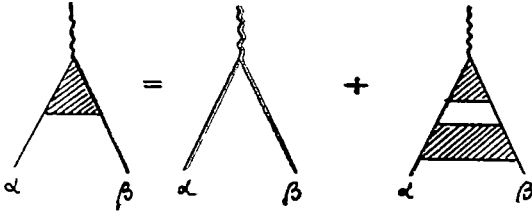


Fig 2



Fig 3

For $q \ll \Lambda$ and $n = 3$ we get

$$F(q) = \left[\frac{\alpha}{\lambda} q^\epsilon \right]^{5/11} = \left[\frac{16\pi^2 \epsilon}{11\lambda} q^\epsilon \right]^{5/11} \tag{24}$$

The expression for the polarization operator (fig. 3) is:

$$\Pi(q) = \frac{1}{2} \int_q^\Lambda \frac{d^D p}{(2\pi)^D} F_{\alpha\beta}(p) F_{\alpha\beta}(p) G^2(p) \tag{25}$$

which may be written as:

$$\Pi(x) = n\beta \int_1^x dt F^2(t) \tag{26}$$

or:

$$\frac{\partial \Pi(x)}{\partial x} = n\beta F^2(x) \tag{27}$$

with the condition $\Pi(1) = 0$

This equation has the solution

$$\Pi(x) = \frac{n}{4-n} \frac{1}{\lambda} \left\{ [t(x)]^{\frac{4-n}{n+8}} - 1 \right\} \tag{28}$$

or in the approximation $q \ll \Lambda$ and $n = 3$ we get:

$$\Pi(q) = \frac{3}{\lambda} \left(\frac{\alpha}{\lambda} q^\epsilon \right)^{-1/11} \tag{29}$$

The diagram for self-energy (fig 4) gives us for $\Sigma_{\alpha\beta}(k)$ the value:

$$\Sigma_{\alpha\beta}(k) = \Sigma(k) \vec{\delta}_{\alpha\beta} = -\frac{1}{3!} \int_k^\Lambda \frac{d^D q}{(2\pi)^D} G(\vec{p}) \int_p^\Lambda \frac{d^D q}{(2\pi)^D} \Gamma_{\alpha\beta\sigma\rho}(\vec{q}) \Gamma_{\sigma\rho\beta\alpha}(\vec{q}) G^2(\vec{q}) \tag{30}$$

where we take $\Gamma_{\alpha\beta\mu\nu}(q) = P_0(q) \cdot I_{\alpha\beta\mu\nu}$

and using (14) as:

$$P_0(k) = \lambda - \frac{(n+8)}{2} \int_k^\Lambda \frac{d^D p}{(2\pi)^D} G^2(p) P_0^2(\vec{p}) \tag{31}$$

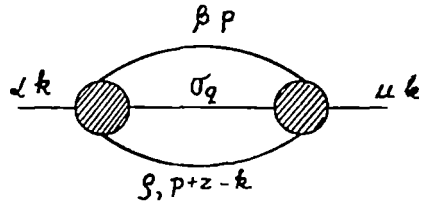


Fig 4

we get for $\Sigma(k)$ the value:

$$\Sigma(k) = -\frac{n+2}{n+8} \int_k^\Lambda \frac{d^D p}{(2\pi)^D} G(p) [P_0(p) - \lambda] = -\frac{n+2}{n+8} \int_k^\Lambda \frac{d^D p}{(2\pi)^D} G(\vec{k}-\vec{p}) [P_0(p) - \lambda] \quad (32)$$

Using this value for self-energy we get:

$$\Sigma_1(\vec{k}) = \Sigma(\vec{k}) - \Sigma(0) = -\frac{n+2}{n+8} \int_k^\Lambda \frac{d^D p}{(2\pi)^D} [G(\vec{k}-\vec{p}) - G(\vec{p})] P_0(\vec{p}) \quad (33)$$

or for $n=3$

$$\Sigma_1 = -\frac{5}{11} \int_k^\Lambda \frac{d^D p}{(2\pi)^D} [G(\vec{k}-\vec{p}) - G(\vec{p})] P_0(\vec{p}) \quad (34)$$

3. The calculation of the critical indexes. Near the critical point we consider that the Green function $G(k, \tau)$ susceptibility and specific heat have α the form:

$$\begin{aligned} G(k, \tau = 0) &\sim k^{-2+\eta} \\ \chi(\tau) &\sim G(k=0, \tau) \sim \tau^{-\gamma} \\ C_p(\tau) &\sim \Pi(0, \tau) \sim \tau^\alpha \end{aligned} \quad (35)$$

where η, ν, α have to be calculated as function of ϵ . Before we start the calculation of the critical index we have to remark that if function $F(q, A = 0)$ has the asymptotic form:

$$F(q, A = 0) = \text{const} [q]^{g(\epsilon, n)} \quad (36)$$

calculated in the limit of the large impuls and $g(\epsilon, n)$ is a critical index for $\tau = A^2 - A_c^2 = 0$ then in the limit of small impuls we have:

$$\lim_{q \rightarrow 0} F(q \neq 0, A) = F(A) \quad (37)$$

For the beginning let us calculate the index η from (35). The Green function $G(k, A)$ may be written as.

$$G(k, A) = [k^2 + A^2 - \Sigma_1(k)] \quad (38)$$

and in the limit $k \gg A$

$$G(A) = -\Sigma_1^{-1}(k) = Ak^{-(2-\eta)} \quad (39)$$

Using for $P_0(x)$ the expression (15) we get as function of k

$$P_0(k) = \frac{2\epsilon}{(n+8)k_D B^2} k^{\epsilon-2\eta} \quad (40)$$

and (34) becomes

$$k^{2-\eta} = \frac{2(n+2)}{n+8} \frac{\varepsilon}{k_D} \int \left[\frac{d^D p}{(2\pi)^D} \frac{1}{|k-p|^{2-\eta}} - \frac{1}{p^{2-\eta}} \right] \quad (41)$$

or using

$$\int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} = \frac{k_{D-1}}{2\pi} \int_0^\infty p^{3-\varepsilon} dp \int_0^\pi (\sin v)^{2-\varepsilon} dv$$

we get:

$$\eta = \frac{n+2}{2(n+8)} \varepsilon^2 \quad (42)$$

or for $n = 3$

$$\eta = \frac{5}{242} \varepsilon^2 \quad (43)$$

which is just the result given by Willson theory [1].

In order to calculate the index „ γ ” for $T \neq 0$ which is in fact the critical index for the magnetic susceptibility we use the Ward identity

$$\frac{\partial G^{-1}}{\partial A^2} = F(q) = 1 - \frac{\partial \Sigma(k=0, \tau)}{\partial A^2}$$

From this relation we obtain

$$r \equiv G = \lim_{q \rightarrow 0} \int_{A_C^2}^{A^2} F(q) dA^2 \quad (44)$$

and using $F(q) = \left[\frac{\alpha}{\mu} q^\varepsilon \right]^{\frac{n+2}{n+8}}$ for $x \approx \varepsilon$ we obtain

$$r = \int_{A_C^2}^{A^2} \varepsilon^{\frac{n+2}{n+8}} [A^2]^{\frac{n+2}{2(n+8)}} dA^2 = 2\varepsilon [A^2 - A_C^2]^{1 + \frac{n+2}{2(n+8)}} \quad (45)$$

and the critical index „ γ ” is

$$\gamma = 1 + \frac{n+2}{2(n+8)} \quad (46)$$

or for $n = 3$.

$$\gamma = 1 + \frac{5}{242} \quad (47)$$

The specific heat C_p near critical temperature is expressed as:

$$C_p = \text{const } \Pi(0) = \tau^\alpha$$

and taking for $\Pi(q)$ the value from (27-30) we get

$$\Pi(q) = \frac{n}{(4-n)\mu} \left(\frac{\alpha}{\mu} q^\varepsilon \right)^{\frac{n-4}{n+8}} \quad (48)$$

in the limit of small q we get

$$C_p = \text{const.} \cdot \varepsilon^{\frac{n-4}{n+8}} (A^2 - A_C^2)^{-\frac{\varepsilon(4-n)}{n+8}} \quad (49)$$

thus

$$\alpha = -\varepsilon \frac{4-n}{n+8} \quad (50)$$

and for $n = 3$.

$$\alpha = -\varepsilon \frac{1}{11} \quad (51)$$

(Received September 25, 1975)

REFERENCES

- 1 K.G. Wilson, Phys Rev Lett, 28, 548 (1972)
2. T. Tsuneto, E. Abrahams, Phys Rev Lett, 30, 217 (1973)
- 3 S.L. Ghinzburg, JETP 66, 647 (1974)
- 4 V.V. Sudakov, Dokl Akad Nauk SSSR, 171, 338 (1956)
- 5 I.T. Dyatlov, V.V. Sudakov, K.A. Ter-Martirosian, JETP, 32, 767 (1957)

METODA FUNCȚIEI DE VERTEX PENTRU TRANZIȚIILE DE FAZĂ ÎN MODELUL HEISENBERG ÎN $4 - \varepsilon$ DIMENSIUNI

(R e z u m a t)

Se studiază comportarea critică a feromagnetului Heisenberg prin asocierea cu fluc-tuațiile magnetizării a unui operator S care este considerat ca având n -dimensiuni. Prin rezolvarea ecuației Bethe-Salpeter pentru funcția de vertex Γ se calculează indicii critici care corespund cu valorile obținute de Wilson prin folosirea grupului de renormare.

SUR LES VALEURS DES EFFETS ISOTOPIQUES DES IONS
SECONDAIRES CX_2^+ FORMÉS DANS L'INTERACTION DE H_2^+ ET D_2^+
AVEC CX_4 ($X = H, D$)

E. CONSTANTIN

Dans deux notes précédentes [1, 2] nous avons comparé les sections efficaces relatives d'apparition des ions secondaires CX_2^+ formés dans l'interaction de H_2^+ (D_2^+) avec les méthanes deutériés CX_4 ($X = H, D$). Il résulte de cette comparaison que les effets isotopiques diffèrent parfois de ceux de la fragmentation induite par les électrons. En même temps il y a des différences entre les effets reliés avec les ions apparus dans l'interaction avec H_2^+ et ceux correspondents à D_2^+ . Dans les suivantes nous essayons d'expliquer ces différences.

Ainsi, comme remarque, on a constaté que, si on utilise H_2^+ comme projectile, la perte de H_2 par CH_4 est plus probable que la perte de D_2 par CD_4 . Si le projectile est D_2^+ , le phénomène est inverse, c'est le groupe D_2 qui se sépare plus aisément. Les valeurs du rapport $\gamma^{1,2}$ pour CH_2^+ (CH_4^+)/ CD_2^+ (CD_4^+) sont 1,3 — 1,4 ayant H_2^+ comme projectile et 0,8 pour D_2^+ .

Compte tenant de ces différences, nous supposons l'existence d'un chemin réactionnel C2 dont les ions secondaires sont CX_2^+ . La formation des ions CX_2^+ par ce chemin réactionnel peut s'expliquer en remarquant que l'abondance des ions CX_2^+ est plus élevée si les atomes X de l'ion projectile X_2 sont identiques avec les atomes X de la molécule symétrique CX_4 . On suppose donc que la réaction C2 consiste dans la rupture des liaisons H—H, respectivement D—D, de l'ion H_2^+ (D_2^+) suivie d'un recouplage des atomes ainsi libérés. Le schéma imaginé est ci-après présenté (fig. 1).

On remarque que la concordance avec les résultats rapportés demande l'hypothèse que la chance de la formation des molécules symétriques H_2 , D_2 soit plus élevée que celle des molécules non-symétriques HD (l'hypothèse I)

En même temps, si on compare la perte de D_2 (CD_4) avec la perte de D_2 (CD_3H , CH_2D_2) on observe^{1,2} que la probabilité de perte de D_2 par CH_2D_2 , $P(C-D_2) CH_2D_2$, est supérieure à $P(C-D_2)CD_4$ pendant que $P(C-D_2)CD_3H$ reste inférieure à $P(C-D_2)CD_4$. Dans l'idée des réactions C2, il résulte le schéma réactionnel donné sur la fig 2

Si on compare les ions et les molécules neutres formés dans les réactions 1, 2, 3 (fig 2) on voit que la partie neutre libéré est la même. La même observation peut se faire pour les réactions 4, 5, 6 où les groupes HD ont été mis en liberté D'autre part, les espèces ioniques dans les réactions 4, 5 (ou 2, 3) sont isotopiquement différentes. Il en résulte :

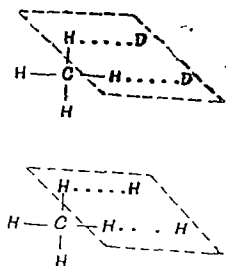


Fig 1

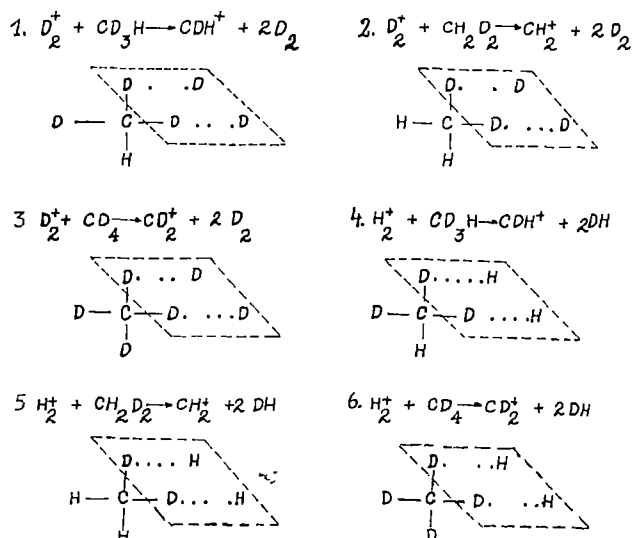


Fig. 2.

— la probabilité d'apparition des ions CXY^+ est plus élevée si on a $Y = X$ (l'hypothèse II).

— la probabilité que les ions CXY^+ apparaissent augmente aussi si on a $X = Y$ dans le fragment neutre mis en liberté (l'hypothèse III).

— en supposant que les deux conditions ci-dessus énoncées sont satisfaites mais il s'agit des molécules ayant différents degrés de deutération (par exemple les molécules impliquées dans les réactions 2 et 3) il y a toujours une chance plus grande pour la réaction qui conduit aux produits finals homogènes en D et H (IV). La réaction 2 est donc favorisée à la réaction 3: CH_2D_2 est non-homogène en D et H pendant que les produits CH_2^+ et D_2 sont homogènes.

La comparaison de la perte de HD et D_2 montre que HD (CD_3H) est plus susceptible à se rompre que $D_2(CD_3H)$. Ce comportement résulte aussi en considérant l'hypothèse II et III. En ce qui concerne les valeurs du rapport $CDH^+(CH_2D_2)/CD_2^+(CD_3H)$ elles sont déterminées par II pendant que celles du rapport $CH_2^+(CH_2D_2)/CD_2^+(CD_3H)$ montrent que, si les conditions II et III sont satisfaites, l'existence des ions CD_2^+ est favorisée par rapport à CH_2^+ .

(Manuscrit reçu le 21 octobre, 1975)

BIBLIOGRAPHIE

1. E Constantin, J Ch Abbe, Int. J. Mass Spectrom Ion Phys, envoyé pour publ
2. E Constantin, J Ch Abbe, Int. J. Mass Spectrom Ion Phys., envoyé pour publ

CU PRIVIRE LA EFECŢELE IZOTOPICE ALE IONILOR SECUNDARI CX_2^+
FORMAŢI ÎN INTERACŢIUNEA DINTRE H_2^+ ŞI D_2^+ CU CX_4 ($X = H, D$)

(R e z u m a t)

Din studiul efectelor izotopice H—D legate de ioni CX_2^+ ($X = H, D$) rezultă că aceşti ioni se formează şi prin reacţi ion-moleculă. Concoranţa cu rezultatele experimentale duce la formularea unor ipoteze cu privire la dependenţa probabilităţii acestui tip de reacţie de conţinutul în deuteriu al ionului CX_2^+ şi al fragmentului neutru eliberat, de omogenitatea în H sau D a reactanţilor şi produşilor.

ON THE TRANSFORMATION PROPERTIES OF THE SPIN-WAVE STATES IN B.C.C. FERROMAGNETIC ALLOYS IN THE HEISENBERG MODEL

V. CRIȘAN

In this paper we apply the consideration made by Brinkman and Eliot [1] about symmetry of magnetic ordered materials in ordered phase. The aim is to give a group characterization of spin-waves states which was done by the author [2, 3] using equation of motion and Green function technic [4] in the RPA.

The structure under consideration is a bcc Bravais lattice (CsCl type O_{Pm3m}) If the corner sites and the center sites will be called with A and B respectively, the Hamiltonian of the system may be written :

$$\mathcal{H} = -J_{AA} \sum_{\langle i,i' \rangle} \vec{S}_i^A \vec{S}_{i'}^A - J_{BB} \sum_{\langle j,j' \rangle} \vec{S}_j^B \vec{S}_{j'}^B - 2J_{AB} \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i^A \vec{S}_j^B - \mu g_A \sum_i \vec{H} \vec{S}_{iz}^A - \mu g_B \sum_j \vec{H} \vec{S}_{jz}^B$$

where, J_{AA} , J_{BB} and J_{AB} are the exchange integral between A atoms, B atoms and $A-B$ atoms respectively.

H is the magnetic field The atoms A and B are not equivalents Using Holstein-Primakoff transform for the spin operators in RPA the Hamiltonian becomes

$$\mathcal{H} = C_0 - \sum_{k_1, k_2} [(C_1 + C_4) b_{k_1} b_{k_1}^+ + (C_2 + C_3) b_{k_2} b_{k_2}^+ + C_5(b_{k_1} b_{k_1}^+ + b_{k_2}^+ b_{k_1})]$$

when the coefficients c_i depend of k [2] in special modes. The spin space group G_s is given by the direct product of the space group $Pm3m$ with spin rotations group about z axis c_∞

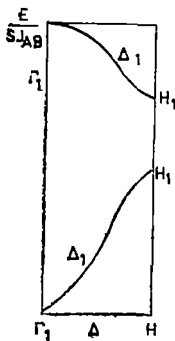


Fig 1

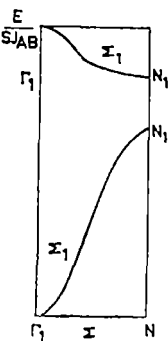


Fig 2

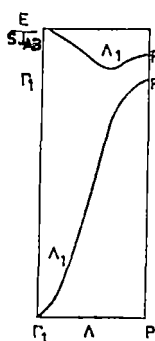


Fig 3

Time reversal does not add any additional degeneracy with respect to those given by the group G_s [5].

The space spanned by the b_{k_i} operators is reducible with respect to the group of the wave vector k By means of the group-theoretical methods we find the irreducible representations of the spin space group for 3 directions. The results are shown in fig 1 to fig 3 The symmetry coordinates are equal to b_{k_i} ,

b_{k_i} , respectively for all the directions under consideration so the normal coordinates are

$$c_{k\lambda} = \sum_{\mu=2}^2 \alpha_{\lambda\mu} b_{k\mu}$$

where λ gives the acoustical ($\lambda = 1$) and the optical ($\lambda = 2$) branches.

In a classical picture of spin waves [6] in the spin wave state $|\vec{k}\lambda\rangle$ the spin vectors of the sites $r_{\mu(n)}$ precess around z axis at a polar angle $\theta_{\mu} = \arcsin\left(\frac{2\alpha_{\lambda\mu}}{NS_s}\right)^{1/2}$ for a given μ with azimuthal angle $\Phi_n = \Phi_0 + \vec{k}(\vec{R}_n - Rn_0)$ where n denotes the unit cell. In a particular cell if $\mu \neq \mu'$ the spin vectors precess around z axis generally with a phase-difference given by

$$\Delta\varphi = \vec{k}(\vec{\rho}_{\mu} - \vec{\rho}_{\mu'}) \text{ if sign } \alpha_{\lambda\mu} = \text{sign } \alpha_{\lambda\mu'}$$

$$\Delta\varphi = \vec{k}(\vec{\rho}_{\mu} - \vec{\rho}_{\mu'}) + \pi \text{ if sign } \alpha_{\lambda\mu} = -\text{sign } \alpha_{\lambda\mu'}$$

In our case all the spins A from μ cell precess around z axis with the same angle, which is different from that of B atoms because $\alpha_{11} \neq \alpha_{12}$. But this relations can be drawn immediately on the basis of symmetry considerations.

In general all these information can be used in investigating the dispersion law by neutron scattering [7, 8] in picking out the most suitable reflection conditions to excite the particular (branch under consideration) motion of the spin vectors. In our case we cannot do that because the 2 branches have the same symmetry.

(Received October 23, 1975)

REFERENCES

- 1 W F Brinkman, R J Elliott, Proc Roy Soc, 294, 343 (1966)
- 2 V Crişan, M Crişan, Studia Univ Babeş-Bolyai, ser Phys, f 2, 69 (1971).
- 3 M Crişan, H McNeil, V Crişan, Studia Univ Babeş-Bolyai, ser Phys, f 1, 41 (1972)
- 4 V Crişan, M Crişan, Studia Univ Babeş-Bolyai, Ser Phys, f 1, 91 (1973)
- 5 E P Wigner, *Group Theory and Its Application*, New York, 1959
- 6 F Leoni, C Natoli, Nuovo Cimento, 55 B, 211 (1968)
- 7 F Leoni, C Natoli, A Tucciarone, Nuovo Cimento, 62 B, 265 (1969)
- 8 F Leoni, C Natoli, Physica, 40 553 (1969)

PROPRIETĂȚILE DE SIMETRIE A UNDELOR DE SPIN ÎN ALIAJE CVC FEROMAGNETICE ÎN MODEL HEISENBERG

(Rezumat)

S-au studiat, folosind metodele clasice din teoria grupurilor, proprietățile de simetrie a stărilor de undă de spin, pornind de la grupul spațial al cristalului

E.P.R. OF Mn(II) ION IN WATER — ETHANOL MIXTURES

V. ZNAMIROVSKI, O. COZAR and AL. NICULA

The presence of the ethanol in water leads to an increase in the hydrogen bonding number and consequently to a more highly ordered solution structure [1]

The structuring effect of the ethanol in water was reported in our previous papers on the EPR of copper (II) ion [2–3] and vanadyl ion [4]. As an extension, we have now investigated the EPR of Mn(II) ion in the water-ethanol mixtures in connection with the structuring effect of the ethanol in water.

The EPR spectra of Mn(II) ion ($3d^5$, $S = 5/2$, $I = 5/2$) can be interpreted by using the spin — Hamiltonian

$$\mathcal{H} = g\beta HS + aIS + D[S_z^2 - 1/3(S+1)S] + E(S_x^2 + S_y^2)$$

where D and E are the axial and rhombic parameters respectively. The two last terms forms the so-called zero-field-splitting term ($z.f.s.$) which is zero in a cubic symmetry but it is very sensitive to amount of distortion of the ligand-field symmetry. The cubic symmetry is not retained by Mn(II) ion when it is immersed in a liquid under the action of solvent collision, ligand exchange or lattice fluctuations [5]. The dominant relaxation process which determines the EPR linewidth is due to the modulation of $z.f.s.$

tensor [6–7]. The $z.f.s.$ parameters of Mn(II) ion are different magnitudes in vitreous and crystalline media [8].

Our experiments were carried out in both liquid and frozen solutions, all the samples containing the same quantity (10 mg/cm^3) of $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$.

The EPR spectra were recorded with a JES-3B spectrometer working at X-band frequencies with 100 Kc s^{-1} magnetic field modulation.

At room temperature, the gradual addition of ethanol in water leads to an increase of the linewidths, measured peak-to-peak in the EPR derivative spectrum (fig 1) which is centered at $g_{\text{eff}} = 2$. This suggests that the ethanol in aqueous solutions is a „former of structure” because it leads to an increase of the

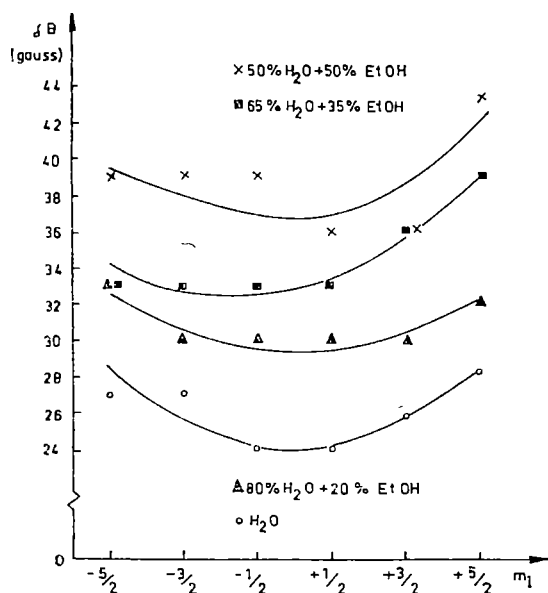


Fig 1 Influence of ethanol concentration in water on the EPR linewidths of Mn(II) ion at room temperature

correlation time τ which is dependent on the viscosity η of the mixtures. At room temperature the linewidth is given [6] as $T_2^{-1} = 32/5 \langle \Delta^2 \rangle \tau$, where $\Delta^2 = (2/3) D^2 + 2E^2$.

In agreement with recent experimental data [9–10] we obtained that the linewidths of the resonances in pure water increase with the decreasing temperature until $-20^\circ C$ where no hyperfine lines are resolvable. The spectrum appears as a simple broad absorption line characteristic for the polycrystalline state (fig. 2).

Unlike this, in water-ethanol mixture the hyperfine structure does not disappear with the decreasing temperature (fig. 3). The hyperfine structure remains well resolved at low temperatures even at liquid nitrogen temperature.

This is consistent with the hypothesis that water-ethanol mixture freezes in a vitreous state. Here, the matrix effect is more evident than in the case of pure water which freezes in polycrystalline state.

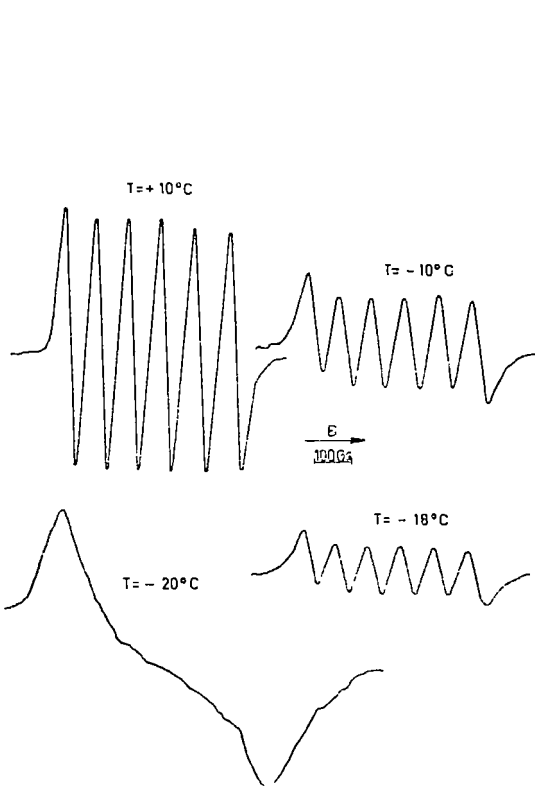


Fig 2 EPR spectrum of $Mn(II)$ ion in pure water for decreasing temperature

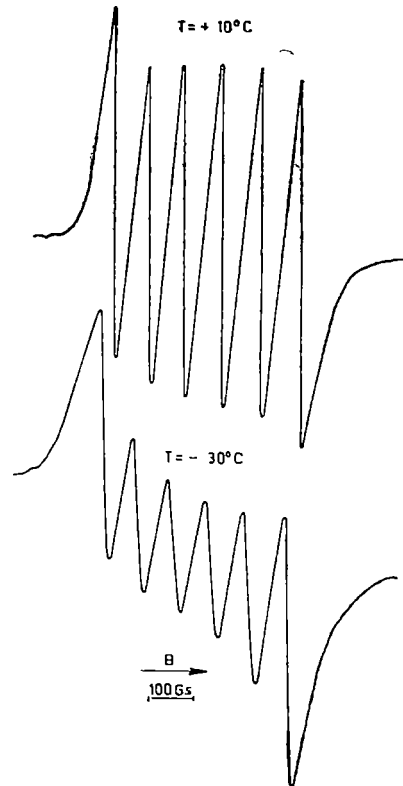


Fig 3 EPR spectrum of $Mn(II)$ ion in 80% water + 20% ethanol for different temperatures

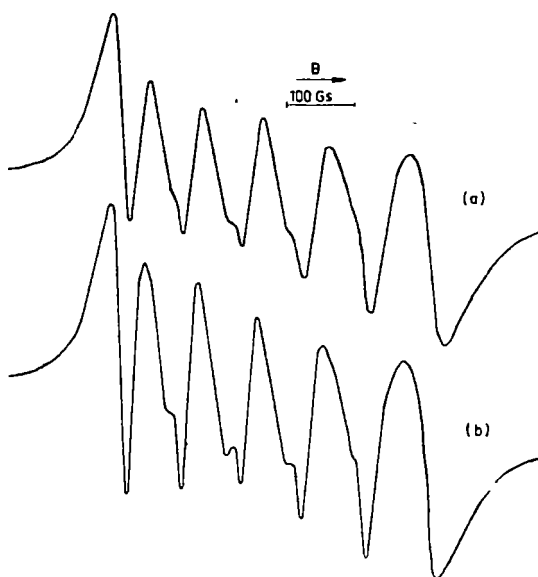


Fig 4. EPR spectra of Mn(II) ion in 20% (a) and 35% (b) ethanol concentration in water at 77 K

At an higher concentration of ethanol in water it noticed that the hyperfine structure lines are slightly distorted as a consequence of a superposition effect of two resonances (fig. 4).

This may be attributed to a stronger distortion effect of the complex as a consequence of the structuring effect of alcohol in water. More than that, the ethanol molecules can enter in the first coordination sphere as ligand the result being consistent with those in methanol [11] or acetoneitrile solutions [12]

(Received October 23, 1975)

REFERENCES

1. F Franks and D J.G Ives, *Quart Rev*, *1*, 20 (1966)
2. V. Znamirovski and O Cozar, *Acta Phys Pol*, *A42*, 3, (1972)
3. O Cozar, V Znamirovski and I Haiduc, *J Mol Struct*, *31*, 153 (1976)
4. V Znamirovski, O Cozar and A Nicula, *Mol Phys*, *27*, 273 (1974)
5. L Burlamacchi and M Romanelli, *J Chem Phys*, *58*, 3609 (1973)
6. A Hudson and G.R Luckhurst, *Mol Phys*, *16*, 395 (1969)
7. L Burlamacchi, G Martini and M Romanelli, *J Chem Phys*, *59*, 3008 (1973)
8. B T Allen, *J Chem. Phys*, *43*, 3820 (1965)
9. L. Burlamacchi, *JCS. Faraday II*, *71*, 54 (1975)

- 10 F.M. Gumerov, B.M. Kozyrev and G.P. Vishnevskaja, *Mol Phys*, **29**, 937 (1975)
11 H. Levanon and Z. Luz, *J. Chem. Phys*, **49**, 2031 (1968)
12 S.I. Chan, B.M. Fung and H. Lutje, *J Chem Phys*, **47**, 2121 (1967)

R E P A IONULUI Mn(II) ÎN AMESTECURILE APĂ-ETANOL

(R e z u m a t)

Se face un studiu REP al ionului Mn(II) în amestecurile apă-etanol, la temperatura camerei și la 77 K. Rezultatele obținute confirmă acțiunea structuralizatoare a alcoolului în apă. Aceasta constă în frinarea modului tensorului z.f.s., fapt care se manifestă prin creșterea lărgimii liniilor de structură hiperfină. La 77 K se constată că amestecurile apă-etanol îngheață în stare vitroasă, spre deosebire de apa pură care îngheață în stare cristalină.

NOTEINSTALAȚIE PENTRU ANALIZE DE COMPOZIȚIE BAZATE PE
ABSORBȚIA NEUTRONILOR

T. FIAT și L. DĂRĂBAN

Determinarea concentrației unui element prin absorbție de neutroni se reduce la măsurarea coeficientului de absorbție a neutronilor, μ , din legea de atenuare:

$$I = I_0 \exp [-\mu x] \quad (1)$$

aceasta fiind o metodă avantajoasă prin simplitatea și rapiditatea cu care se pot face determinările experimentale [1-4]

Deoarece coeficientul de absorbție liniară a neutronilor depinde de densitatea atomilor absorbanți din probă și de secțiunea totală de absorbție, putem determina concentrația atomilor absorbanți folosind relația

$$C(\%) = \frac{A \ln \frac{I}{I_0}}{N \sigma \cdot d \cdot \rho} \cdot 100 \quad (2)$$

unde I_0 și I = intensitatea fluxului de neutroni măsurat în absența probei, respectiv după trecerea lor prin probă,

A = greutatea atomică a elementului cercetat;

N = numărul lui Avogadro;

σ = secțiunea eficace totală (de absorbție și împrăștiere) a speciei respective de atomi,

d = grosimea probei;

ρ = densitatea probei

Având în vedere faptul că pentru a obține o precizie satisfăcătoare este necesar ca σ al elementului cercetat să fie mult mai mare decât al celorlalți constituenți, metoda poate fi aplicată la determinarea concentrațiilor de Li^6 , B^{10} , Cd^{113} și a unor pământuri rare, care au secțiuni eficace de absorbție a neutronilor termici foarte mari [5]

Efectuarea unor astfel de analize implică construirea unei instalații care să cuprindă o sursă de neutroni pentru laborator, un detector de neutroni termici și moderatorul

Am folosit o sursă de neutroni Am—Be de 0,033 Ci, care dă un spectru continuu de neutroni cu energia maximă de 11 MeV. Cu ajutorul ei se pot obține neutroni de 5 MeV, 3 MeV, 0,5 MeV și termici. Fondul gama este sub 4,43 MeV [1, 6]

Ca detector de neutroni termici am folosit un cristal scintilator de $\text{ZnS}(\text{Ag}) + \text{B}^{10}$ de fabricație „Gammas” cu o eficacitate de $\sim 1\%$, diametrul de 4 cm, cuplat la fotomultiplicatorul $\Phi \ni \text{Y} - 19\text{M}$ a unui radiometru TISS Toate măsurătorile s-au făcut de cinci ori a câte 5 minute, obținîn-

du-se o stabilitate foarte bună pentru această instalație (la viteza de numărare între 500 și 2000 imp/min. abaterea standard a mediei varînd între 5 și 20 imp/min). Cristalul scintilator [7, 8] poate face o măsurătoare absolută de flux pentru neutroni de energie între 0—10 KeV datorită reacției $B^{10}(n, \alpha)Li^{17}$, dar determinarea neutronilor se poate face și pînă la cîțiva MeV, însă cu eficacitate din ce în ce mai redusă. Este practic insensibil la radiații gama. Eficacitatea neutronilor/eficacitatea gama = 10^5 pentru eficacități ale neutronilor de 1%.

Ținînd cont că o parte din hidrocarburile solide sînt ușor de manipulat și au proprietăți moderatoare la fel ca apa, ele sînt preferate în aceste experiențe [9].

Fluxul de neutroni măsurat în funcție de grosimea stratului de parafină, menținînd detectorul fix la 40 cm de sursă, este echivalent cu fluxul de neutroni pe care l-am obține deplasînd detectorul într-un mediu de parafină la distanțe din ce în ce mai mari de sursă. Pentru parafina folosită termalizarea neutronilor este maximă la 5 cm (fig. 1, curba 1).

Punînd în fața conținerului sursei o placă de cadmiu cu grosimea de 4 mm, diametrul de 12 cm și diametrul fantei de 4 cm, se aproximează foarte bine o sursă plană. Dacă sursa plană cuprinsă în planul (xy) emite Q neutroni/sec.cm², atunci pe axa z , într-un mediu considerat infinit, rezolvînd ecuația de difuzie [5], se obține următorul flux.

$$I(z) = \frac{Q}{\Sigma_a L} \exp(-z/L) \text{ pentru } z > 0 \quad (3)$$

unde: $\Sigma_a = 2,26 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$

și $L = 2,19 \text{ cm}$ sînt parametri de difuzie a neutronilor termici ($T_0 = 293,6^\circ\text{K}$) pentru parafină.

Rezultatele experimentale obținute cu geometria de măsurare arătată în fig. 1, aproximează curba teoretică dată de relația (3) pe prima porțiune a curbei 2, aceasta fiind porțiunea care ne interesează pe noi între 4 și 9 cm grosime a stratului de parafină. Avînd în vedere că avem un mediu finit se pot face corecții care vor explica scăderea bruscă a curbei 2 de la 9 cm în sus, folosind relația dată în lucrarea [5].

$$I(z) = \frac{Q}{\Sigma_a L} \frac{\sin h\left(\frac{a-z}{L}\right)}{\cos h(a/L)} \quad (4)$$

unde a este distanța de la sursa plană la granița mediului în planul xy . În cazul nostru $a = 13 \text{ cm}$ și relația (4) dă rezultate relativ bune.

Curba 3 (fig. 1) reperată pe scara din dreapta este diferența primelor două și reprezintă gradul de focalizare a neutronilor. Palierul curbei 2 indică un fascicul paralel de neutroni.

Optimizarea sistemului colimare-protecție s-a făcut cu ajutorul unui strat de parafină cu un conținut de ~3% acid boric, avînd grosimea de 13 cm de la sursa plană în sus, pe o lungime de 20 cm, și 8 cm de la aceasta în jos.

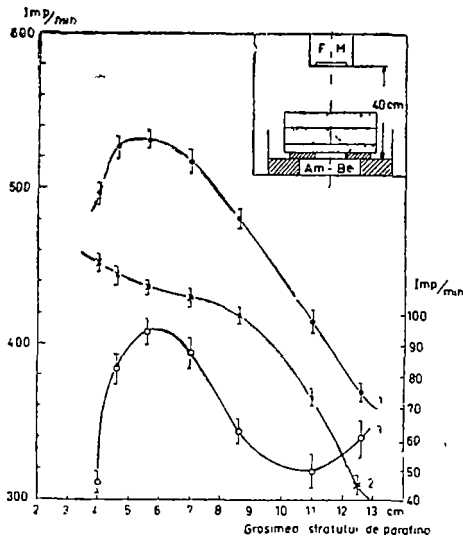


Fig 1 Aproximarea unei surse plane

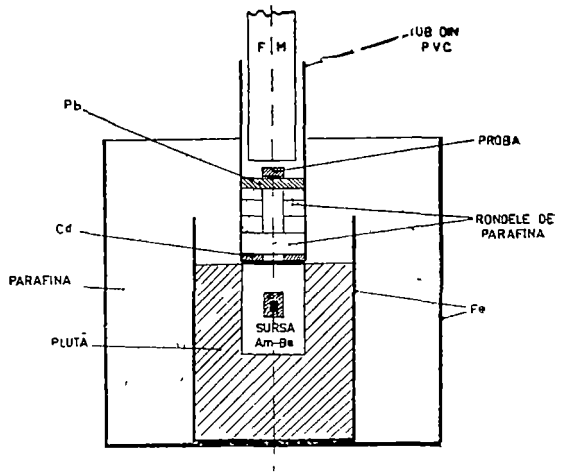


Fig 2 Schema instalației

Colimarea fascicolului de neutroni (fig 2) se face prin absorbția lui în pereții canalului. În acest caz se pun în evidență niște reflexii neglijabile în jurul punctului situat la 17,5 cm distanță de sursa plană (fig 3, curba 1). De asemenea, divergența inițială a fascicolului se păstrează astfel încât fluxul măsurat pe axa canalului, la distanțe din ce în ce mai mari, scade în mod constant urmînd o lege de tipul (1) Fluxul relativ măsurat de detectorul de neutroni termici crește brusc, punînd în canal o rondea de parafină pură avînd grosimea de 1,5 cm (fig 3, curba 2) apoi mărînd grosimea stratului de parafină fluxul rămîne aproximativ constant (fig 3, curbele 3 și 4) Abaterea standard a mediei pentru fiecare punct de pe curbe este maximum ± 10 imp/min

S-a făcut corecția „diferență de cadmiu” cu o foiță de 0,5 mm [1]. Astfel, s-a determinat că sursa plană dă un procent de 38,5% neutroni sub 0,4 eV (măsurătoare făcută cu fotomultiplicatorul lipit de sursa plană). La 15 cm distanță de sursa plană s-a măsurat prin aceeași metodă un procent de 61,5% neutroni cu energii sub 0,4 eV

Rezultă că absorbția în pereții canalului nu se face integral, ci există un număr de neutroni termici care se reîntorc în canal, ceea ce ar fi în concordanță cu punctul de focalizare obținut la 17,5 cm (fig 3) Folosind o rondea de parafină de 4 cm grosime s-a determinat, la 15 cm de sursa plană, cu foița de cadmiu lipită de fotomultiplicator, un procent relativ de 73,4% neutroni cu energii sub 0,4 eV

Efectul de termalizare produs de parafina din canalul instalației se vede în figura 4 Măsurarea fluxului de neutroni s-a făcut cu fotomultiplicatorul în trei poziții fixe, indicate în dreptul curbelor.

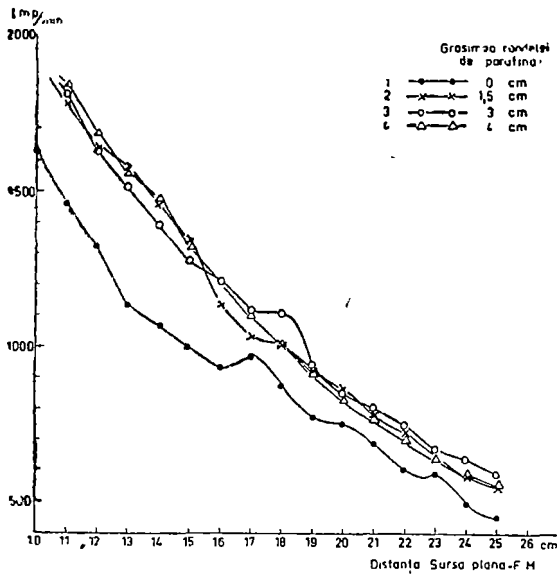


Fig 3 Variația fluxului de neutroni pe axa canalului

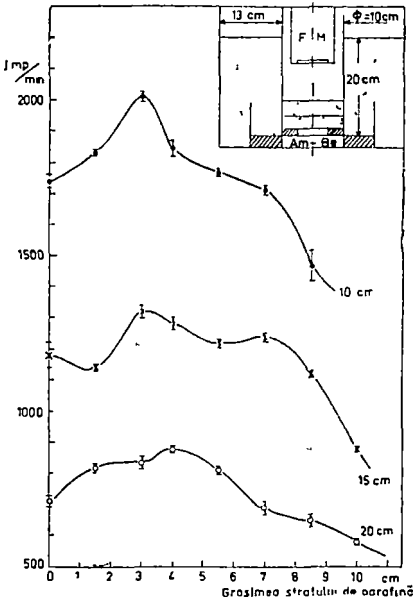


Fig 4 Termalizarea neutronilor în canalul instalației

Nu a fost efectuat pînă în prezent un studiu sistematic de optimizare a factorului de moderare-coltare în cazul generatoarelor de neutroni [6, 10], dar aceste probleme sînt în atenția noastră.

În condiții de ecranare a fondului gama din canal se pot face determinări de concentrații prin înregistrarea radiației gama de dezexcitare a nucleelor din probă, produsă prin reacțiile de captură a neutronilor

(Intrat în redacție la 21 februarie 1975)

BIBLIOGRAFIE

- 1 T. Născuțiu, *Metode radiometrice de analiză*, Ed Acad, București, 1971
- 2 I. Chereji, *St Cerc Fiz*, 25, nr 2, 217, (1973)
- 3 J. Tolgyessy și V. Dedek, *Jaderna energija*, 12, 81, (1966)
- 4 D. D. De Ford și R. S. Bramann, *Anal Chem*, 38, 1765, (1958)
- 5 K. H. Beckurts și K. Wirtz, *Neutron Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1964
- 6 J. E. Teodorescu, *Generatoare de neutroni - principii și utilizări*, Ed Acad, București, 1964
- 7 P. G. Koonitz, G. R. Keepin și J. Ashley, *Rev Sci. Instr*, 26, 352, (1955).
- 8 T. V. Timofeeva, S. F. Hormuško, *Izv Akad Nauk SSSR*, 7, Nr 1, 14, (1958)
- 9 P. A. Egelstaff, *Thermal neutron scattering*, Acad Press, New York, 1965
- 10 M. Kuchle, *Nukleonik*, 2, 131, (1960)

DISPOZITIV PENTRU DETERMINAREA REZISTIVITĂȚII ELECTRICE LA METALE ÎN INTERVALUL DE TEMPERATURI 80 — 700 K

IOAN ARDELEAN

Se descrie un dispozitiv în care se folosește metoda celor patru sonde pentru determinarea rezistivității electrice la metale și aliaje, în vid, în domeniul de temperaturi 80—700 K. Dispozitivul poate fi utilizat, la nevoie, și la temperaturi mai înalte (până la 1000 K).

În figura 1 este prezentat, în secțiune, dispozitivul realizat

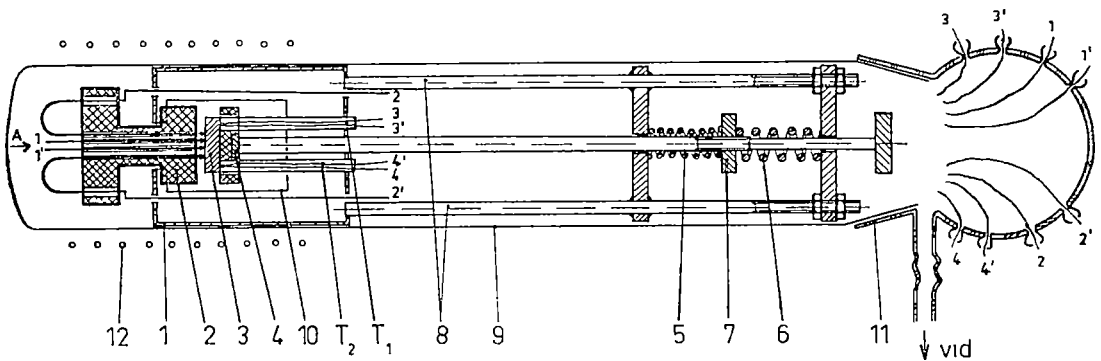


Fig 1 Secțiunea longitudinală a dispozitivului de măsurare a rezistivității 1 Port proba, 2 suport de ceramică cu cele patru sonde, 3, proba, 4 cilindru de oțel inoxidabil, 5 și 6 resorturi, 7. piuliță, 8 cilindru din oțel inoxidabil, 9, tub de cuarț cu șlif; 10 fereastră pentru introducerea probei; 11 cap de distribuție de sticlă cu șlif, 12 cuptor electric, T_1 și T_2 — termocuple, 1 și 1' — sonde pentru tensiune și 2 și 2' — sonde pentru curent

Port proba 1 este din oțel inoxidabil și susține în partea superioară suportul de ceramică cu patru sonde din wolfram colmiare și echidistante ($d \approx 1,5$ mm) Vederea din A privind dispunerea sondelor în suport este dată în figura 2 Suportul cu cele patru sonde 2, a fost realizat folosindu-se metoda descrisă în lucrarea [1]. Proba 3 se sprijină pe un suport din ceramică fixat pe un cilindru de oțel inoxidabil 4 Datorită faptului că port proba este din oțel inoxidabil, în interiorul ei se realizează mai bine omogenizarea căldurii iar stabilizarea temperaturii este mai rapidă Pentru măsurarea temperaturii în tot intervalul de utilizare se folosesc două termocuple Termocuplul T_1 este de cupru-constantan și se poate folosi de la temperatura azotului lichid pînă la 400°C, iar termocuplul T_2 este de Pt-PtRh și se folosește de la temperatura camerei în sus. Tija de ceramică în care este montat termocuplul T_1 este mobilă, ceea ce permite ca să fie scos, la nevoie, în afara domeniului unde temperatura depășește 400°C, pentru evitarea oxidării lui. Contactul mecanic între probă și sonde se realizează prin presare cu

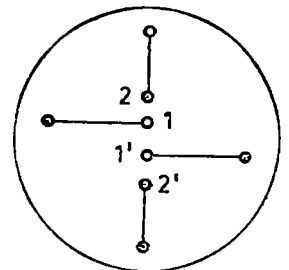


Fig 2 Vederea din A (vezi fig 1) privind dispunerea sondelor în suport

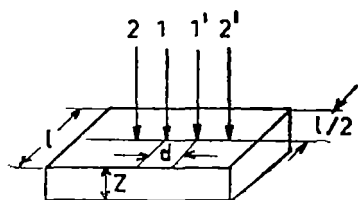


Fig 3 Dispunerea sondelor în raport cu proba 3

ajutorul unui sistem de două arcuri 5 și 6, care pot fi astfel potrivite cu ajutorul piuliței 7 încît forța de apăsare să fie cît mai mare, iar în timpul variației temperaturii să rămînă aproximativ constantă. De remarcat este faptul că și sondele sînt arcuite

Sistemul astfel realizat se introduce într-un tub de cuarț 9 cu șlif pe care se montează un cap de distribuție de sticlă 11 Prin capul de distribuție se scot spre exterior firele de conexiuni de la sonde și termocuple, iar lateral acesta are un tub de racord la instalația de vid. Dimensiunile port probei sînt astfel alese încît să se realizeze contact cu tubul de cuarț în vederea realizării unui mai bun schimb de căldură. În figura 1 n-am redat conductorii de conexiuni întrucît în afara port probei 1 legătura cu sistemul de arcuri se realizează prin doi suportți cilindrici 8 din oțel inoxidabil, astfel încît spațiul rămas disponibil este mare și nu se impun nici un fel de restricții în acest sens

Cu ajutorul cuptorului 12 se poate varia temperatura, iar în cazul efectuării măsurătorilor de la azot lichid această parte a dispozitivului se introduce într-un vas Dewar cu azot lichid

Dispozitivul permite efectuarea măsurătorilor pe probe cu forme geometrice și dimensiuni diferite În cazul cînd proba are o față plană și forma geometrică oarecare, astfel încît să fie îndeplinite condițiile $Z \geq 2d$ și $l \gg d$ [2] (vezi figura 3), pentru calculul rezistivității electrice se folosește relația

$$\rho = 2\pi d \frac{U}{I}$$

unde d — distanța dintre sonde,

U — tensiunea măsurată între electrozii 1 și 1',

I — curentul care trece prin probă.

Dacă proba este subțire, astfel încît $Z < d/2$, atunci conform [3] pentru calculul rezistivității electrice se folosește relația

$$\rho = 2\pi Z \frac{U}{I}$$

unde Z — grosimea probei

Pentru etalonarea dispozitivului s-a folosit o probă de Ni cu puritatea de 99,5%. Rezultatele obținute au fost comparate cu cele cunoscute din literatură [4] În acest sens, în figura 4 am reprezentat variația rezistivității electrice, de unde se observă o concordanță foarte bună a rezultatelor noastre cu cele din literatură Valoarea mai mare a rezistivității obținute de noi este datorată gradului de puritate a Ni Astfel, dispozitivul construit

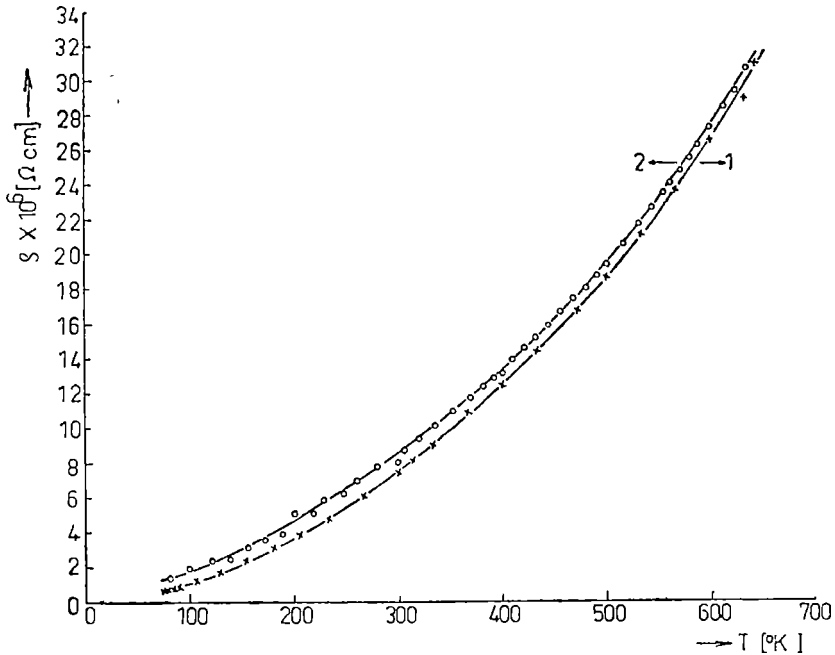


Fig. 4 Variația rezistivității Ni în funcție de temperatură 1 conform datelor din [4] și 2 rezultatele obținute de noi

poate fi utilizat într-un domeniu foarte larg de temperaturi pentru măsurarea rezistivității electrice la metale și aliaje, în vid. Domeniul de măsurare poate fi extins și la temperaturi mai înalte (pînă la 1000 K)

(Intrat în redacție la 2 septembrie 1975)

BIBLIOGRAFIE

- 1 L. Stănescu și O. Pop, Buletinul IP Cluj, nr 6, 103 (1963)
- 2 V.A. Bruk, V.V. Garshenin, A.I. Kurnasov, *Semiconductor Technology*, Mir Publishers, Moscow, 1969
- 3 Gh. Ilonca, *Studia Univ Babeș-Bolyai, ser Math-Phys*, f 1, 127 (1967)
- 4 J.E. Lavine, *Phys Rev*, 123, 1273 (1961)

DEVICE FOR ELECTRICAL RESISTIVITY DETERMINATION IN METALLIC SAMPLES, IN THE 80–700°K TEMPERATURE RANGE (Summary)

A device using the four probe technique for determining the electrical resistivity of metals and alloys, in vacuum, in the 80–700°K temperature range is described. This device can be used, when necessary, at temperatures till 1000°K, and the measurements can also be performed in controlled atmosphere



În cel de al XXI-lea an de apariție (1976) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* cuprinde fasciculele :

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

На XXI году издания (1976) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* выходят следующими выпусками :

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

Dans leur XXI-e année de publication (1976) les *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* comportent les fascicules suivants :

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.

Lei 10