

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

PHYSICA

1975

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR ȘEF: Acad. prof. ȘT. PASCU

**REDACTORI ȘEPI ADJUNCTI: 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,
aslst. O. COZAR, (secretar de redacție)**

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

PHYSICA

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

SUMAR — CONTENTS — SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| GH ILONCA, I POP, The Anomaly of the Hall Effect in Ni-Al Alloys ● Efectul Hall în aliajele de Ni-Al | 3 |
| N VEZENTAN, O COZAR, I MILEA, Studiul RES al dietilditiofosfatului de cupru (II) ● ESR Study of Copper (II) Diethyldithiophosphate | 10 |
| P ȘTEȚIU, V MILITARU, Program destinat minicalculatorului HP9810A pentru prelucrarea datelor experimentale privind unele fenomene de transport în semiconductori de impuritate ● A Program Destinated to HP 9810A Minicomputer, for Interpretation of Experimental Data on some Transport Phenomena in Impurity Semiconductors | 14 |
| I. STĂNESCU, I ARDELEAN, D STĂNESCU, I HOȘCIUC, Structura și conductibilitatea electrică a unor sisteme pe bază de V ₂ O ₅ cu formatori de fază vitroasă ● Structure and Electrical Conductivity of Some V ₂ O ₅ Systems with Glass Formers | 24 |
| O COZAR, V ZNAMIROVSCHI, I HAIIDUC, On the Metal—Ligand Bonding in Copper(II)—Bis(8-Hydroxyquinolate) ● Asupra legăturii metal—ligand în cupru(II)—bis (8-hidroxichinolinat) | 29 |
| L ONIȚIU, Determinarea unor mărimi moleculare din măsurători ultrasonice ● Détermination de quelques grandeurs moléculaires par mesurages ultrasoniques | 37 |
| F BOTA, I COVACI, R V BUCUR, Studiul teoretic al oxidării anodice a hidrogenului dizolvat în strat subțire de paladiu, prin electroliza la curent constant (II) ● Theoretical Study of the Anodic Oxidation of Hydrogen Dissolved in a Thin Palladium Layer by Electrolysis in Constant Current (II) | 41 |
| S COLDEA, Application of the Thorne-Enskog Theory to Evaluate the Transport Coefficients in the Binary Liquid Metal Mixtures ● Aplicarea teoriei Thorne-Enskog la calculul coeficienților de transport în amestecuri binare de metale lichide | 47 |
| F PUSKÁS, Efectul Seebeck de suprafață la ZnO policristalin ● Surface Seebeck Effect of Polycrystallin—ZnO | 51 |
| O POP, I, STĂNESCU, Considerații asupra forței termoelectromotoare la sistemul semiconductor Cr ₂ O ₃ —BeO ● On the Thermoelectromotive Force of the Cr ₂ O ₃ —BeO System | 55 |

- O POP, A NEDA, L STANESCU, L HOMORODEAN, Difuzivitatea termică a oxizilor Cr_2O_3 și SnO_2 ● Thermal Diffusivity of Cr_2O_3 and SnO_2 Oxides 59
- M CRIȘAN, R GH. POP, Effect of Magnetic Impurities on the Itinerant-Electron Antiferromagnet ● Efectul impurităților magnetice asupra antiferomagnetismului de bandă 63
- E CONSTANTIN, J CH. ABBE, Transfert de charge et réactions ion-molécule dans l'interaction de H_2^+ et $\text{CH}_n\text{D}_{4-n}$ ● Transfer de sarcină și reacții ion-moleculă în interacțiunea dintre H_2^+ și $\text{CH}_n\text{D}_{4-n}$ 69
- E TRIF, AL. NICULA, EPR of Gd^{3+} Ions in S(l) Sites of Synthetic Zeolite ● RPE a ionului Gd^{3+} în pozițiile S(l) a zeoliților sintetici 74
- Note — Notes
- I MILEA, Obținerea scârilor micrometrice prin mijloace simple ● Sur l'obtention des microéchelles avec des moyens simples 79

THE ANOMALY OF THE HALL EFFECT IN Ni-Al ALLOYS

GH. ILONCA and IULIU POP

In this paper was studied the relation between spontaneous Hall constant R_s , spontaneous magnetization σ_s , electrical resistivity ρ , magnetic part of resistivity ρ_m and phononic part of resistivity ρ_F , in the solid solutions of nickel-aluminum alloys with 1%, 2%, 4%, 6%, 8% and 10% at concentrations Al in Ni. The measurements performed at temperatures between 77°K and 750°K pointed out that there is a temperature range, where the spin-wave model is well verified (in agreement with the $T^{3/2}$ law) This study allowed us to separate the temperature range in which the mechanism of conduction electrons scattering on spin-wave prevails from the temperature range, in which the scattering of the conduction electrons on spin-waves in interaction is predominant

Introduction. The connection between the Hall effect, electrical resistivity and spontaneous magnetization studies represents a special interest in ferromagnetic alloys. According to the recent investigations, the anomalous Hall effect in ferromagnetic materials is the result of the spin-orbit interaction of conduction electrons which participates in different scattering mechanisms.

The published theoretical works on the Hall effect are dealing with the study of spin-orbit interaction of conduction and localized electrons, associated to the different scattering mechanisms of conduction electrons such as:

— scattering on impurities [1, 2], on phonons [3], on impurities and phonons [4–6], on spin waves [7], on impurities and spin-waves [8] and on lattice defects, on phonons and spin-waves. Taking into account all these interactions between the spontaneous Hall constant R_s and the electrical resistivity the following general analytical form can be written.

$$R_s = \alpha_1 \rho_0 + \alpha_2 \rho_m + \beta_1 \rho_F^2 + b \rho_0^2 + \beta_2 \rho_0 \rho_m + \beta_3 \rho_0 \rho_F + \beta_4 \rho_m \rho_F,$$

where ρ_0 , ρ_F and ρ_m are the remanent, phononic and magnetic contributions of the electric resistivity.

The theoretical formulas resulted from a differentiated study of different models require to be experimentally verified, establishing in this way the temperature ranges of their validity and the specific mechanisms for the transport phenomena, in ferromagnetic materials.

The samples preparation and experimental technique. The Ni—Al alloys were obtained by melting the components in a Tammann furnace under a vacuum of 10^{-4} mm Hg. A mass of 20 gr. of alloys was melted

in a graphite crucible of spectral purity. In order to avoid any segregations and to obtain a homogeneous solid phase, all the samples have been annealed at 1173 K for 24 hours. A metallographic study of the obtained samples confirmed the existence of the unique phase. The samples for the Hall effect and electrical resistivity were cut from the ingot and polished to a parallelepipedal form of a thickness of 0,4–0,6 mm.

The Hall voltage was measured by a compensation method in magnetic field of 10500 Oe. The electrical resistivity was measured by the four sounds method [13] and the magnetization intensity by the Weiss and Forrer method [14].

Experimental results. We are going to elucidate in this paper the intimate mechanism of the interaction of the 4s peripheric electron system and 3d magnetic electrons, by studying Ni–Al alloys, of 1%, 2%, 4%, 6%, 8% and 10% at. Al concentrations. The problems of the transport phenomena in such metallic systems have not been clarified yet. We have studied the transport phenomena such as the Hall effect and the electrical conductivity, as well as the magnetic behaviour at saturation as functions of the temperature and intensity of the applied magnetic field. It was necessary to determine the temperature dependence of spontaneous magnetization $\sigma_s(T)_H = 0$ (fig. 1), in order to connect the characteristic parameter, of transport phenomena to magnetic parameters of ferromagnetic alloys.

The specific characteristics of the ferromagnetic nickel-aluminium alloys are given in figure 2. On the same figure is represented the spontaneous magnetization as a function of $T^{3/2}$.

As it can be seen, the spontaneous magnetization depends linearly of $T^{3/2}$ in a relative large temperature range, depending on the alloys concentration. The fact that spontaneous magnetization obeys Bloch's law $\sigma_s = \sigma_0[1 - \alpha T^{3/2}]$ shows that for the ferromagnetism of Ni–Al alloys, the spin-wave model is valid up to a relative high temperature.

This result will be useful for the Hall effect interpretation.

The interactions which determine the magnetic order in alloys have an essential contribution also in transport phenomena as electrical conductivity, Hall effect etc. As it was shown in [15] the temperature dependence of the electrical resistivity is strongly influenced by the magnetic contribution. At low temperatures, below 100 K, the electrical resistivity has a little variation with temperature, tending to a bearing in such a way, that at 0 K the ordinate to the origine, ρ_0 is always positive. It means that at low temperatures the scattering mechanisms of the conduction electrons on phonons, on magnetic inhomogenities and on spin-waves become unessential, the predominant mechanism being that of scattering on impurities and on crystal lattice defects. The two latter mechanisms

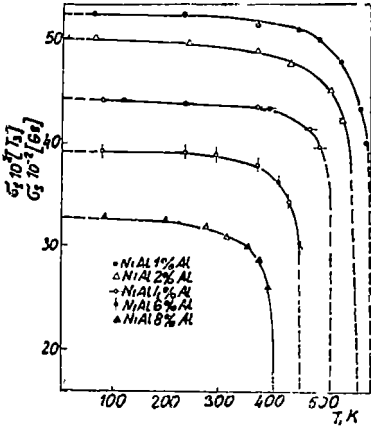


Fig 1

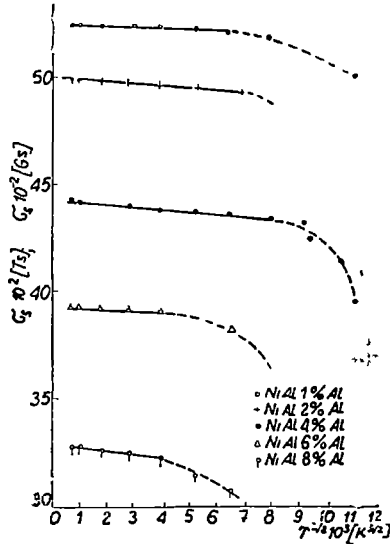


Fig 2.

determine for a ferromagnetic alloy the total electrical resistivity that may be written as

$$\rho = \rho_0 + \rho_m + \rho_F$$

where ρ_m is the magnetic resistivity and ρ_F the phononic resistivity.

We have separated these components of resistivity, ρ_0 , ρ_m and ρ_F using a graphic method. In the case of Ni—Al alloys we have obtained the temperature dependence of these components which allowed us to correlate them with the spontaneous magnetisation σ_s and with the spontaneous Hall constant R_s .

The linear dependence $\rho_m [\sigma_s^2(0) - \sigma_s^2(T)]$ given in figure 3, shows that the scattering mechanism of conduction electrons on spin-waves and on impurities, is verified only in a limited temperature range, at low temperatures. This fact is in agreement to Kasuya's theory [16]

The most faithful and complete image concerning the scattering mechanism of conduction electrons in ferromagnetically ordered alloys results from the study of galvanomagnetic effects. From the magnetic field dependence of ρ_H (Fig. 4) we have obtained the ordinary Hall constant R_0 , that was

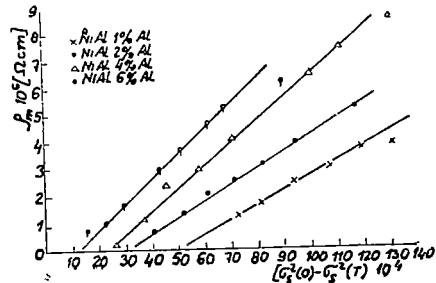


Fig. 3

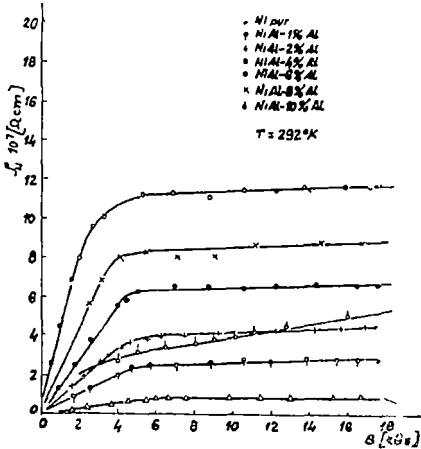


Fig 4

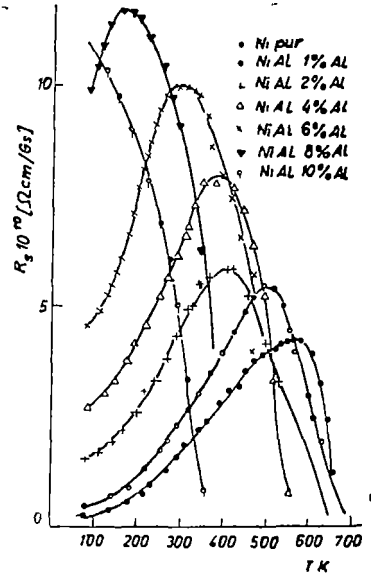


Fig 5

used to determine the spontaneous Hall constant R_s . Using R_0 values, we could determine the temperature dependence of spontaneous Hall constant R_s , from temperature dependence of Hall voltage, given in figure 5. It is pointed out in figure 5, that the curves $R_s(T)$ present a maximum at the Curie point. This maximum is characteristic for the phase transition ferromagnetism-paramagnetism. Our attention was concentrated especially, on the Hall effect, in the ferromagnetic domain. The spontaneous Hall constant R_s is a better parameter than the total Hall constant and can be correlated with the other physical characteristics for alloys studied by us. According to Kondorskii [5, 9] between spontaneous Hall constant and electrical resistivity of ferromagnetic alloys is the following dependence $R_s = a\rho + b\rho^2$, a and b being constants. By plotting R_s/ρ as function of ρ , generally a straight line is obtained, as it can be seen in figure 6

In this figure one can see that the dependence R_s/ρ of ρ is really linear, in limited temperature ranges, having a broken line. The temperature at which R_s/ρ has the first elbow represents the high limit up to which the spontaneous magnetization σ_s , verifies the „3/2-law” (see fig 2)

These results show that at the low temperature the predominant mechanism of scattering of conduction electrons is on spin-waves. On the next linear segment the predominant mechanism of scattering of the conduction electrons is on magnetic inhomogeneities, on phonons, and on impurities.

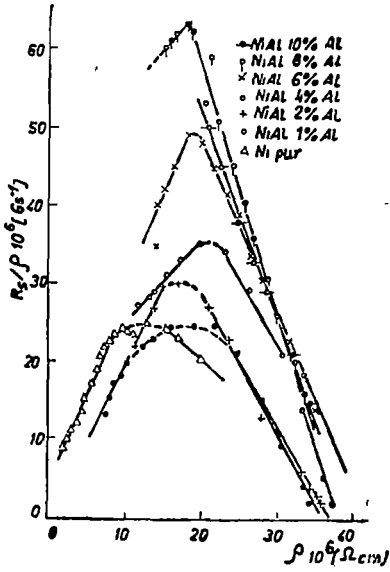


Fig 6

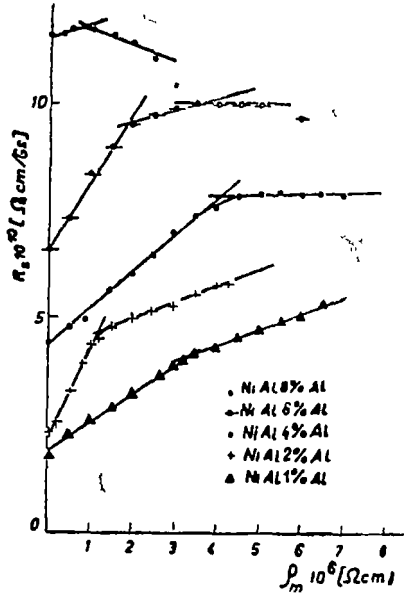


Fig. 7

This statement is also supported by the anomalous dependence of spontaneous Hall constant R_s on magnetic resistivity ρ_m , given in figure 7.

From this figure one can see that the temperature values on which the elbows occur correspond to the limit up to values which the "3/2 - law is valid. As it is well known, the magnetic part of the electric resistivity is caused essentially by the scattering of conduction electrons on spin-waves. This statement is argued by the theoretical results also obtained by Irhin and Abelski [7] and Kasuya [16], expressed by linear relation $R_s = \alpha + \beta \rho_m$, where α and β are constant

Irhin, Abelski and Savrov [3, 7] theoretically had established the relation $R_s = \gamma [\sigma_s^2(0) - \sigma_s^2(T)]$ by studying the mechanism of scattering of conduction electrons on spin-waves and magnetic inhomogeneities, where γ is a constant and $T < T_c$ (T_c being the Curie temperature). Our experimental results verify this formula for Ni-Al alloys for temperature below 300 K, as it is pointed out in figure 8.

Concerning the scattering mechanism of conduction electrons on impurities and on phonons, from our experimental data results a linear dependence of spontaneous Hall constant on phononic resistivity for temperatures below T_c .

In figure 9 the dependence of the R_s of ρ_F is plotted. This dependence has a strong maximum at the Curie temperature, which shifts to the lower values of the ρ_F as the aluminium concentration increases. The increasing aluminium concentration also causes a strong increase of the R_s value.

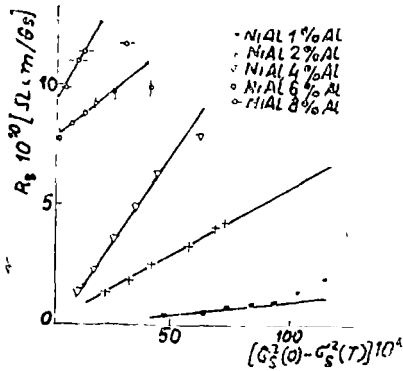


Fig 8

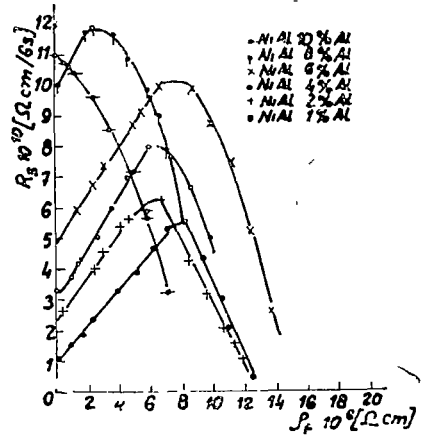


Fig 9

These effects are in good agreement with the scattering mechanism of conduction electrons on phonons and on impurities

Conclusions. The study of the magnetic and electric behaviour of nickel-aluminium alloys leads us to an experimental evidence of the scattering mechanisms of the conduction electrons on impurities, spin-waves, phonons and impurities and on magnetic inhomogeneities

Bloch's law indicates that the spin-waves model is valid for nickel-aluminium up to about $0,5T_c$. By separating the electrical resistivity components ρ_0 , ρ_m and ρ_F it was possible to determine the temperature values at which the magnetic inhomogeneities occur in nickel-aluminium alloys. These values result also from the correlation of the following dependences

$$\sigma_s(T^{3/2}), \rho_m[\sigma_s^2(0) - \sigma_s^2(T)], R_s[\sigma_s^2(0) - \sigma_s^2(T)], R_s(\rho_m), \frac{R_s}{\rho}(\rho) \text{ and } R_s(\rho_F)$$

In this study we have determined the temperature range in which different mechanisms of conduction electrons scattering are mainly predominant

(Received August 15, 1974)

REFERENCES

- 1 Karplus, R, Luttinger J M, Phys Rev., 95, 1154 (1954)
- 2 Luttinger, J M, Phys Rev, 112, 739 (1958)
- 3 Irhin Iu P, Savrov, V G, JETP, 42, 1233 (1962)
- 4 Abdurahmanov, A A, Vestnik M G U, Ser fiz, 2 (1964)
- 5 Kondorski, E J, Ceremuskina, A V, Kurbaniazev, A. V, F.T.T, 6, 539 (1964)
- 6 Kondorski, E J, JETP, 48, 511 (1963)
- 7 Irhin, Iu, Abelski, S S, F.T.T, 6, 1635 (1964).

- 8 Kogan, Iu, Maksimov, L A, FTT, 7, 530 (1965)
- 9 Kondorski, E J, JETF, 27, 337 (1966)
- 10 Kikoïn, K J, Buriak, E M, Muromskîn, Ju A, Dokl A N. SSSR, 125, 1011 (1959)
- 11 Gurevici, L E, Jasevici, J N, FTT, 5, 2620 (1963)
- 12 Pop Iuliu, Ilonca Gh, Rev. Roum de Phys, 12, 4, 343-352 (1967)
- 13 Ilonca Gh, Studia Univ Babeş-Bolyai, ser Math-Phys, f 7, 127-133 (1967)
- 14 Weiss, P, Forrer, R, Ann de Phys, 5, 153 (1926)
- 15 Pop, Iuliu, Ilonca, Gh, Phys Status Solidi, 14, 1 (1972)
- 16 Kasuya, T, Progr Theor Phys, 22, 227 (1959)

EFECTUL HALL ÎN ALIAJELE DE NiAl

(Rezumat)

S-a studiat dependența constantei Hall spontană R_s , de magnetizarea spontană σ_s , de rezistivitatea electrică ρ , de termenul magnetic al rezistivității ρ_m și de termenul fononic al rezistivității ρ_F , în soluții solide de nichel-aluminiiu

Din dependența de temperatură a efectului Hall și a magnetizării spontane s-a stabilit domeniul de valabilitate a modelului undelor de spin. Astfel s-a putut separa net domeniul de temperatură în care prevalează mecanismul de împrăștiere a electronilor de conductibilitate pe undele de spin, de domeniul în care împrăștierea electronilor de conducție are loc pe undele de spin în interacțiune.

STUDIUL R.E.S. AL DIETILDITIOFOSFATULUI DE CUPRU(II)

N. VEZENTAN, O. COZAR și I. MILEA

Dintre complecși de cupru(II) cu atomi liganzi de sulf, o atenție deosebită s-a acordat ditiocarbamaților [1—3] și ditiiofosfaților [4—12]. Ambele tipuri de complecși au fost studiați atât în soluție cât și sub formă de monocristal, unde s-au pus în evidență două poziții neechivalente ale ionilor Cu^{2+} în celula elementară [2, 10, 11].

Vom prezenta în continuare rezultatele obținute de noi asupra dietilditiiofosfatului de cupru(II) în benzen la temperatura camerei și la 77°K , precum și asupra monocristalului diluat magnetic cu izomorful de nichel. S-a lucrat cu un spectrometru JES—3B în banda X, având modulația câmpului de 100 Kc/s.

Spectrul RES la temperatura camerei în benzen prezintă atât structura hiperfină datorită interacției electronului paramagnetic cu nucleele izotopilor ^{63}Cu și ^{65}Cu ($I_{\text{Cu}} = 3/2$), cât și structura superhiperfină dată de nucleele ^{31}P ($I_{\text{P}} = 1/2$). Parametrii RES obținuți în soluție lichidă sînt:

$$g = 2,045 \quad A = 66,8 \cdot 10^{-4}\text{cm}^{-1} \quad a^{\text{P}} = 8,5 \cdot 10^{-4}\text{cm}^{-1}$$

La 77°K se obțin rezolvate cele două grupuri de linii hiperfine corespunzătoare lui g_{\parallel} și g_{\perp} , iar despicările superhiperfine ale fosforului, rezolvate atât în absorpția paralelă cât și în cea perpendiculară, sînt izotrope. În acest caz:

$$g_{\parallel} = 2,081 \quad g_{\perp} = 2,024$$

$$A_{\parallel} = 146,7 \cdot 10^{-4}\text{cm}^{-1} \quad A_{\perp} = 26,5 \cdot 10^{-4}\text{cm}^{-1} \quad a^{\text{P}} = 8,5 \cdot 10^{-4}\text{cm}^{-1}$$

Spectrele obținute pe monocristal indică prezența a două molecule magnetice neechivalente în celula elementară. Figura 1 reprezintă spectrul dietilditiiofosfatului de cupru(II) pentru o orientare paralelă a câmpului.

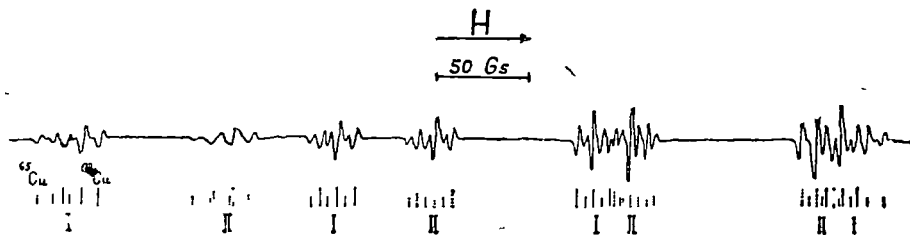


Fig 1 Spectrul RES al monocristalului de dietilditiiofosfat de cupru (II), pentru \vec{H} paralel cu axa tetragonală a moleculei I. Linile asociate celeilalte molecule din celula elementară sînt notate cu II.

pului magnetic extern cu axa tetragonală a uneia din molecule. Valorile tensorului g determinate din aceste spectre ($g_{\parallel} = 2,070$ și $g_{\perp} = 2,024$) sînt în bună concordanță cu cele obținute în soluția înghețată la 77°K . Spectrul unei molecule constă din patru grupuri de linii, acestea fiind cele patru componente hiperfine date de nucleele ^{63}Cu și ^{65}Cu . Fiecare linie a cuprului este despicată în cîte trei linii avînd raportul intensităților 1 2 : 1 datorită cuplajului echivalent cu cele două nuclee ^{31}P .

În figura 2 este prezentat cazul cînd cei doi ioni Cu^{2+} din celula elementară sînt echivalenți și spectrele lor coincid. Parametrii RES caracteristici acestui spectru ($g = 2,036$ și $A = 68 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) au valori apropiate de cele obținute în soluție lichidă.

Considerînd complexul de simetrie D_{4h} , orbitalii proprii de antilegătură sînt [2, 6]:

$$|B_{1g}\rangle = \alpha d_{x^2-y^2} - \alpha' \Phi_{\sigma} (x^2 - y^2) \quad (1a)$$

$$|B_{2g}\rangle = \beta d_{xy} - (1 - \beta^2)^{1/2} \Phi_{\pi}(xy) \quad (1b)$$

$$|E_g\rangle = \begin{cases} \delta d_{xz} - (1 - \delta^2)^{1/2} \Phi_{\pi}(xz) \\ \delta d_{yz} - (1 - \delta^2)^{1/2} \Phi_{\pi}(yz) \end{cases} \quad (1c)$$

unde Φ_{σ} și Φ_{π} sînt orbitalii de ligand simetrizați, ce contribuie la formarea legăturilor σ și respectiv π . Atomii de sulf participă la legături cu orbitalii atomici $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$.

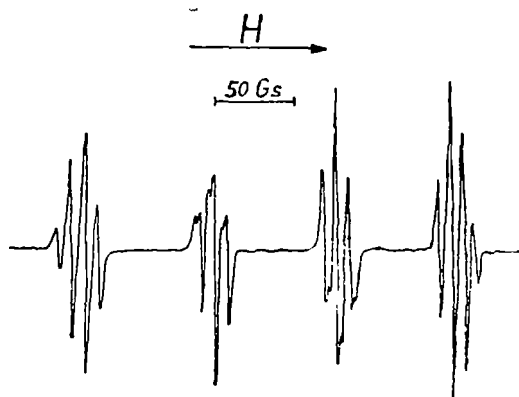


Fig 2 Spectrul de echivalență a celor două molecule din celula elementară

Valorile principale ale tensorilor g și A sînt date de expresiile (1, 2) ·

$$g_{\parallel} = 2,0023 - \frac{8\lambda}{\Delta xy} \alpha^2 \beta^2 \left[1 - \frac{\alpha'}{\alpha} S - \frac{1}{2} \frac{\alpha'}{\alpha} \frac{(1 - \beta^2)^{1/2}}{\beta} T(n) \right] \quad (2a)$$

$$g_{\perp} = 2,0023 - \frac{2\lambda}{\Delta xz} \alpha^2 \delta^2 \left[1 - \frac{\alpha'}{\alpha} S - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\alpha'}{\alpha} \frac{(1 - \delta^2)^{1/2}}{\delta} T(n) \right] \quad (2b)$$

$$A_{\parallel} = P \left[-\alpha^2 \left(\frac{4}{7} + k \right) + (g_{\parallel} - 2,002) + \frac{3}{7} (g_{\perp} - 2,002) \right] \quad (2c)$$

$$A_{\perp} = P \left[\alpha^2 \left(\frac{2}{7} - k \right) + \frac{11}{14} (g_{\perp} - 2,002) \right] \quad (2d)$$

unde: $P = 0,036 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = -828 \text{ cm}^{-1}$, $T(n) = 0,44$, iar K este termenul de contact Fermi [1]. Δxy și Δxz reprezintă tranzițiile electronice între stările $|B_{1g}\rangle - |B_{2g}\rangle$ și respectiv $|B_{1g}\rangle - |E_g\rangle$.

Relațiile (2) sînt utile pentru evaluarea coeficienților orbitalilor moleculari, aceștia dînd informații asupra naturii legăturilor cupru-sulf.

Coeficientul α din starea fundamentală (1a) poate fi evaluat după relația [13]

$$\alpha^2 = \frac{7}{4} \left[\frac{|A_{\parallel}|}{P} - \frac{|A|}{P} + \frac{2}{3} g_{\parallel} - \frac{5}{21} g_{\perp} - \frac{6}{7} \right] \quad (3)$$

iar α' din condiția de normare a acesteia ·

$$\alpha^2 + \alpha'^2 - 2\alpha\alpha'S = 1 \quad (4)$$

Aici $S = 2\langle d_{x^2-y^2} | -\sigma_x^{(1)} \rangle$ este integrala de suprapunere de grup în starea fundamentală și are valoarea 0,05 [1, 11].

O evaluare mai precisă a coeficientului α' a fost făcută de către C o w s i k și S r i n i v a s a n [11] din despicările superhiperfine date de nucleele ^{33}S . Din dependența unghiulară a liniilor ^{33}S s-a constatat prezența în acest complex a două legături Cu-S diferite.

Cealaltii coeficienți (β , δ) s-au estimat din ecuațiile (2a) și (2b), utilizînd pentru Δxy și Δxz valoarea 15600 cm^{-1} și respectiv 23800 cm^{-1} [11]. Coeficienții MO astfel obținuți au valorile.

$$\alpha^2 = 0,47 \quad \alpha'^2 = 0,58 \quad \beta^2 = 0,54 \quad \delta^2 = 0,84$$

Aceștia indică un caracter foarte covalent al legăturilor σ și π din planul xOy .

Din ecuația (2c) se obține pentru termenul de contact Fermi valoarea 0,48, aceasta fiind mai mare decît în cazul unor complecși în care legătura metal-ligand are un caracter moderat de covalență și unde $K = 0,43$ [1]. Acest fapt se datorește contribuției în complexul de față la legătura covalentă și a orbitalului metalic $4s$.

Valorile izotrope a^P indică localizarea electronului neîmperecheat în orbitalul 3s al atomului de fosfor. În acest caz desplicarea superhîperfină a nucleelor ³¹P este dată de expresia [7]

$$a^P = \frac{8\pi}{3} g_e g_n \beta_e \beta_n |\Psi_{3s}(0)|^2 c_s^2 \quad (5)$$

unde $|\Psi_{3s}(0)|^2$ reprezintă densitatea electronului 3s la nucleele ³¹P, iar c_s^2 este coeficientul orbitalului 3s în orbitalul molecular ce conține electronul neîmperecheat. Acesta poate fi determinat din valoarea experimentală a_{exp}^P (8,9 Gs) și cea calculată a_{calc}^P [7, 14]

$$c_s^2 = \frac{a_{exp}^P}{a_{calc}^P} = \frac{a_{exp}^P}{3640 G_s} = 0,0024$$

Se observă că densitatea de spin (c_s^2) în orbitalul fosforului este foarte mică. Sursa majoră a interacției superhîperfine dintre Cu și ³¹P se consideră a fi delocalizarea electronului pe „via” atomilor sulf-fosfor [7, 11].

(Intrat în redacție la 15 august 1974)

BIBLIOGRAFIE

- 1 H R Gersmann, J D Swalen, *J Chem Phys*, **36**, 3221 (1962)
- 2 T R Reddy, R Srinivasan, *J Chem Phys*, **43**, 1404 (1965)
- 3 M J Weeks, J P Fackler, *Inorg Chemistry*, **7**, 2548 (1968)
- 4 N S Garifianov, B M Kozîrev, *J. Struct Himn*, **6**, 734 (1965)
- 5 N Vezentan, *Studia Univ Babeș-Bolyai, ser Mat.-Phys* **1**, 91 (1969)
- 6 D. Shopov, N D Yordanov, *Inorg Chemistry*, **9**, 1943 (1970)
- 7 J R. Wasson, *Inorg Chemistry*, **10**, 1531 (1971)
- 8 N. D Yordanov, D Shopov, *Inorg Chim Acta*, **5**, 679 (1971)
- 9 G M Larin, P M Solojenkin, M E Diatkina, H J Kapița, *J Struct Himn*, **12**, 26 (1971)
- 10 N D Yordanov, D Shopov, *J Mol Struct*, **19**, 617 (1973)
- 11 R K Cowsik, R Srinivasan, *J Chem Phys*, **59**, 5517 (1973)
- 12 M J Stoklosa, G L Seebach, J R Wasson, *J Phys Chem*, **78**, 962 (1974)
- 13 H A Kuska, M T Rogers, R E Drullinger, *J Phys. Chem*, **71**, 109 (1967)
- 14 P W Atkins, M C R Symons, *The Structure of Inorganic Radicals*, Elsevier, New York, p 21 (1967)

ESR STUDY OF COPPER(II) DIETHYLDITHIOPHOSPHATE

(S u m m a r y)

ESR investigation of copper(II) diethyldithiophosphate in benzen solution and also in single crystal magnetically diluted with corresponding diamagnetic nickel complex is reported

The single-crystal ESR spectra show the presence of two magnetically non-equivalent molecules in the unit cell

Using the ESR parameters, the MO coefficients are calculated and these show the strong covalent σ and π bonds.

PROGRAM DESTINAT MINICALCULATORULUI HP9810A PENTRÙ
PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE PRIVIND UNELE
FENOMENE DE TRANSPORT ÎN SEMICONDUCTORI
DE IMPURITATE

P. ȘTEȚIU și V. MILITARU

Pielucrarea datelor experimentale privind fenomenele de transport în semiconductori cu un grad de degenerare oarecare se face cu ajutorul funcțiilor Fermi sau Fermi generalizate [1-3]. În timp ce valorile funcțiilor Fermi sînt publicate (de exemplu [4]), calculul valorilor funcțiilor Fermi generalizate se face în funcție de lărgimea benzii interzise a materialului de studiu și de temperatura la care s-au efectuat măsurătorile. În [5] sînt analizate proprietățile funcțiilor Fermi generalizate și se indică faptul că autorii pot oferi la nevoie tabele ale acestora dar interpolările ce se impun la folosirea tabelelor implică un calcul laborios fapt ce îngreunează mult lucrul.

În ultimul timp s-au răspîndit tot mai mult minicalculatoarele de birou de genul celor ale firmei Helwett-Packard din seria 9800. Problema pe care ne-am propus să o rezolvăm este de a utiliza acest minicalculator pentru prelucrarea datelor experimentale ce rezultă din măsurători de efect Hall, conductibilitate electrică și forță termoelectromotrice la semiconductori de impuritate cu suprafețe izoenergetice sferice în spațiul \vec{k} dar cu lege de dispersie nepatritică.

Calculul coeficienților de transport pentru fenomenele de transport amintite au fost făcute de Kolodziejczak și Zawadski [2, 3, 5], care au admis că legea de dispersie este de forma:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_i^*} = \epsilon + \frac{\epsilon^2}{\epsilon_g} \quad (1)$$

unde s-a notat cu m_i^* masa efectivă a purtătorilor de sarcini de specie i , înțelegînd prin aceasta cei din unul din minimele sau maximele zonelor energetice ce iau parte la fenomenele de transport, ϵ_g lărgimea zonei interzise a materialului, ϵ energia purtătorilor de sarcini, $\hbar = h/2\pi$, iar \vec{k} este vectorul de undă asociat purtătorilor de sarcini în cristal.

Expresiile coeficienților de transport, în parte scrise de noi explicit pe baza relațiilor generale date în [3], sînt:

— mobilitatea de conductibilitate

$$\mu_{\sigma r} = 2^{r+2} \hbar^{2-r} \cdot \mu_r^0(T) \cdot (m_i^*)^{\frac{r-2}{2}} (k_0 T)^{\frac{r+2}{2}} \frac{{}_0L_{-2}^{\frac{r+5}{2}}(a, \zeta_i^*)}{{}_0L_0^{3/2}(a, \zeta_i^*)} \quad (2)$$

— conductibilitatea electrică

$$\sigma_r = 2^{\frac{r+9}{2}} \cdot \hbar^{-(r+1)} \cdot (m_i^*)^{\frac{r+1}{2}} \cdot (k_0 T)^{\frac{r+5}{2}} \cdot (3\pi^2)^{-1} \cdot \mu_r^0(T) \cdot e_i \cdot {}^0L_{-2}^{\frac{r+5}{2}}(a, \zeta_i^*) \quad (3)$$

— coeficientul Hall

$$R = \frac{1}{n_i e_i c} \cdot \frac{{}^0L_{-4}^{\frac{2r+7}{2}}(a, \zeta_i^*)}{\left[{}^0L_{-2}^{\frac{r+5}{2}}(a, \zeta_i^*) \right]^2} \quad (4)$$

— coeficientul Seebeck:

$$\alpha = \frac{k_0}{e_i} \left[\frac{{}^1L_{-2}^{\frac{r+5}{2}}(a, \zeta_i^*)}{{}^0L_{-2}^{\frac{r+5}{2}}(a, \zeta_i^*)} - \zeta_i^* \right] \quad (5)$$

Relațiile (2)–(5) sînt valabile în cazul împrăștierei purtătorilor de sarcini prin interacțiunea cu următorii centri

— fononi acustici $\nu = -3 \quad \mu_{-3}^0 \cong \text{const.} \cdot T^{-1} \quad (6a)$

— fononi optici la $T > T_D$ $\nu = -1 \quad \mu_{-1}^0 \cong \text{const.} \cdot T^{-1} \quad (6b)$

— ioni de impuritate $\nu = +1 \quad \mu_{+1}^0 \cong \text{const.} \quad (6c)$

În cazul împrăștierei purtătorilor de sarcini prin interacțiunea cu fononi optici la temperaturi sub temperatura Debye a materialului (T_D), sînt valabile următoarele expresii [1]

$$\mu_{opt}^0 = \mu_{\sigma_{opt}} = \text{const.} \cdot (m_i^*)^{3/2} \cdot \left[\exp\left(\frac{T_D}{T}\right) - 1 \right] \quad (7)$$

$$\sigma_{opt} = \frac{e_i}{3\pi^2} \left(\frac{2k_0}{\hbar^3} \right)^{3/2} \cdot T^{3/2} \cdot \left[\exp\left(\frac{T_D}{T}\right) - 1 \right] \quad (8)$$

$$R_{opt} = \frac{1}{n_i e_i c} \quad (9)$$

$$\alpha_{opt} = \frac{k_0}{e_i} \left[\frac{{}^1L_0^{3/2}(a, \zeta_i^*)}{{}^0L_0^{3/2}(a, \zeta_i^*)} - \zeta_i^* \right] \quad (10)$$

În relațiile (2)–(10) s-a notat (exceptînd notațiile consacrate) astfel:
— concentrația purtătorilor de sarcini:

$$n_i = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_i^* k_0 T}{\hbar^3} \right)^{3/2} \cdot {}^0L_0^{3/2}(a, \zeta_i^*) \quad (11)$$

— funcția Fermi generalizată :

$$n L_k^m(a, \zeta_i^*) = \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_{0i}}{\partial x_i} \right) \cdot x^n (x + ax^2)^m (1 + 2ax)^k dx \quad (12)$$

$k_0 =$ constanta lui Boltzmann, iar,

$$\zeta_i^* = \frac{\zeta_i}{k_0 T}, \quad a = \frac{k_0 T}{\varepsilon_g}, \quad f_{0i} = \frac{1}{1 + \exp(x - \zeta_i^*)}, \quad x = \frac{\varepsilon}{k_0 T}$$

Din relațiile (2)–(11) se pot deduce ușor următoarele expresii :

$$m_i^* = \frac{(3\pi^2)^{3/2} \hbar^2}{2k_0 T} \left(\frac{n_i}{n_0^{3/2}(a, \zeta_i^*)} \right)^{2/3} \quad (13)$$

$$E = R \quad \sigma \quad (m_i^*)^{\frac{2-r}{2}} \frac{n_{-2}^{\frac{r+5}{2}}(a, \zeta_i^*)}{n_{-4}^{\frac{2r+7}{2}}(a, \zeta_i^*)} = \text{const} \quad \mu_r^0(T) \cdot (k_0 T)^{\frac{r+2}{2}} \quad (14)$$

$$E' = R_{opt} \quad \sigma_{opt} \quad (m_i^*)^{3/2} = \text{const.} \quad \left[\exp\left(\frac{T_D}{T}\right) - 1 \right]. \quad (15)$$

În relațiile (14) sau (15) sînt separați toți termenii ce nu depind explicit de temperatură în expresia mobilității Hall și ele servesc la decelearea mecanismului de împrăștiere al purtătorilor de sarcini

Schema logică și programul. În alcătuirea schemei logice și a programului am presupus cunoscute următoarele mărimi $\varepsilon_g(0)$ — lărgimea benzii interzise a materialului la 0 K ; $\left(\frac{\partial \varepsilon_g}{\partial T}\right)_p$ — variația izobară cu temperatura a acesteia, l — lungimea, d — grosimea pe direcția cîmpului magnetic în măsurătorile de efect Hall, S — secțiunea probei, I_x — curentul în probă la determinarea tensiunii Hall, constant la toate temperaturile la care s-au efectuat măsurătorile, \mathfrak{B} — inducția magnetică, constantă la toate temperaturile în timpul determinărilor de efect Hall, u_H — tensiunea Hall ca funcție de temperatură, u_p , tensiunea pe probă în timpul măsurătorilor de conductibilitate electrică ca funcție de temperatură, α — coeficientul Seebeck ca funcție de temperatură

Schema logică a programului este prezentată în fig. 1

Se poate vedea că mai întîi se rezolvă ecuația (5) sau (10) în raport cu ζ_i^* cunoscînd valoarea determinată experimental a coeficientului See-

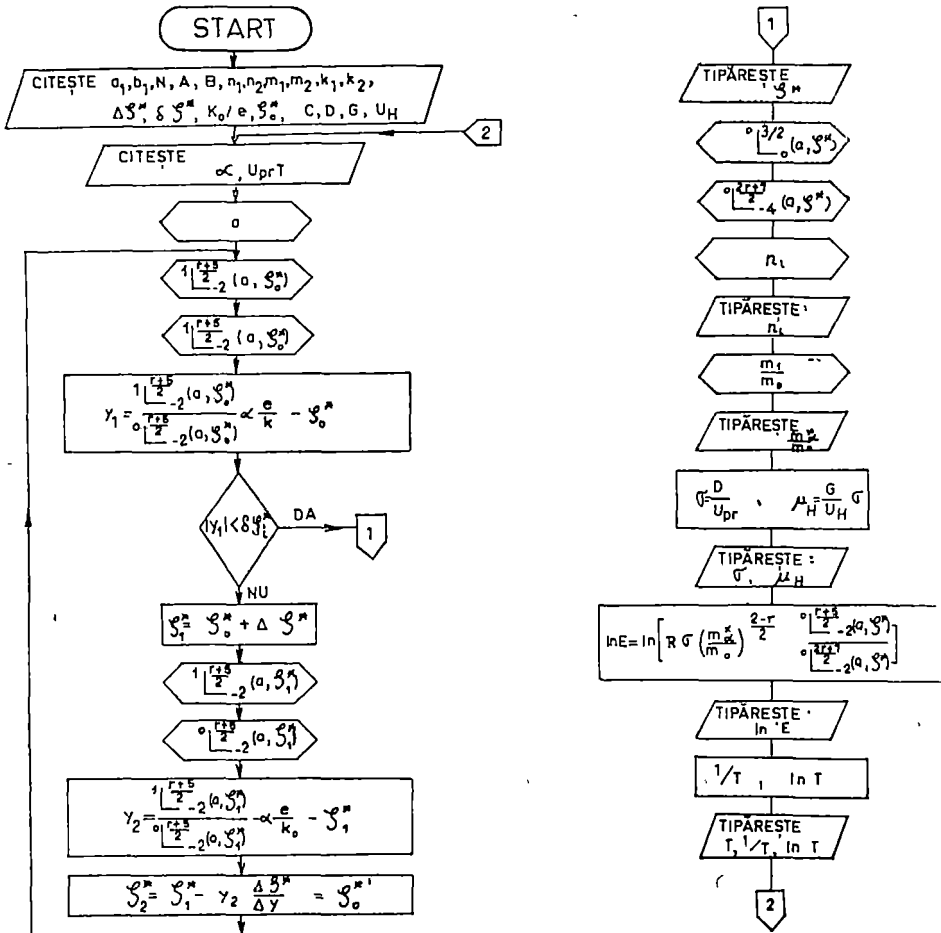


Fig. 1 Schema logică a programului.

beck ζ_1^* aflat astfel este apoi folosit pentru calculul concentrației purtătorilor de sarcini, a masei efective a densității de stări a acestora, ca și a expresiei (14) sau (15) În plus datele experimentale permit calculul lui σ , μ_H .

Metoda de rezolvare a ecuației (5) este cea a tangentei și a fost singura care conduce la rezultate rapide. Înainte de a opta asupra acestei metode, am încercat operativitatea rezolvării ecuației (5) cu alte metode, printre care amintim metoda înjumătățirii intervalului, metoda ccardei și metoda aproximării simple care la aceeași precizie de aflare a rădăcinii necesită un timp de 10–15 ori mai lung în raport cu metoda tangentei.

În fig. 1 se mai menționează următoarele mărimi neexplicitate încă de noi:

$$A = \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{2k_0} \text{ este o constantă universală.}$$

$$B = \frac{\varepsilon_g(0)}{k_0}; \quad C = \frac{\left(\frac{\partial \varepsilon_g}{\partial T}\right)_P}{k_0}; \quad D = \frac{I_{pr} l}{S} = \sigma \cdot u_{pr}$$

$$G = \frac{I_x \cdot \mathfrak{B}}{d}$$

a_1, b_1 = limitele domeniului de integrare ale expresiilor (12)

N = numărul de subintervale în care s-a împărțit domeniul $a_1 - b_1$

n_1, n_2, m_1, m_2 = indici ai integralelor L_k^m , a căror valoare depinde de natura centrului de împrăștiere; valorile lor sînt prezentate în tab. 2.

ζ_{0i}^* = valoarea de pornire a lui ζ_i^* în rezolvarea ecuației (5), dacă nu se specifică altfel, se ia automat valoarea zero ca ζ_{0i}^* .

$\Delta \zeta_i^*$ = creșterea lui ζ_i^* necesară la calculul tangentei

$\delta \zeta_i^*$ = precizia impusă pentru aflarea soluției ecuației (5) la care calculul se oprește automat și se trece la calcularea celorlalte mărimi din program.

Schema logică este astfel concepută încît după terminarea calculului cu un set de valori experimentale calculatorul revine la pasul program la care se comunică doar acei parametri ce depind de temperatură. În cazul probelor noastre tensiunea Hall a fost constantă, astfel că programul se reia de la introducerea celorlalte variabile T, α, u_{pr} . Vechea soluție a ecuației (5) devine noua valoare ζ_{0i}^* de pornire în mod automat.

Programul este prezentat în întregime în tab. 1.

Tabel 1

Textul integral al programului

| | | |
|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0000 --- XTO ---- 23 | 0015 --- XTO ---- 23 | 0030 --- XTO ---- 23 |
| 0001 --- 4 ---- 04 | 0016 --- 4 ---- 04 | 0031 --- 2 ---- 02 |
| 0002 --- 0 ---- 00 | 0017 --- 6 ---- 06 | 0032 --- 3 ---- 03 |
| 0003 --- STP ---- 41 | 0018 --- XTO ---- 23 | 0033 --- STP ---- 41 |
| 0004 --- XTO ---- 23 | 0019 --- 2 ---- 02 | 0034 --- XTO ---- 23 |
| 0005 --- 4 ---- 04 | 0020 --- 5 ---- 05 | 0035 --- 4 ---- 04 |
| 0006 --- 1 ---- 01 | 0021 --- STP ---- 41 | 0036 --- 4 ---- 04 |
| 0007 --- STP ---- 41 | 0022 --- XTO ---- 23 | 0037 --- STP ---- 41 |
| 0008 --- XTO ---- 23 | 0023 --- 4 ---- 04 | 0038 --- XTO ---- 23 |
| 0009 --- 4 ---- 04 | 0024 --- 7 ---- 07 | 0039 --- 2 ---- 02 |
| 0010 --- 5 ---- 05 | 0025 --- STP ---- 41 | 0040 --- 7 ---- 07 |
| 0011 --- XTO ---- 23 | 0026 --- XTO ---- 23 | 0041 --- STP ---- 41 |
| 0012 --- 2 ---- 02 | 0027 --- 4 ---- 04 | 0042 --- XTO ---- 23 |
| 0013 --- 4 ---- 04 | 0028 --- 8 ---- 08 | 0043 --- 3 ---- 03 |
| 0014 --- STP ---- 41 | 0029 --- STP ---- 41 | 0044 --- 3 ---- 03 |

Tabel 1 (continuare)

| | | | | | | | | | | | |
|------|--------|-----|----|------|--------|-----|----|------|--------|-----|----|
| 0045 | -- I/X | --- | 17 | 0101 | -- 5 | --- | 05 | 0157 | -- XTO | --- | 23 |
| 0046 | -- XFR | --- | 67 | 0102 | -- 1 | --- | 01 | 0158 | -- 3 | --- | 03 |
| 0047 | -- X | --- | 36 | 0103 | -- XFR | --- | 67 | 0159 | -- 8 | --- | 10 |
| 0048 | -- 4 | --- | 04 | 0104 | -- 3 | --- | 03 | 0160 | -- XSQ | --- | 12 |
| 0049 | -- 0 | --- | 00 | 0105 | -- 5 | --- | 05 | 0161 | -- I/X | --- | 17 |
| 0050 | -- XFR | --- | 67 | 0106 | -- XTO | --- | 23 | 0162 | -- XTO | --- | 23 |
| 0051 | -- + | --- | 33 | 0107 | -- + | --- | 33 | 0163 | -- 3 | --- | 03 |
| 0052 | -- 4 | --- | 04 | 0108 | -- 2 | --- | 02 | 0164 | -- 0 | --- | 00 |
| 0053 | -- 1 | --- | 01 | 0109 | -- 0 | --- | 00 | 0165 | -- CNT | --- | 47 |
| 0054 | -- I/X | --- | 17 | 0110 | -- GTO | --- | 44 | 0166 | -- XFR | --- | 67 |
| 0055 | -- XTO | --- | 23 | 0111 | -- S/R | --- | 77 | 0167 | -- 4 | --- | 04 |
| 0056 | -- 4 | --- | 04 | 0112 | -- 0 | --- | 00 | 0168 | -- 7 | --- | 07 |
| 0057 | -- 2 | --- | 02 | 0113 | -- 3 | --- | 03 | 0169 | -- XTO | --- | 23 |
| 0058 | -- STP | --- | 41 | 0114 | -- 4 | --- | 04 | 0170 | -- 2 | --- | 02 |
| 0059 | -- XFR | --- | 67 | 0115 | -- 4 | --- | 04 | 0171 | -- 4 | --- | 04 |
| 0060 | -- X | --- | 36 | 0116 | -- XFR | --- | 67 | 0172 | -- XFR | --- | 67 |
| 0061 | -- 2 | --- | 02 | 0117 | -- 4 | --- | 04 | 0173 | -- 4 | --- | 04 |
| 0062 | -- 2 | --- | 02 | 0118 | -- XFR | --- | 67 | 0174 | -- 8 | --- | 10 |
| 0063 | -- XTO | --- | 23 | 0119 | -- DIV | --- | 35 | 0175 | -- CNT | --- | 47 |
| 0064 | -- 2 | --- | 02 | 0120 | -- 5 | --- | 05 | 0176 | -- XTO | --- | 23 |
| 0065 | -- 6 | --- | 06 | 0121 | -- XFR | --- | 67 | 0177 | -- 2 | --- | 02 |
| 0066 | -- STP | --- | 41 | 0122 | -- | --- | 34 | 0178 | -- 5 | --- | 05 |
| 0067 | -- XTO | --- | 23 | 0123 | -- 2 | --- | 02 | 0179 | -- GTO | --- | 44 |
| 0068 | -- 4 | --- | 04 | 0124 | -- 6 | --- | 06 | 0180 | -- S/R | --- | 77 |
| 0069 | -- 3 | --- | 03 | 0125 | -- XFR | --- | 67 | 0181 | -- 0 | --- | 00 |
| 0070 | -- GTO | --- | 44 | 0126 | -- | --- | 34 | 0182 | -- 3 | --- | 03 |
| 0071 | -- S/R | --- | 77 | 0127 | -- 2 | --- | 02 | 0183 | -- 4 | --- | 04 |
| 0072 | -- 0 | --- | 00 | 0128 | -- 0 | --- | 00 | 0184 | -- 4 | --- | 04 |
| 0073 | -- 3 | --- | 03 | 0129 | -- UP | --- | 27 | 0185 | -- XFR | --- | 67 |
| 0074 | -- 4 | --- | 04 | 0130 | -- XFR | --- | 67 | 0186 | -- 5 | --- | 05 |
| 0075 | -- 4 | --- | 04 | 0131 | -- | --- | 34 | 0187 | -- XTO | --- | 23 |
| 0076 | -- XFR | --- | 67 | 0132 | -- 3 | --- | 03 | 0188 | -- 3 | --- | 03 |
| 0077 | -- 4 | --- | 04 | 0133 | -- 4 | --- | 04 | 0189 | -- 7 | --- | 07 |
| 0078 | -- UP | --- | 27 | 0134 | -- YE | --- | 24 | 0190 | -- XTO | --- | 23 |
| 0079 | -- XFR | --- | 67 | 0135 | -- X | --- | 36 | 0191 | -- X | --- | 36 |
| 0080 | -- 5 | --- | 05 | 0136 | -- 3 | --- | 03 | 0192 | -- 3 | --- | 03 |
| 0081 | -- PSE | --- | 57 | 0137 | -- 5 | --- | 05 | 0193 | -- 0 | --- | 00 |
| 0082 | -- DIV | --- | 35 | 0138 | -- CHS | --- | 32 | 0194 | -- CNT | --- | 47 |
| 0083 | -- YE | --- | 24 | 0139 | -- DIV | --- | 35 | 0195 | -- 1 | --- | 01 |
| 0084 | -- | --- | 34 | 0140 | -- YE | --- | 24 | 0196 | -- | --- | 21 |
| 0085 | -- 2 | --- | 02 | 0141 | -- + | --- | 33 | 0197 | -- 5 | --- | 05 |
| 0086 | -- 6 | --- | 06 | 0142 | -- 2 | --- | 02 | 0198 | -- XTO | --- | 23 |
| 0087 | -- YE | --- | 24 | 0143 | -- 0 | --- | 00 | 0199 | -- 2 | --- | 02 |
| 0088 | -- | --- | 34 | 0144 | -- YTO | --- | 40 | 0200 | -- 4 | --- | 04 |
| 0089 | -- 2 | --- | 02 | 0145 | -- 2 | --- | 02 | 0201 | -- CLX | --- | 37 |
| 0090 | -- 0 | --- | 00 | 0146 | -- 0 | --- | 00 | 0202 | -- XTO | --- | 23 |
| 0091 | -- YTO | --- | 40 | 0147 | -- GTO | --- | 44 | 0203 | -- 2 | --- | 02 |
| 0092 | -- 3 | --- | 03 | 0148 | -- 7 | --- | 07 | 0204 | -- 5 | --- | 05 |
| 0093 | -- 4 | --- | 04 | 0149 | -- 0 | --- | 00 | 0205 | -- GTO | --- | 44 |
| 0094 | -- G | --- | 15 | 0150 | -- CNT | --- | 47 | 0206 | -- S/R | --- | 77 |
| 0095 | -- XFR | --- | 67 | 0151 | -- XFR | --- | 67 | 0207 | -- 0 | --- | 00 |
| 0096 | -- 2 | --- | 02 | 0152 | -- 2 | --- | 02 | 0208 | -- 3 | --- | 03 |
| 0097 | -- 8 | --- | 10 | 0153 | -- 0 | --- | 00 | 0209 | -- 4 | --- | 04 |
| 0098 | -- X>Y | --- | 53 | 0154 | -- PNT | --- | 45 | 0210 | -- 4 | --- | 04 |
| 0099 | -- 0 | --- | 00 | 0155 | -- XFR | --- | 67 | 0211 | -- XFR | --- | 67 |
| 0100 | -- 1 | --- | 01 | 0156 | -- 5 | --- | 05 | 0212 | -- 5 | --- | 05 |

Tabel 1 (continuare)

| | | | | | | | | |
|------|-----|----|------|-----|----|------|-----|----|
| 0213 | XFR | 67 | 0269 | DIV | 35 | 0325 | 4 | 04 |
| 0214 | X | 36 | 0270 | 4 | 04 | 0326 | XFR | 67 |
| 0215 | 3 | 03 | 0271 | 3 | 03 | 0327 | 4 | 04 |
| 0216 | 0 | 00 | 0272 | PNT | 45 | 0328 | 6 | 06 |
| 0217 | XFR | 67 | 0278 | XFR | 67 | 0329 | XTO | 23 |
| 0218 | X | 36 | 0274 | DIV | 35 | 0330 | 2 | 02 |
| 0219 | 2 | 02 | 0275 | 3 | 03 | 0331 | 5 | 05 |
| 0220 | 3 | 03 | 0276 | 9 | 11 | 0332 | GTO | 44 |
| 0221 | XFR | 67 | 0277 | UP | 27 | 0333 | 0 | 00 |
| 0222 | DIV | 35 | 0273 | 1 | 01 | 0234 | 0 | 00 |
| 0223 | 2 | 02 | 0279 | . | 21 | 0335 | 4 | 04 |
| 0224 | 7 | 07 | 0280 | 6 | 06 | 0336 | 1 | 01 |
| 0225 | PNT | 45 | 0281 | 0 | 00 | 0337 | 0 | 00 |
| 0226 | XTO | 23 | 0282 | 2 | 02 | 0338 | 0 | 00 |
| 0227 | 3 | 03 | 0283 | EEX | 26 | 0339 | 0 | 00 |
| 0228 | 9 | 11 | 0284 | CHS | 32 | 0340 | 0 | 00 |
| 0229 | XFR | 67 | 0285 | 1 | 01 | 0341 | 0 | 00 |
| 0230 | DIV | 35 | 0286 | 9 | 11 | 0342 | 0 | 00 |
| 0231 | 5 | 05 | 0287 | DIV | 35 | 0343 | 0 | 00 |
| 0232 | UP | 27 | 0288 | DN | 25 | 0344 | 0 | 00 |
| 0233 | 2 | 02 | 0289 | PNT | 45 | 0345 | XTO | 23 |
| 0234 | UP | 27 | 0290 | DN | 25 | 0346 | 4 | 04 |
| 0235 | 3 | 03 | 0291 | XFR | 67 | 0347 | XTO | 23 |
| 0236 | DIV | 35 | 0292 | DIV | 35 | 0348 | 5 | 05 |
| 0237 | XEY | 30 | 0293 | 4 | 04 | 0349 | XFR | 67 |
| 0238 | RUP | 22 | 0294 | 3 | 03 | 0350 | 7 | 07 |
| 0239 | H | 74 | 0295 | XFR | 67 | 0351 | XTO | 23 |
| 0240 | XFR | 67 | 0296 | DIV | 35 | 0352 | 8 | 10 |
| 0241 | X | 36 | 0297 | 2 | 02 | 0353 | XFR | 67 |
| 0242 | 3 | 03 | 0298 | 3 | 03 | 0354 | 6 | 06 |
| 0243 | 1 | 01 | 0299 | XFR | 67 | 0355 | XTO | 23 |
| 0244 | XFR | 67 | 0300 | DIV | 35 | 0356 | 1 | 01 |
| 0245 | DIV | 35 | 0301 | 3 | 03 | 0357 | GTO | 44 |
| 0246 | 3 | 03 | 0302 | 7 | 07 | 0358 | S/R | 77 |
| 0247 | 3 | 03 | 0303 | XFR | 67 | 0359 | 0 | 00 |
| 0248 | PNT | 45 | 0304 | X | 36 | 0360 | 3 | 03 |
| 0249 | UP | 27 | 0305 | 3 | 03 | 0361 | 7 | 07 |
| 0250 | 2 | 02 | 0306 | 8 | 10 | 0362 | 2 | 02 |
| 0251 | . | 21 | 0307 | 1 | 01 | 0363 | XFR | 67 |
| 0252 | 5 | 05 | 0308 | PNT | 45 | 0364 | 9 | 11 |
| 0253 | UP | 27 | 0309 | XFR | 67 | 0365 | XTO | 23 |
| 0254 | 1 | 01 | 0310 | 3 | 03 | 0366 | X | 36 |
| 0255 | CHS | 32 | 0311 | 3 | 03 | 0367 | 4 | 04 |
| 0256 | XFR | 67 | 0312 | PNT | 45 | 0368 | XTO | 23 |
| 0257 | + | 33 | 0313 | UP | 27 | 0369 | X | 36 |
| 0258 | 4 | 04 | 0314 | 1/X | 17 | 0370 | 5 | 05 |
| 0259 | 5 | 05 | 0315 | PNT | 45 | 0371 | S/R | 77 |
| 0260 | - | 34 | 0316 | DN | 25 | 0372 | 3 | 03 |
| 0261 | DN | 25 | 0317 | I | 01 | 0373 | XTO | 23 |
| 0262 | XEY | 30 | 0318 | PNT | 45 | 0374 | 0 | 00 |
| 0263 | H | 74 | 0319 | PNT | 54 | 0375 | CNT | 47 |
| 0264 | UP | 27 | 0320 | XFR | 67 | 0376 | 1 | 01 |
| 0265 | XFR | 67 | 0321 | 4 | 04 | 0377 | 8 | 10 |
| 0266 | 4 | 04 | 0322 | 5 | 05 | 0378 | XTO | 23 |
| 0267 | 4 | 04 | 0323 | XTO | 23 | 0379 | a | 13 |
| 0268 | XFR | 67 | 0324 | 2 | 02 | 0380 | 1 | 01 |

Tabel 1 (continuare)

| | | | | | | | | | | | | | | |
|------|----|-----|------|----|------|----|-----|------|----|------|----|-----|------|----|
| 0381 | -- | 6 | ---- | 06 | 0421 | -- | J | ---- | 75 | 0461 | -- | X | ---- | 36 |
| 0382 | -- | XTO | ---- | 23 | 0422 | -- | X | ---- | 36 | 0462 | -- | 3 | ---- | 03 |
| 0383 | -- | b | ---- | 14 | 0423 | -- | UP | ---- | 27 | 0463 | -- | + | ---- | 33 |
| 0384 | -- | XFR | ---- | 67 | 0424 | -- | 1 | ---- | 01 | 0464 | -- | DN | ---- | 25 |
| 0385 | -- | 9 | ---- | 11 | 0425 | -- | + | ---- | 33 | 0465 | -- | H | ---- | 74 |
| 0386 | -- | XTO | ---- | 23 | 0426 | -- | DN | ---- | 25 | 0466 | -- | XFR | ---- | 67 |
| 0387 | -- | - | ---- | 34 | 0427 | -- | XSQ | ---- | 12 | 0467 | -- | X | ---- | 36 |
| 0388 | -- | 8 | ---- | 10 | 0428 | -- | DIV | ---- | 35 | 0468 | -- | 2 | ---- | 02 |
| 0389 | -- | GTO | ---- | 44 | 0429 | -- | YTO | ---- | 40 | 0469 | -- | XFR | ---- | 67 |
| 0390 | -- | S/R | ---- | 77 | 0430 | -- | 2 | ---- | 02 | 0470 | -- | IND | ---- | 31 |
| 0391 | -- | 0 | ---- | 00 | 0431 | -- | XFR | ---- | 67 | 0471 | -- | X | ---- | 36 |
| 0392 | -- | 3 | ---- | 03 | 0432 | -- | 2 | ---- | 02 | 0472 | -- | b | ---- | 14 |
| 0393 | -- | 9 | ---- | 11 | 0433 | -- | 4 | ---- | 04 | 0473 | -- | XTO | ---- | 23 |
| 0394 | -- | 8 | ---- | 10 | 0434 | -- | UP | ---- | 27 | 0474 | -- | + | ---- | 33 |
| 0395 | -- | K | ---- | 55 | 0435 | -- | XFR | ---- | 67 | 0475 | -- | 5 | ---- | 05 |
| 0396 | -- | S/R | ---- | 77 | 0436 | -- | 3 | ---- | 03 | 0476 | -- | XFR | ---- | 67 |
| 0397 | -- | 1 | ---- | 01 | 0437 | -- | UP | ---- | 27 | 0477 | -- | X | ---- | 36 |
| 0398 | -- | XFR | ---- | 67 | 0438 | -- | XSQ | ---- | 12 | 0478 | -- | 3 | ---- | 03 |
| 0399 | -- | IND | ---- | 31 | 0439 | -- | XFR | ---- | 67 | 0479 | -- | XTO | ---- | 23 |
| 0400 | -- | a | ---- | 13 | 0440 | -- | X | ---- | 36 | 0480 | -- | + | ---- | 33 |
| 0401 | -- | XFR | ---- | 67 | 0441 | -- | 4 | ---- | 04 | 0481 | -- | 4 | ---- | 04 |
| 0402 | -- | X | ---- | 36 | 0442 | -- | 2 | ---- | 02 | 0482 | -- | CNT | ---- | 47 |
| 0403 | -- | 9 | ---- | 11 | 0443 | -- | + | ---- | 33 | 0483 | -- | 1 | ---- | 01 |
| 0404 | -- | XFR | ---- | 67 | 0444 | -- | DN | ---- | 25 | 0484 | -- | XTO | ---- | 23 |
| 0405 | -- | + | ---- | 33 | 0445 | -- | H | ---- | 74 | 0485 | -- | - | ---- | 34 |
| 0406 | -- | 8 | ---- | 10 | 0446 | -- | XTO | ---- | 23 | 0486 | -- | a | ---- | 13 |
| 0407 | -- | UP | ---- | 27 | 0447 | -- | X | ---- | 36 | 0487 | -- | C | ---- | 61 |
| 0408 | -- | UP | ---- | 27 | 0448 | -- | 2 | ---- | 02 | 0488 | -- | X>Y | ---- | 53 |
| 0409 | -- | XTO | ---- | 23 | 0449 | -- | XFR | ---- | 67 | 0489 | -- | 0 | ---- | 00 |
| 0410 | -- | 3 | ---- | 03 | 0450 | -- | 2 | ---- | 02 | 0490 | -- | 3 | ---- | 03 |
| 0411 | -- | XFR | ---- | 67 | 0451 | -- | 5 | ---- | 05 | 0491 | -- | 9 | ---- | 11 |
| 0412 | -- | 1 | ---- | 01 | 0452 | -- | UP | ---- | 27 | 0492 | -- | 8 | ---- | 10 |
| 0413 | -- | 9 | ---- | 11 | 0453 | -- | 1 | ---- | 01 | 0493 | -- | 3 | ---- | 03 |
| 0414 | -- | XEY | ---- | 30 | 0454 | -- | UP | ---- | 27 | 0494 | -- | UP | ---- | 27 |
| 0415 | -- | H | ---- | 74 | 0455 | -- | 2 | ---- | 02 | 0495 | -- | I | ---- | 01 |
| 0416 | -- | RUP | ---- | 22 | 0456 | -- | XFR | ---- | 67 | 0496 | -- | D | ---- | 63 |
| 0417 | -- | XFR | ---- | 67 | 0457 | -- | X | ---- | 36 | 0497 | -- | K | ---- | 55 |
| 0418 | -- | - | ---- | 34 | 0458 | -- | 4 | ---- | 04 | 0498 | -- | S/R | ---- | 77 |
| 0419 | -- | 2 | ---- | 02 | 0459 | -- | 2 | ---- | 02 | 0499 | -- | 0 | ---- | 00 |
| 0420 | -- | 0 | ---- | 00 | 0460 | -- | XFR | ---- | 67 | 0500 | -- | 0 | ---- | 00 |

Integralele ${}^n L_k^m$ se calculează aici cu ajutorul unei subrutine ce începe la pasul 0344. Programul ei este un hibrid între o metodă Gauss și integrarea pe intervale echidistante în următorul sens. Domeniul $a_1 - b_1$ este împărțit în N subdomenii, fiecare din acestea fiind integrat după o metodă Gauss cu șase noduri [6]. În acest fel valoarea integralei pe fiecare subinterval a fost calculată cu o precizie foarte bună fără a ocupa cu noduri sau ponderi mai mult de zece registre de memorie ceea ce a fost important.

Limita superioară de integrare în (12) este $b_1 = +\infty$. Calculul nostru a arătat că pentru ordinele și valorile parametrilor $0 \leq a \leq 1$, $-5 < \zeta_1^* < 10$, o limită superioară de +40 dă același rezultat cu 12 zecimale exacte, ca

pentru o valoare a lui $b_1 = +100$. De asemenea împărțirea domeniului de integrare într-un număr de subdomenii $N > 10$ duce la corectarea valorii integralelor doar la a șasea sau a șaptea cifră semnificativă, pentru $b_1 = +40$, în timp ce durata calculului se prelungeste nejustificat.

Indicele n ia în toate integralele (12) menționate sau valoarea 0 sau valoarea 1. Pentru a scurta programul, subrutina amintită calculează atât ${}^{n+1}L_k^m$ cât și ${}^nL_k^m$.

În tab. 3 se prezintă conținutul registrelor de memorie al calculatorului. Datele numerice ce se introduc în registrele 6–18, ca și întreg programul, se înregistrează pe o cartelă magnetică pentru a mări operativitatea lucrului.

Tabel 2

Valorile indicilor m și k ce intervin în calculul coeficienților de transport

| Mecanism de împrăștiere | Index | | | |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | m_2 | k_2 | m_1 | k_1 |
| Vibr. acustice | 1 | -2 | 1/2 | -4 |
| Vibrații optice $T < T_D^*$ | 1,5 | 0 | 1,5 | 0 |
| Vibrații optice $T > T_D$ | 2 | -2 | 2,5 | -4 |
| Ioni de impuritate | 3 | -2 | 4,5 | -4 |

* Vezi modificările din program

Că instrucțiuni de lucru menționăm următoarele

Se aduce calculatorul la pasul 0000 și se introduc datele în următoarea ordine.

$$B, C, m_2, k_2, m_1, k_1, G, D, u_H, T, \alpha, u_{Pr},$$

După aproximativ patru minute calculatorul imprimă pe hîrtie (în ordinea tipării lor).

$$\zeta_i^*, m_i^*, \sigma, \mu_H, \ln E, T, 1/T, \ln T,$$

În cazul calculului în ipoteza împrăstierii purtătorilor de sarcini pe fononi optici programul se modifică după cum urmează

Pasul 0155 și următorii se vor modifica astfel: G0, 0, 2, 1, 8.

Pasul 0218 devine XFR., Pasul 0252 devine 0

În acest caz în loc de $\ln E$ calculatorul tipărește $\ln E'$.

În încheiere dorim să subliniem că programul prezentat de noi prelucrează rapid și exact datele experimentale privind efectul Hall, conducibilitatea electrică și forța termoelectromotoare nu numai la semiconductori de impuritate cu legea de dispersie nepatrată, ci și la cei cu legea de dispersie patrată, pentru aceasta fiind suficient ca „a” să se comunice ca o valoare suficient de mică pentru ca $ax \ll 0$ pe tot intervalul de integrare, cu care integralele (12) se transformă în integrale Fermi [5]

(Intrat în redacție la 15 februarie 1975)

Tabel 3

Conținutul registrelor de memorie

| Registru nr. | Conținut** | Registru nr. | Conținut** |
|--------------|--------------------------------|--------------|--------------------------------|
| 000 | operațional | 001 | operațional |
| 002 | operațional | 003 | operațional |
| 004 | $n^{+1}L_k^m(a, \zeta_i^*)$ | 005 | $nL_k^m(a, \zeta_i^*)$ |
| 006 | N | 007 | b_1 |
| 008 | operațional | 009 | b_1/N |
| 010 | 0,2339569673 | 011 | 0,386904070 |
| 012 | 0,6193095930 | 013 | 0,1803807865 |
| 014 | 0,1693953068 | 015 | 0,8306046932 |
| 016 | 0,085662242620 | 017 | 0,03376524290 |
| 018 | 0,9662347571 | 019 | $n = 0,0$ |
| 020 | ζ_i^* | 021 | k_0 |
| 022 | e/k_0 | 023 | G |
| 024 | m curent | 025 | k curent |
| 026 | $\alpha \cdot e/k_0$ | 027 | u_H |
| 028 | $\delta \zeta_i^*$ | 029 | liber |
| 030 | operațional | 031 | A |
| 032 | $0L_{k_2}^{m_1}(a, \zeta_i^*)$ | 033 | T |
| 034 | $\gamma_1^{(*)}$ | 035 | $\Delta \zeta_i^*$ |
| 036 | liber | 037 | $0L_{k_1}^{m_1}(a, \zeta_i^*)$ |
| 038 | $0L_{k_2}^{m_2}(a, \zeta_i^*)$ | 039 | n_2 |
| 040 | B | 041 | C |
| 042 | a | 043 | u_{Fr} |
| 044 | D | 045 | m_2 curent |
| 046 | k_2 curent | 047 | m_1 curent |
| 048 | k_1 curent | a | operațional |
| b | operațional | | |

** Vezi notația din schema logică

BIBLIOGRAFIE

- 1 Anselm, I. A *Vedene v fizicu poluprovodnicov*, Izd Akad Nauk, Moskva, 1962.
- 2 Kolodziejczak, J, Sosnowski, L, Acta Phys. Polonica, 21, 399, 1962
- 3 Kolodziejczak, J., Acta Phys Polonica, 20, 379, 1961.
- 4 Blakamore, J, *Semiconductor Statistics*, PP, 1962
- 5 Zawadzki, W, Kowalczyk, R, Kolodziejczak, J, Phys. Stat. Solidi, 10, 513, 1965.
- 6 Crilov, A N., *Leçon de calcul prin aproximați*, Ed tehnică, București, 1962.

A PROGRAM DESTINATED TO HP 9810A MINICOMPUTER, FOR INTERPRETATION OF EXPERIMENTAL DATA ON SOME TRANSPORT PHENOMENA IN IMPURITY SEMICONDUCTORS

(S u m m a r y)

The program permits the calculus of concentration, Fermi-level, Hall mobility, effective mass of charge carriers and the dominant scattering mechanism of charge carriers.

STRUCTURA ȘI CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A UNOR SISTEME PE BAZĂ DE V_2O_5 CU FORMATORI DE FAZĂ VITROASĂ

L. STĂNESCU, I. ARDELEAN, D. STĂNESCU și I. HOȘCIUC

Lucrarea constituie o continuare a studiilor efectuate asupra unor sticle semiconductoare pe bază de V_2O_5 [1 — 4]

În lucrarea [4] s-au expus unele considerații privind acțiunea formatorilor de sticlă ca „otrăvuri” asupra catalizatorilor pe bază de V_2O_5 . Întrucât conductibilitatea electrică reprezintă un indicator folosit pentru caracterizarea activității catalitice [5—9], considerăm util studiul acesteia în cazul sistemelor pe bază de V_2O_5 aliate cu formatori de sticlă

Am urmărit prin absorbția în IR și analiza termică unele sisteme pe bază de V_2O_5 cu formatori de sticle P_2O_5 și GeO_2 atât în stare vitroasă cât și în stare cristalină și acțiunea acestor formatori asupra conductibilității electrice

Partea experimentală. Au fost preparate probele având compoziția $69V_2O_5 - 21MoO_3 - 9P_2O_5$ (VMP) și $84V_2O_5 - 16GeO_2$ (VG) prin topirea componentelor în creuzete de platină și călirea topiturilor prin turnare pe o placă de oțel inoxidabil (Cifiele indică concentrația în procente molare a componentelor). Pentru a crește concentrația de V^{4+} , sticla VMP a fost în prealabil topită cu zaharoză obținându-se o substanță vitroasă de culoare închisă în urma călirii prin turnare [4].

Probele astfel obținute au fost supuse unui studiu de absorbție în IR folosind instalația UR 10. De asemenea s-a efectuat analiza termică la sticla VMP, în instalația ORION — GYEM, pentru a se pune în evidență procesul de cristalizare

Rezistența electrică în funcție de temperatură a fost măsurată folosind instalația redată în figura 1

Pentru măsurarea rezistenței electrice probele au fost argintate folosindu-se pasta de argint Degussa. Ca instrumente de măsură s-au folosit o punte de precizie RLC—ORION pentru măsurarea rezistenței electrice și un potențiomtru P 306 pentru măsurarea temperaturii.

Rezultate și discuții. În figura 2 redăm spectrele de absorbție în IR. Sticla VMP (fig 2, curba 2a) este caracterizată de un spectru IR, care în comparație cu spectrul V_2O_5 pur (fig 2, curba 1) prezintă în locul benzii de absorbție cu maximum la cca 830 cm^{-1} un palier de absorbție intensă. În cazul V_2O_5 pur banda de la 830 cm^{-1} este datorată vibrațiilor de valență ale celor trei legături $V-O$ ($1,77\text{ \AA}$, $1,88\text{ \AA}$, $2,02\text{ \AA}$) iar în cazul sticlei apariția palierului este explicabilă dacă admitem că legăturile $V-O-V$ pot fi de cele mai diverse lungimi. În locul benzii înguste și intense de la 1019 cm^{-1} a V_2O_5 (curba 1) care este datorată vibrației de valență a legăturii $V=O$, apare o bandă mult mai puțin intensă, care este deplasată spre numere de unde mai mici. Mășorarea

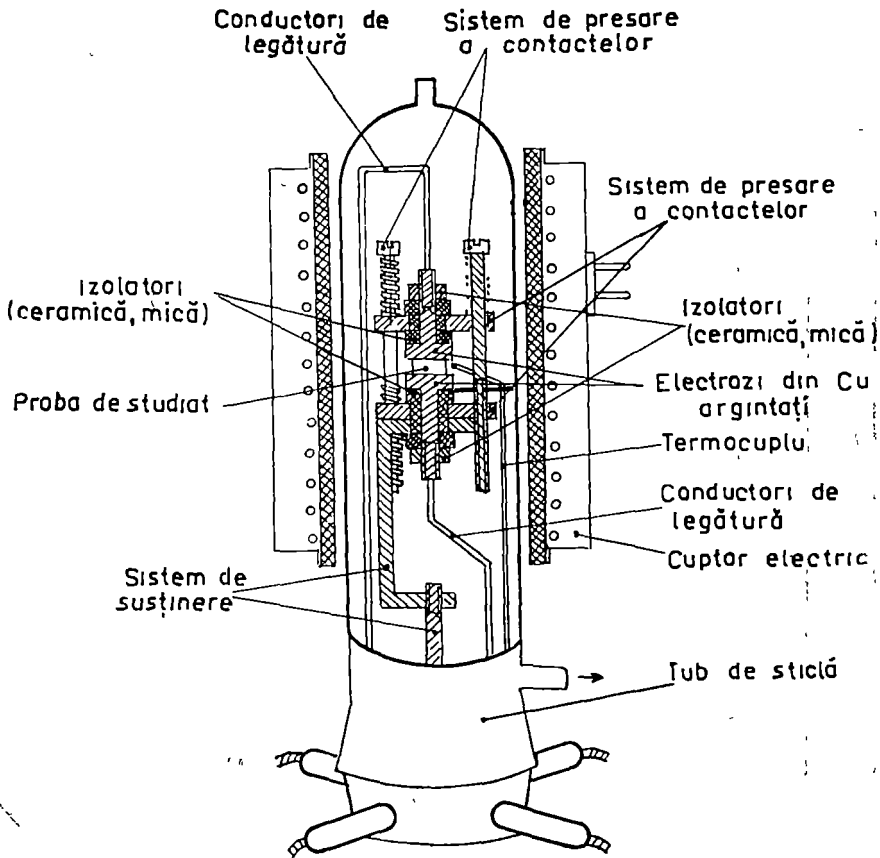


Fig 1

însemnată a acestui maxim și diversificarea lungimilor legăturilor $V-O$ exprimă schimbările structurale induse de prezența P_2O_5 .

În lucrarea [10] am arătat că în spectrul IR al probei 80% mol $V_2O_5 + 20\%$ mol MoO_3 nu apar schimbări semnificative față de V_2O_5 . Astfel, schimbările observate reflectă formarea fazei vitroase cu participarea P_2O_5 , când în locul structurii în straturi (plane ac) legate prin forțe slabe de-a lungul axei b (vezi figura 3) apar legături puternice pe seama distrugerii legăturilor $V=O$. Modelul propus este în acord și cu ideile expuse de Drake și Scalan [11] privind tipul de legătură în sticle.

Prin răcirea lentă a topiturii se obține o substanță care nu mai are aspect de sticlă, iar benzile amintite sînt mult mai clar exprimate (fig. 2, curba 2b) indicînd prezența unei faze cvasicristaline.

Acțiunea distructivă specifică formatorilor de sticlă asupra legăturii $V=O$ din V_2O_5 se manifestă și atunci cînd se adaugă GeO_2 . Pe spectrul

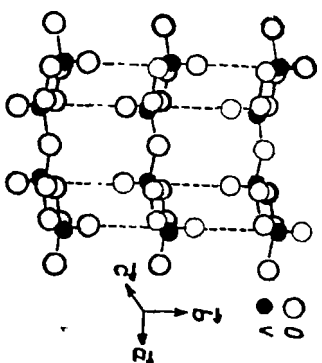


Fig. 3

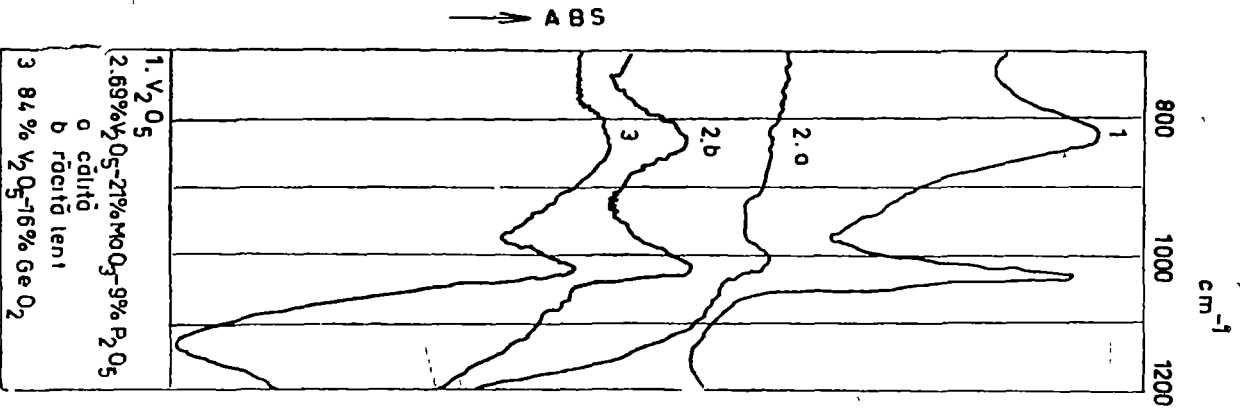


Fig. 2

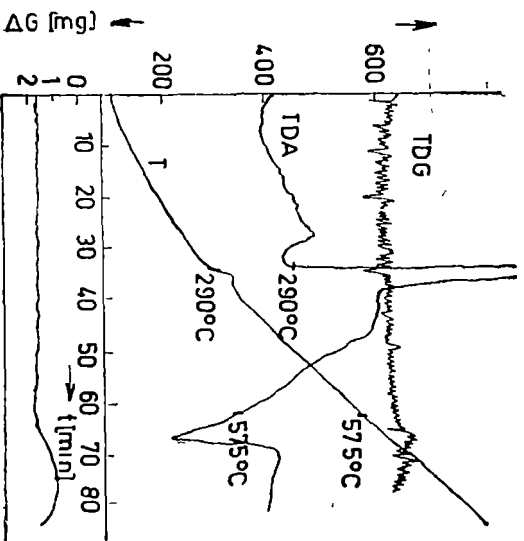


Fig. 4

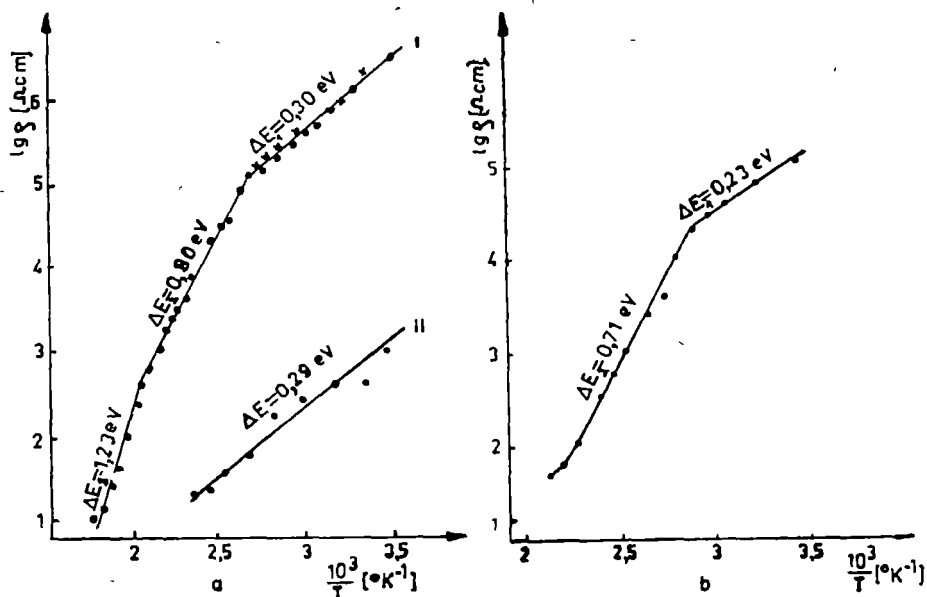


Fig 5

de absorbție IR al probei VG (fig 2, curba 3) se constată atât micșorarea intensității benzii de la 1019 cm^{-1} cât și lărgirea, celei de la 830 cm^{-1} [4], fenomene care pot fi interpretate în mod analog ca și în cazul sticlei VMP. Trebuie să remarcăm că deși concentrația de 16% mol GeO_2 este insuficientă pentru formarea unei sticle (cca 43% GeO_2 după [12]) structura V_2O_5 este puternic afectată chiar și la această concentrație.

În figura 4 redăm o termogramă a probei VMP

Se constată că prin încălzire la cca. 300°C are loc un proces de cristalizare pus în evidență printr-un efect exoterm puternic pe curba ATD. Efectul endoterm de intensitate mică, care apare sub temperatura de 300°C este datorat probabil formării de nuclee de cristalizare. Peste temperatura de 300°C se atinge un grad de fluiditate suficient pentru ca faza cristalină conținând ionii V^{4+} să se manifeste în curba TG printr-o creștere corespunzătoare absorbției de oxigen la topirea probei [4].

În figura 5 redăm dependența $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pentru probele studiate mai sus.

Pentru fiecare porțiune lineară se indică pe curbe valoarea energiei de activare a conductibilității electrice considerând $\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/kT)$.

În figura 5a, curba I se referă la proba vitroasă VMP iar curba II la proba VMP cristalizată. Se constată că proba vitroasă are o rezistivitate mai mare cu trei ordine de mărime decât proba cristalizată. De asemenea și energiile de activare pentru sticla VMP sînt mai mari

decît pentru proba VMP cristalizată. În stare cristalizată proba VMP are totuși o rezistivitate cu cca două ordine de mărime mai mare față de proba 80% mol V_2O_5 —20% mol MoO_3 [13] la temperatura camerei și o energie de activare mai mare.

Influența alierii a V_2O_5 cu GeO_2 asupra conductibilității electrice este reprezentată în figura 5b. Față de cca $5 \cdot 10^2 \Omega cm$, rezistivitatea pentru V_2O_5 , pentru proba VG, aceasta are o valoare de peste $10^5 \Omega cm$, la temperatura camerei și de asemenea o energie de activare a conductibilității mult mai ridicată (pentru V_2O_5 , $\Delta E \approx 0,20$ eV).

Concluzii. Formatorii de sticlă influențează negativ conductibilitatea electrică a V_2O_5 și a sistemului V_2O_5 — MoO_3 .

În lucrarea [4] s-a prezentat acțiunea otrăvitoare a formatorilor de sticlă asupra unor procese catalitice. Formatorii de sticlă acționează deci negativ atît asupra unor procese catalitice cît și asupra procesului de conducție electrică în cazul sistemelor pe bază de V_2O_5 .

(Intrat în redacție la 15 februarie 1975)

BIBLIOGRAFIE

1. L. Stănescu, S. Gocan, I. Ardelean și Șt. Man, Studia Univ. Babeș-Bolyai, ser. Math-Phys f 2, 81 (1969)
2. S. Gocan, L. Stănescu, I. Ardelean, și Șt. Man, Studia Univ. Babeș-Bolyai, ser. Chem f 1, 43 (1970)
3. S. Gocan, L. Stănescu, I. Ardelean și Șt. Man, Studia Univ. Babeș-Bolyai, ser. Phys, f 1, 3 (1971)
4. L. Stănescu, I. Ardelean, M. Peteanu și K. Kovacs, Rev. Roum. Phys. 20, nr 1, 67 (1975)
5. F. F. Volkenstein, *Elektronnaya teoria kataliza na poluprovodnikakh*, Gosudarstv. Izd. Fiz. Mat, 1960
6. I. A. Miasnikov, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz., 21, 192 (1957)
7. S. Z. Roghinski, *Prblmă kinețică i kataliza*, Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskva, 1955, T VIII p. 110
8. D. Gutschick, J. Scheve, G. Rienaker, Z. anorg. allg. Chem. 369, 198 (1969)
9. A. I. Lesnikowitsch, J. Scheve, I. Ebert, Z. anorg. allg. Chem. 370, 40 (1969)
10. L. Stănescu și I. Ardelean, Studia Univ. Babeș-Bolyai, ser. Math-Phys, f 1, 101 (1969)
11. C. F. Drake and I. F. Scanlan, J. Non Crystalline Solids 4, 234 (1970)
12. G. Sperlich, P. Urban and G. Frank, Z. Physik 263, 315 (1973)
13. L. Stănescu și I. Ardelean, Lucrare nepublicată

STRUCTURE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SOME V_2O_5 SYSTEMS WITH GLASS FORMERS

(Summary)

The infrared absorption, thermal analysis and electrical conductivity studies show that the glass formers distort $V = 0$ bonds, which are typical for the layer lattice of the V_2O_5 and in turn set up the tridimensional bonds. At the same time, a significant increase of the electrical resistivity and activation energy of the V_2O_5 and V_2O_5 — MoO_3 samples alloyed with glass formers (P_2O_5 and GeO_2), is ascertained.

ON THE METAL-LIGAND BONDING IN COPPER(II)-BIS (8-HYDROXYQUINOLINATE)

O. COZAR, V. ZNAMIROVSKI, I. HAIDUC

1. Introduction. Copper(II)—bis(8-hydroxyquinolate) has been investigated by ESR, ENDOR, and optical methods with emphasis upon certain structural aspects, in particular upon the metal—ligand bond [1–6].

Thus, G e r s m a n n and S w a l e n [1] investigated the ESR spectra of $\text{Cu}(\text{Ox})_2$ in 60% chloroform + 40% toluene solution at 77°K from which they determined the values of the g , A and a^N tensors. The MO coefficients were determined by assuming D_{2h} symmetry with d_{xy} ground state and g_x and g_y axes bisecting the ligand-copper-ligand bond angles.

K o k o s z k a et al. [2] have investigated ESR spectra of polycrystalline samples of $[\text{}^{63}\text{Cu}(\text{Ox})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, magnetically diluted with the isomorphous zinc—bis(8-hydroxyquinolate), in the X and K bands. In the electronic spectra they found three absorption bands $\Delta_1 = 15\,400$, $\Delta_2 = 23\,000$ and $\Delta_3 = 28\,500\text{ cm}^{-1}$. The MO coefficients were estimated assuming D_{4h} symmetry with $d_{x^2-y^2}$ as ground state and $\Delta_1 = \Delta_{xy}$, $\Delta_2 = \Delta_{xz}$. The differences between ESR and optical data were attributed [1–2] to the presence of different ligands on the Oz axis.

R i s t et al. [3] have studied the matrix effects upon the ESR parameters of $\text{Cu}(\text{Ox})_2$ incorporated in phthalimide, phthalic acid, 8-hydroxyquinoline and zinc bis(8-hydroxyquinolate) and found that the values of g , A and a^N tensors are sensitive to the lattice environments. The MO treatment was done assuming a rhombic symmetry (D_{2h}) with the $d_{x^2-y^2}$ as ground orbital and the α , α' coefficients were determined.

The ESR and ENDOR investigations [3–6] on the $\text{Cu}(\text{Ox})_2$ have shown that the g_x axis is along the O—Cu—O direction and g_y forms a 5° angle with the N—Cu—N axis (fig. 1).

In this work we have investigated the solvent effects on the ESR and electronic spectra of $\text{Cu}(\text{Ox})_2$. Also, assuming the D_{2h} symmetry with $d_{x^2-y^2}$ as ground state, the MO coefficients for the metal-ligand bond were estimated. Unlike previous works [1–3], in this one the bonding parameters for the Cu—O and Cu—N σ -bonds as well as for the π -bonds out of the xOy plane are determined

2. Experimental results. a) ESR measurements. ESR spectra of $\text{Cu}(\text{Ox})_2$ in various solvents (chloroform, toluene, pyridine, etc) were

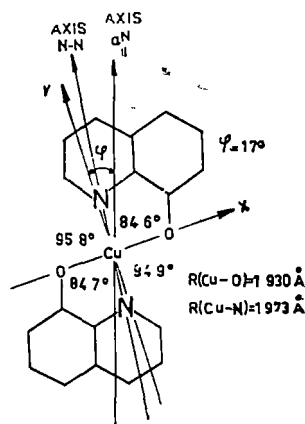


Fig. 1. The structure of $\text{Cu}(\text{Ox})_2$ and the orientation of g_x and g_y axes [5–7]

recorded both at room and liquid nitrogen temperatures. The concentration of the samples was 7 mg/ml $\text{Cu}(\text{Ox})_2$.

The ESR spectra were recorded with a JES-3B spectrometer working in the X band with a field modulation of 100 Kc/s.

At room temperature all the spectra contain four well resolved components of the $\text{Cu}(\text{II})$ hyperfine structure, but none shows the nitrogen superhyperfine structure.

At 77°K the hyperfine structure from the parallel band of the spectra is resolved for all solvents used which afforded an estimation of the g_{\parallel} and A_{\parallel} parameters. The nitrogen superhyperfine structure is best resolved on the $m_I = +3/2$ signal in the parallel absorption and in the region of perpendicular absorption (fig. 2).

The presence in the ESR spectrum of more than five superhyperfine lines is due to ^{63}Cu and ^{65}Cu isotopes.

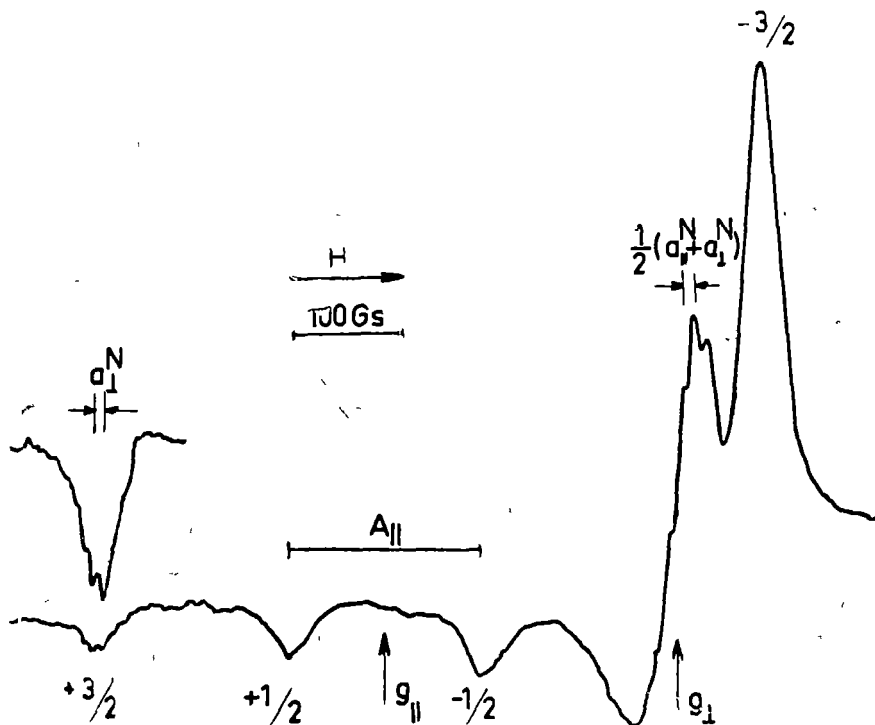


Fig. 2 The ESR spectrum of $\text{Cu}(\text{Ox})_2$ in a solvent mixture containing 55% chloroform + 40% toluene + 5% ethanol at 77°K. The expanded peak $m_I = +3/2$ was recorded in a 70% chloroform + 30% ethanol mixture.

In order to determine the components of the superhyperfine tensor, a_{\parallel}^N and a_{\perp}^N , it was assumed that the splitting between two superhyperfine lines on the signal $m_I = +3/2$ in the parallel band represents a_{\perp}^N , and the splitting between the lines around g_{\perp} represents $1/2 (a_{\parallel}^N + a_{\perp}^N)$ [8]. The ESR parameters thus obtained are given in table 1.

Table 1

The values of the ESR parameters for $\text{Cu}(\text{Ox})_2$ in various solvents

| Nr | Solvent | g_{\parallel} | g_{\perp} | $ A_{\parallel} $ $ A_{\perp} $ $ a_{\parallel}^N $ $ a_{\perp}^N $ $ a_s^N $ expressed in 10^{-4} cm^{-1} | | | | |
|----|---|-----------------|-------------|---|-------------------------------|-------|-------|-------|
| | | | | 1 | 60% chloroform 40% toluene | 2 219 | 2 046 | 176 4 |
| 2 | 70% carbon tetrachloride 30% ethanol | 2 221 | 2 042 | 175 8 | 23 4 | 12 0 | 8 1 | 9 4 |
| 3 | 75% chloroform 25% ethanol | 2 224 | 2 049 | 172 3 | 20 6 | 12 2 | 8 2 | 9 5 |
| 4 | 40% toluene 55% chloroform 5% ethanol | 2 229 | 2 044 | 176 5 | 23 1 | 14 2 | 8 1 | 10 1 |
| 5 | 100% pyridine | 2 231 | 2 051 | 168 3 | 12 7 | — | — | — |

In pyridine (fig. 3) the superhyperfine structure is not resolved and the shape of the spectrum differs from the others in that the peak $m_I = -3/2$ from the parallel absorption band overlaps on the perpendicular absorption, the separation of the two being small. This is due to the higher donor ability of the pyridine molecules, which becomes coordinated to copper on the Oz axis, resulting in a modification of the ligand field symmetry and of the metal — ligand bond.

b) Optical data. Electronic spectra of $\text{Cu}(\text{Ox})_2$ in various solvents were recorded on a SPECORD UV—VIS instrument at room temperature. For each solvent used three absorption bands in the 14 000—30 000 cm^{-1} range were observed (table 2).

These bands can be assigned as follows [9], $\Delta_1 = d_{x^2-y^2} - d_{xy}$, $\Delta_2 = d_{x^2-y^2} - d_{xz}$, $\Delta_3 = d_{x^2-y^2} - d_{yz}$ transitions.

For the $d_{x^2-y^2} - d_{xy}$ band no solvent shifts were observed, because of its low intensity. For other bands slight solvent shifts noticeable, and these are due to the coordination of solvent molecules on the Oz axis.

3. The molecular orbitals and the values of the g and A tensors.
In assumption that the investi-

Table 2

The absorption bands in the electronic spectra of $\text{Cu}(\text{Ox})_2$ in various solvents

| Nr | $\Delta_1(\text{cm}^{-1})$ | $\Delta_2(\text{cm}^{-1})$ | $\Delta_3(\text{cm}^{-1})$ |
|----|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 14 640 | 24 000 | 29 600 |
| 2 | 14 640 | 25 120 | 30 000 |
| 3 | 14 640 | 24 800 | 29 760 |
| 4 | 14 640 | 24 400 | 29 680 |
| 5 | 14 640 | 24 400 | 29 360 |

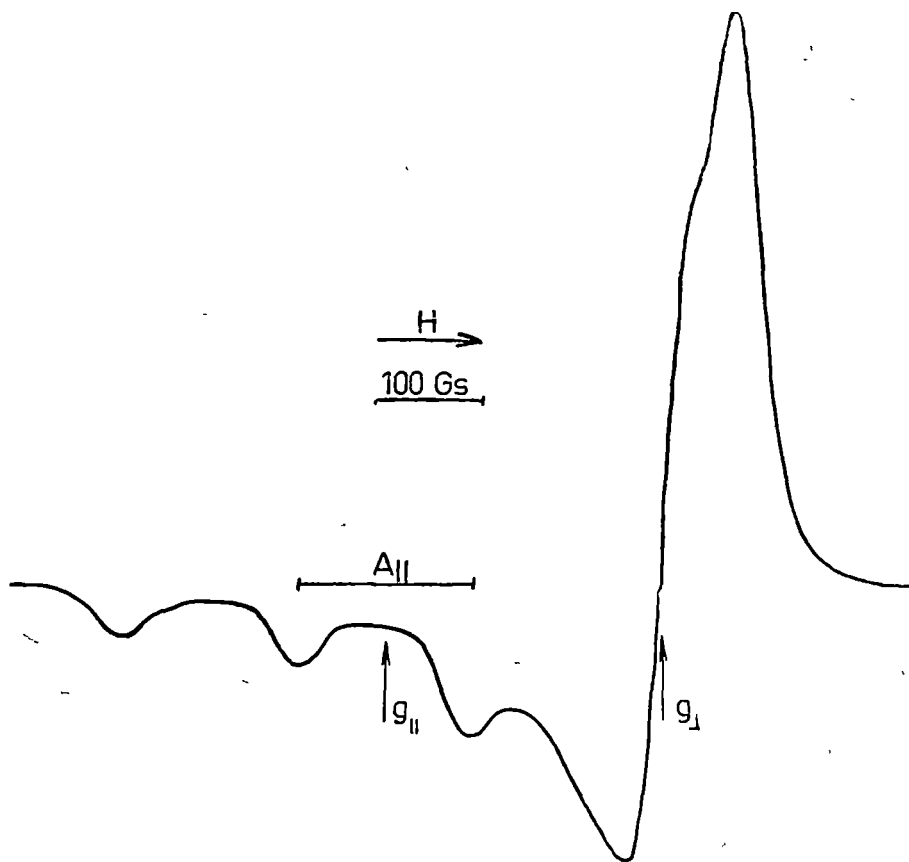


Fig. 3 The ESR spectrum of $\text{Cu}(\text{Ox})_2$ in pyridine at 77°K .

gated complex has a D_{2h} symmetry, the 2D term of the $\text{Cu}(\text{II})$ is split into five levels, corresponding to the following atomic orbitals $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} and d_{yz} . Since in this symmetry both $d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} functions belong to the same A_g representation, for the construction of the molecular orbitals Ψ_{A_g} , Buluggiu et al [9–10] use their linear combinations.

The calculation of the α and ξ coefficients in the case of complexes with the same symmetry [9–10] shows that $\alpha^2 \gg \xi^2$, therefore one can neglect the mixing of the d_{z^2} orbital with $d_{x^2-y^2}$, which is assumed to be the essentially ground state [3–5]. Also, assuming that in the LCAO-MO scheme, the ligand atoms participate in bonding with $2s$, $2p_x$, $2p_y$ and $2p_z$

orbitals, the antibonding molecular orbital of the complex will be:

$$\begin{aligned}\Psi_{Ag} &= \alpha d_{xz-y^2} - \alpha'_0 (-\sigma_x^{(1)} + \sigma_x^{(3)})/\sqrt{2} - \alpha'_N (\sigma_y^{(2)} - \sigma_y^{(4)})/\sqrt{2} \\ \Psi_{A_g} &= \alpha_1 d_x^2 - \alpha'_{10} (\sigma_x^{(1)} - \sigma_x^{(3)})/\sqrt{2} - \alpha'_{1N} (\sigma_y^{(2)} - \sigma_y^{(4)})/\sqrt{2} \\ \Psi_{B_{1g}} &= \beta d_{xy} - (1 - \beta^2)^{1/2} (\phi_y^{(1)} + \phi_x^{(2)} - \phi_y^{(3)} - \phi_x^{(4)})/2 \\ \Psi_{B_{2g}} &= \delta_0 d_{xz} - (1 - \delta_0^2)^{1/2} (\phi_x^{(1)} - \phi_x^{(3)})/\sqrt{2} \\ \Psi_{B_{2g}} &= \delta_N d_{yz} - (1 - \delta_N^2)^{1/2} (\phi_x^{(2)} - \phi_x^{(4)})/\sqrt{2}\end{aligned}\quad (1)$$

where $\sigma^{(i)} = n p^{(i)} \mp (1 - n^2)^{1/2} s^{(i)}$ are the sp^2 hybridized ($n = \sqrt{2/3}$) orbitals of the ligands. This hybridization is imposed to nitrogen atoms by the fact that they belong to a pyridine-type ring, with a C-N-C bond angle of 120° .

Assuming the wave functions (1) and using the second order perturbation theory [9-10] for the rhombic symmetry the following spin - Hamiltonian is obtained:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}_s &= \beta_e [g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z] + \\ &+ A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z + \hat{\mathcal{H}}_L\end{aligned}\quad (2)$$

where:

$$g_x = 2.0023 - (2\lambda/\Delta_{yz})\alpha\delta_N[\alpha\delta_N - 2\alpha'_N\delta_N S_N - \alpha'_N(1 - \delta_N^2)^{1/2}T_N(n)] \quad (3a)$$

$$g_y = 2.0023 - (2\lambda/\Delta_{xz})\alpha\delta_0[\alpha\delta_0 - 2\alpha'_0\delta_0 S_0 - \alpha'_0(1 - \delta_0^2)^{1/2}T_0(n)] \quad (3b)$$

$$\begin{aligned}g_z &= 2.0023 - (8\lambda/\Delta_{xy})\alpha\beta\{\alpha\beta - \beta(\alpha'_0 S_0 + \alpha'_N S_N) - \\ &- (1 - \beta^2)^{1/2}(2\sqrt{2})^{-1}[\alpha'_0 T_0(n) + \alpha'_N T_N(n)]\}\end{aligned}\quad (3c)$$

$$A_x = P[\alpha^2(2/7 - k) + (3/7)(\lambda/\Delta_{xz})\alpha^2\delta_0^2 - (2\lambda/\Delta_{yz})\alpha^2\delta_N^2] \quad (3d)$$

$$A_y = P[\alpha^2(2/7 - k) + (3/7)(\lambda/\Delta_{yz})\alpha^2\delta_N^2 - (2\lambda/\Delta_{xz})\alpha^2\delta_0^2] \quad (3e)$$

$$\begin{aligned}A_z &= P[-\alpha^2(4/7 + k) - (8\lambda/\Delta_{xy})\alpha^2\beta^2 - (3/7)(\lambda/\Delta_{xz})\alpha^2\delta_0^2 - \\ &- (3/7)(\lambda/\Delta_{yz})\alpha^2\delta_N^2]\end{aligned}\quad (3f)$$

The usual values for the Fermi contact term K , dipolar interaction term P , and spin-orbital coupling constant λ are respectively 0.43, 0.036 cm^{-1} and -828 cm^{-1} [11]. Δ_{xy} , Δ_{xz} and Δ_{yz} represent the energy transitions between the states $B_{1g} - A_g$, $B_{2g} - A_g$ and $B_{3g} - A_g$.

The $T(n)$ integral can be written as:

$$T_i(n) = n + (1 - n^2)^{1/2} \frac{R_i}{\sqrt{3}} \int_0^{\infty} r^2 \mathfrak{R}_{p_i}(r) \frac{d}{dr} \mathfrak{R}_{s_i}(r) dr \quad (4)$$

where $\mathcal{R}_{p_i}(r)$ and $\mathcal{R}_{s_i}(r)$ are the normalized radial functions p and s for the i -th ligand and R_i is the metal-ligand distance. Using the hydrogen-like wave functions $2s$ and $2p$ for the ligands, $T(n)$ can be estimated with the aid of relation [11–12]:

$$T(n) = n - (1 - n^2)^{1/2} 8R(Z_p Z_s)^{5/2} (Z_s - Z_p)/(Z_s + Z_p)^5 a_0 \quad (5)$$

In the present case $n = \sqrt{2/3}$, $R(\text{Cu}-\text{O}) = 1.930 \text{ \AA}$, $R(\text{Cu}-\text{N}) = 1.973 \text{ \AA}$ and Z_s and Z_p are the effective nuclear charges for the $2s$ and $2p$ ligand orbitals. Using for Z_s and Z_p the values given by Kivelson and Neiman [11] for oxygen and nitrogen one obtained respectively $T_0(n) = 0.215$ and $T_N(n) = 0.32$

S_0 and S_N are the overlap integrals between the $d_{x^2-y^2}$ orbital of Cu(II) ion and the symmetrized σ orbital of oxygen and nitrogen respectively. They can be expressed as

$$S_0 = \sqrt{2} \langle d_{x^2-y^2} | -\sigma_x^{(1)} \rangle \quad (6)$$

$$S_N = \sqrt{2} \langle d_{x^2-y^2} | \sigma_y^{(2)} \rangle \cos \varphi$$

where $\varphi = 17^\circ$ is the angle between the direction of the nitrogen σ orbital and the y -axis [5]. For S_0 we considered a value of 0.106 [10] and $S_N = 0.093$ which was obtained after [9].

4. Evaluation of MO coefficients. The calculation of the MO coefficients for the ground state $\Psi_{Ag(x^2-y^2)}$ was done by taking into account its normalization condition:

$$\alpha^2 + \alpha_0'^2 + \alpha_N'^2 - 2\alpha \alpha_0' S_0 - 2\alpha \alpha_N' S_N = 1 \quad (7)$$

Introducing the equations (3a), (3b) and (3c) in (3f) the following approximate relation is obtained for α [11]:

$$\alpha^2 = (|A_{||}|/P) + \Delta g_{||} + (3/7)\Delta g_{\perp} + 0.04 \quad (8)$$

Here,

$$A_{||} = A_x, \quad g_{||} = g_x, \quad \Delta g_{||} = g_{||} - 2.002,$$

$$g_{\perp} = 1/2 (g_x + g_y) \quad \text{and} \quad \Delta g_{\perp} = g_{\perp} - 2.002.$$

The α_N' coefficient can be estimated from the nitrogen superhyperfine splittings, by assuming that [8]:

$$a_{||}^N = a_s^N + 2a_p^N \quad (9)$$

$$a_{\perp}^N = a_s^N - a_p^N \quad (10)$$

where,

$$a_s^N = (8\pi/3) \beta_e \beta_N g_e g_N |S(0)|^2 (1 - n^2) \alpha_N'^2 / 2 \quad (11)$$

$$a_p^N = (2/5) \beta_e \beta_N g_e g_N \langle r^{-3} \rangle_{2p} n^2 \alpha_N'^2 / 2 \quad (12)$$

The calculations of Maki and McGarvey [12] for $|\text{S}(0)|^2$ and $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ gave respectively the values of $334 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ and $211 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$. By using the necessary experimental data, from relation (8) and (11) the α and α'_N coefficients were estimated. Introducing these values and the overlap integrals in relation (7) the values of α'_0 were obtained (table 3).

Table 3

The values of MO coefficients for $\text{Cu}(\text{Ox})_2$ in various solvents

| Nr | α^2 | $\alpha'_0{}^2$ | $\alpha'_N{}^2$ | β^2 | δ_0^2 | δ_N^2 |
|----|------------|-----------------|-----------------|-----------|--------------|--------------|
| 1 | 0,766 | 0,282 | 0,103 | 0,737 | 0,959 | 1,106 |
| 2 | 0,764 | 0,285 | 0,102 | 0,743 | 0,912 | 1,017 |
| 3 | 0,761 | 0,287 | 0,103 | 0,758 | 1,066 | 1,194 |
| 4 | 0,775 | 0,265 | 0,110 | 0,757 | 0,907 | 1,039 |
| 5 | 0,757 | — | — | 0,780 | 1,080 | 1,216 |

The values of the other coefficients, which characterize the in-plane π -bond (β) and out-of-plane π -bonds (δ_0, δ_N) were estimated from the equations (3a), (3b) and (3c) in which the already known parameters and optical transitions were introduced. In the (3a) and (3b) relations the last term was neglected because $\delta_0, \delta_N \simeq 1$.

5. Discussions. An interesting result obtained in this work, in addition to what is known from previous ones [1–3] is the strong anisotropy of the covalence in the ground state $\Psi_{A_g}(x^2-y^2)$. The Cu—O bond has twice as much covalent character than Cu—N bond. The value of the coefficient $\alpha'_0 \simeq 0.28$ which characterizes the covalent degree of the Cu—O bond is in good agreement with the value reported by Buluggiu [10] for $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, where $\alpha'_0 = 0.25$.

It can be seen that in these compounds the covalent character of Cu—O bond is more pronounced than is usual square-planar complexes of copper. The electron density at nitrogen sites ($\alpha'_N \simeq 0.10$) determined in our compound from superhyperfine splittings is smaller than in square-planar complexes, but in agreement with data obtained on monocrystal of $\text{Cu}(\text{Ox})_2$ [3] and also in monocrystals of dimethylalanine, α -glycine and L-alanine copper (II) derivatives [13].

The coefficient $\beta^2 \simeq 0.76$ shows a considerable covalent character of the π bond in the molecular plane. At the same time the out-of-plane π bonds are practically ionic, but there is some difference in the character of the Cu—O and Cu—N bonds. The most stressed ionic character of the out-of-plane π bonds was observed in pyridine (table 3), due to a strong coordination of the pyridine molecules on the Oz axis.

(Received February 17, 1975)

REFERENCES

- 1 H. R. Gersman, J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3221 (1962).
- 2 G. F. Kokoszka, H. C. Allen Jr., G. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3730 (1965)
- 3 G. H. Rist, J. Ammeter, H. H. Gunthard, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2210 (1968)
- 4 G. H. Rist, J. S. Hyde, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2449 (1968)
- 5 G. H. Rist, J. S. Hyde, *J. Chem. Phys.*, **50**, 4532 (1969)
- 6 G. H. Rist, J. S. Hyde, *J. Chem. Phys.*, **52**, 4633 (1970)
- 7 G. J. Palenik, *Acta Cryst.*, **17**, 687 (1964).
- 8 D. Rehorek, Ph. Thomas, E. Uhleman, *Z. anorg. allg. Chem.* **396**, 59 (1973)
- 9 E. Buluggiu, A. Vera, A. A. G. Tomlinson, *J. Chem. Phys.* **56**, 5602 (1972)
- 10 E. Buluggiu, G. Dascola, D. C. Giori, A. Vera, *J. Chem. Phys.*, **54**, 2191 (1971)
- 11 D. Kivelson, R. Neiman, *J. Chem. Phys.*, **35**, 149 (1961)
- 12 A. H. Maki, B. R. McGarvey, *J. Chem. Phys.*, **29**, 31 (1958)
- 13 M. Fujimoto, J. Janecka, *J. Chem. Phys.*, **55**, 1152 (1971).

ASUPRA LEGĂTURII METAL-LIGAND ÎN CUPRU(II)-BIS(8-HIDROXICHINOLINAT)

(Rezumat)

Se face un studiu RES și optic asupra bis-8-hidroxicinolinatului de cupru(II) în dife-
riți solvenți.

Considerând complexul de simetrie D_{2h} cu starea fundamentală $d_{x^2-y^2}$, se estimează
coeficienții MO caracteristici legăturii metal — ligand. Rezultatele indică o puternică ani-
zotropie a covalenței în starea fundamentală. Gradul de covalență al legăturii Cu—O este
de peste două ori mai pronunțat decât al legăturii Cu—N.

Legătura π în plan are un grad de covalență apreciabil ($\beta^2 \approx 0,76$), iar cea π în afara
planului este practic ionică.

DETERMINAREA UNOR MĂRIMI MOLECULARE DIN MĂSURĂTORI ULTRASONICE

LIA ONIȚIU

Conform lui Brillouin [1] și Frenkel [2] un lichid se deosebește de solidul corespunzător prin absența modulului transversal de elasticitate, astfel încât se poate concepe propagarea unei unde plane în lichid ca făcându-se în lungul unui cristal unidimensional.

Limitând problema la temperaturi suficient de îndepărtate de cele critice, astfel încât componenta cinetică a energiei interne a lichidului să poată fi neglijată, energia internă este reprezentată prin energia potențială de interacțiune a moleculelor; prin neglijarea acțiunii reciproce cu moleculele îndepărtate și limitarea la interacțiunile dintre vecinii cei mai apropiați, Al'tenburg [3] calculează viteza de propagare a ultrasunetului din ecuația:

$$v^2 = \frac{\varphi''(r)}{r\rho} \quad (1)$$

unde $\varphi''(r)$ este derivata a doua în raport cu r/γ ($\gamma = C_p/C_v$) a energiei potențiale de interacțiune $\varphi(r)$ a două molecule vecine, aflate la distanța r

În general $\varphi(r)$ poate fi exprimată analitic în funcție de volumul molar V printr-o diferență de doi termeni de forma:

$$\varphi(r) = \frac{A}{V^m} - \frac{B}{V^n} \quad (2)$$

unde m și n sînt constante independente de volum și aceleași pentru toate lichidele, iar A și B sînt mărimi dependente de temperatură, avînd valori caracteristice pentru fiecare lichid. Ca urmare, viteza sunetului este dată de relația:

$$v^2 = \gamma mn\varphi \quad (3)$$

Într-o soluție, și în special în soluțiile electrolitice, Kudrea vțev consideră [4, 5] respectată aditivitatea energiei interne, deci, ținînd seama de cele de mai sus, într-o astfel de soluție viteza ultrasunetului poate fi exprimată prin relația:

$$v^2 = (1 - \nu)v_0^2 + \nu v_s^2 \quad (4)$$

unde v_0 reprezintă viteza ultrasunetului în solventul pur, v_s este viteza ultrasunetului în substanța cristalină dizolvată, iar ν este cantitatea de sare conținută în 100 g soluție.

Viteza în substanța dizolvată, v_s , poate fi exprimată în funcție de energia potențială a rețelei cristaline ionice, φ_s . Astfel:

$$\varphi_s = \frac{a}{r^{n_1}} - \frac{b(Ze)^2}{r} \quad (5)$$

și considerînd $r = V^{1/3}$, rezultă:

$$v_s^2 = \frac{1}{9} v \gamma n_1 \varphi_s \quad (6)$$

În relația (5) r reprezintă distanța dintre ioni rețelei cristaline cu sarcina Ze , iar a , b , n_1 sînt constante

Expresia vitezei într-o soluție electrolică devine.

$$v^2 = (1 - v)v_0^2 + \frac{1}{9} v \gamma n_1 \varphi_s \quad (7)$$

Pentru substanțele solide se poate considera $\gamma = 1$, iar K u d r e a - v ț e v și colab [4, 5] propun pentru n_1 valoarea '5

Privind problema invers, ecuația (7) permite calcularea energiei rețelelor cristaline din măsurători de viteză a ultrasunetului în soluțiile sărurilor respective. În acest scop am utilizat valorile măsurate experimental [6-8] în soluțiile apoase ale unor cloruri și fluoruri, în tabelul 1 fiind prezentate valorile medii obținute pentru energia de rețea a diferitelor cristale. Pentru comparare au fost trecute și valorile corespunzătoare φ_{ht} determinate de M.P. Tosî în 1964, prin alte metode

Tabel 1

| sare | LiCl | NaCl | KCl | NaF | KF |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\varphi_s K_{cat}/mol$ | 179,8 | 166,0 | 157,8 | 182,0 | 176,3 |
| $\varphi_{ht} K_{cat}/mol$ | 192,9 | 178,6 | 161,6 | 215,2 | 189,1 |

La o examinare mai riguroasă a fenomenului, e necesar să se țină seama de efectul caloric apărut la dizolvare, astfel încît relația (7) devine

$$v^2 = (1 - v)v_0^2 + \frac{1}{9} v \gamma n_1 \varphi_s + vqL \quad (8)$$

în care L este căldura de dizolvare și q o constantă. Deoarece $\varphi_s + L = H^+ + H^-$, (H^+ și H^- reprezentînd căldurile de hidratare corespunzătoare cationului și anionului) se poate transcrie relația (8) în forma

$$v^2 = (1 - v)v_0^2 + v K(H^+ + H^-) \quad (9)$$

care permite determinarea căldurii de hidratare $H = H^+ + H^-$ din măsurători ultrasonice. Dacă se exprimă căldura de hidratare în cal/g și viteza în m/s, K este un coeficient care are valoarea $K = 2 \cdot 10^7$ pentru cationi monovalenți și $K = 10^7$ pentru cationi bivalenți.

În tabelul 2 sînt trecute valorile medii obținute din măsurătorile noastre efectuate într-o serie de soluții apoase de cloruri și fluoruri, fiind trecute de asemenea, pentru comparare, valorile H_{ht} comunicate de Mișcenko în 1947 și determinate prin alte metode.

Tabel 2

| sare | LiCl | NaCl | KCl | NaF | KF | MgCl ₂ | CaCl ₂ | SrCl ₂ | BaCl ₂ |
|----------------------------|------|------|-----|-----|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $H_{cal}^{\text{cal/mol}}$ | 195 | 174 | 167 | 225 | 200 | 599 | 529 | 475 | 467 |
| $H_{lit}^{\text{cal/mol}}$ | 200 | 177 | 162 | 211 | 193 | 628 | 533 | 496 | 470 |

Deoarece căldurile de hidratare sînt dependente de razele ionilor, relația (9) ar putea stabili o legătură între viteza ultrasunetului și dimensiunile ionilor sării dizolvate.

Considerînd în primă aproximație valabilă ecuația lui Voet pentru săruri care disociază în ioni monovalenți, căldura de hidratare e dată de relația :

$$H^+ + H^- = \frac{165 \cdot 5 \cdot 10^3}{M} \left[\frac{1}{r^+ + 0,8} + \frac{1}{r^- + 0,4} \right] \quad (10)$$

unde prin r^+ și r^- s-au notat razele corespunzătoare cationilor și anionilor exprimate în angstromi și M este greutatea moleculară a sării. Înlocuind (10) în (9) se obține pentru viteza de propagare a sunetului :

$$v^2 = (1 - \nu)v_0^2 + \frac{331 \cdot 10^{10}}{M} \nu \left[\frac{1}{r^+ + 0,8} + \frac{1}{r^- + 0,4} \right] \quad (11)$$

În tabelul 3 sînt trecute valorile medii pentru razele ionilor aflați în soluțiile apoase studiate, determinate conform relației (11) din date de viteză. Pentru comparare sînt trecute și razele ionice determinate de L. Pauling în 1945.

Tabel 3

| ion | Li ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Sr ²⁺ | Ba ²⁺ | Cl ⁻ | F ⁻ |
|-------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|
| r Å | 0,59 | 0,90 | 1,30 | 0,64 | 0,87 | 1,01 | 1,22 | 1,78 | 1,26 |
| r_{lit} Å | 0,60 | 0,95 | 1,33 | 0,65 | 0,99 | 1,13 | 1,35 | 1,81 | 1,36 |

Deși pînă acum [5] relația (11) a fost utilizată numai pentru ioni monovalenți, am încercat extinderea ei și pentru cationii bivalenți, cu rezultate mulțumitoare.

În concluzie, viteza de propagare a ultrasunetului poate fi privită ca o proprietate intermoleculară, datele ultrasonice permițînd determinarea a o serie de parametri moleculari în acord mulțumitor cu rezultatele obținute utilizînd alte tehnici experimentale. Totuși, examinînd tabelele 1—3, se constată că determinările acustice rămîn aproape în permanență la valori

ceva mai scăzute și cauza acestei divergențe sistematice ar putea fi căutată în schimbarea caracterului interacțiunilor moleculare, care cu siguranță are loc la dizolvarea sării, schimbare care n-a fost luată în considerare în modelul teoretic simplu aflat la baza calculelor.

(Intrat în redacție la 17 februarie 1975)

BIBLIOGRAFIE

- 1 Brillouin, A, Phys Rev 34, 916 (1938)
2. Frenkel, I I, Usp Fiz Nauk, 25, 1, (1941)
3. Altenburg, K, Z Phys Chem 195, 145, (1950) și 216, 126 (1961)
- 4 Dubinina, E I, Kudreavțev, B B, J Fiz Him 31, 2191, (1957)
- 5 Kudreavțev, B B, Kanatova, R F, J Fiz Him 39, 11, 2810 (1965) și 40, 6, 1385 (1966)
- 6 Auslander, D, Onițiu, L, Studia Univ Babeș-Bolyai, Phys, f 1, 81 (1970)
- 7 Auslander, D, Onițiu, L, Acta Phys Hung, 30, 253, (1971)
- 8 Auslander, D, Onițiu, L, Acustica, 24, 4, 205, (1971)

DÉTERMINATION DE QUELQUES GRANDEURS MOLÉCULAIRES PAR MESURAGES ULTRASONIQUES

(Résumé)

On a calculé l'énergie du réseau cristallin, la chaleur d'hydratation et le rayon ionique, en utilisant les valeurs expérimentales de la vitesse de l'ultrason dans les solutions aqueuses diluées de chlorures et fluorures. On a constaté que les grandeurs déterminées par voie ultrasonore ont une valeur un peu plus basse que les mêmes grandeurs déterminées par d'autres méthodes. On explique cette différence systématique par la simplification du modèle théorique utilisé.

STUDIUL TEORETIC AL OXIDĂRII ANODICE A HIDROGENULUI
DIZOLVAT ÎN STRAT SUBȚIRE DE PALADIU, PRIN ELECTROLIZA
LA CURENT CONSTANT (II)

F. BOTA, I. COVACI*, R. V. BUCUR*

În procesul de difuzie cu adsorbție pentru un electrod finit, modelul matematic de la care s-a pornit [5] a condus la următoarea soluție:

$$u_1(\xi, t^*) = 1 - \gamma \left\{ \frac{1}{2(1+m)} \left[(1+\xi)^2 + 2t^* - \frac{1+3m}{3(1+m)} \right] - 2 \sum_{S=1}^{\infty} a_s(\xi, \theta_s) e^{-\theta_s^2 t^*} \right\}$$

$$t^* \geq 0, \quad -1 \leq \xi \leq 0, \quad (1)$$

unde s-a notat.

$$a_s(\xi, \theta_s) = \frac{\cos \theta_s(1+\xi)}{\theta_s^2 [(1+m)\cos \theta_s - m\theta_s \sin \theta_s]}, \quad (S = 1, 2, \dots) \quad (2)$$

iar θ_s sînt rădăcinile ecuației transcendente.

$$\operatorname{tg} \theta = -m\theta \quad (3)$$

S-a arătat [5] că o soluție aproximativă, care păstrează numai primul termen al seriei din ec. (1), conduce la stabilirea dependenței liniare v vs. v :

$$v = nFC^\circ(l+K) - \frac{l^3}{3D(l+K)} v \quad (4)$$

relație verificată experimental pentru sistemul Pd-H și Pd-D.

În cazul în care se caută o altă soluție aproximativă, se constată prin simplă verificare că „partea principală” a soluției $u_1(\xi, t^*)$ și anume, funcția:

$$\tilde{u}_1(\xi, t^*) = 1 - \frac{\gamma}{2(1+m)} \left[(1+\xi)^2 + 2t^* - \frac{1+3m}{3(1+m)} \right] \quad (5)$$

satisface același model matematic ca și soluția exactă, exceptînd condiția inițială, în locul căreia avem

$$u_1(\xi, t_f^*) = 1 - \frac{\gamma}{2(1+m)} \left[(1+\xi)^2 + 2t_f^* - \frac{1+3m}{3(1+m)} \right] \quad (6)$$

„Partea principală”, $\tilde{u}_1(\xi, t^*)$ poate fi privită ca soluția analitică a unui model matematic aproximant, pentru modelul inițial. Pentru ca modelul aproximant să aibă un sens fizic, trebuie să ne asigurăm că $\tilde{u}_1(\xi, t_f^*) < 0$ pentru $\xi \in [-1, 0]$.

* Institutul de izotopi stabili, Cluj-Napoca.

Constatăm imediat că :

$$\frac{d}{d\xi} [\tilde{u}_1(\xi, t_f^*)] \leq 0 \quad \text{pentru} \quad \xi \in [-1, 0]$$

$$\frac{d^2}{d\xi^2} [\tilde{u}_1(\xi, t_f^*)] < 0 \quad \text{pentru} \quad \xi \in [-1, 0]$$

deci rezultă că $\tilde{u}_1(\xi, t_f^*)$ pentru modelul aproximant-notant simbolic prin $(\tilde{\mathcal{N}})$ — este o funcție monoton descrescătoare pe segmentul $[-1, 0]$ și are în $\xi = -1$ un maxim :

$$\tilde{u}_{1 \max} \equiv 1 - \frac{\gamma}{2(1+m)} \left[2t_f^* - \frac{1+3m}{3(1+m)} \right] \quad (7)$$

iar în punctul $\xi = 0$ atinge o valoare minimă :

$$\tilde{u}_{1 \min} \equiv 1 - \frac{\gamma}{2(1+m)} \left[2t_f^* + \frac{2}{3(1+m)} \right] \quad (8)$$

Considerente de ordin fizic impun :

$$\tilde{u}_{1 \max} < 1 \quad \text{și} \quad \tilde{u}_{1 \min} > 0$$

Aceste condiții implică :

$$t_f^* < \frac{1+3m}{6(1+m)} \equiv t_{f \min}^* \quad (9)$$

respectiv :

$$t_f^* < \frac{1+m}{\gamma} - \frac{1}{3(1+m)} \equiv t_{f \max}^* \equiv \tau^* \quad (10)$$

Reținem dependența :

$$t_{f \min}^* = t_{f \min}^*(m)$$

$$t_{f \max}^* = t_{f \max}^*(m, \gamma)$$

și precizăm domeniul de valabilitate al modelului aproximant

$$(\tilde{\mathcal{N}}) \begin{cases} t_f^* \leq t^* \leq \tau^*, \\ -1 \leq \xi \leq 0 \end{cases} \quad t_f^* \in [t_{f \min}^*, t_{f \max}^*]$$

Revenind la ecuația transcendentă [5] :

$$\alpha^* t_f^* + \beta^* = e^{-\theta_1^* t_f^*}$$

membrul stîng al acesteia, în raport cu t_f^* reprezintă o dreaptă, ai cărei coeficienți depind de ϵ^* , m și γ . Dacă ϵ^* și m au fost fixați, avem de-a face cu o familie de drepte paralele, parametrul de dependență fiind γ .

Ne propunem determinarea valorilor limită. $\gamma_{lim. inf}$ și respectiv $\gamma_{lim. sup}$ pentru care dreptele limită (d_{inf}) respectiv (d_{sup}) corespunzătoare, încadrează familia de drepte paralele ce realizează o intersecție reală cu exponențiala $e^{-\theta_1^2 t^*}$

a) În ipoteza că sîntem interesați numai în aproximarea soluției pentru $\xi = 0$, singura restricție pe care o cerem este ca $t_f^* > 0$. Dreapta limită (d_{sup}) va fi aceea care:

1. are panta familiei de drepte $-\frac{\varepsilon^*}{1 - \varepsilon^*} \cdot \frac{1}{2(1+m)a_1(0, \theta_1)}$

2. trece prin punctul $M(0, 1)$, (fig 1).

Rezultă imediat că pentru (d_{sup}), avem $\beta^* = 1$, așa încît pentru dreptele din familie impunem: $\beta^* < 1$. Cum $\beta^* = \beta^*(\varepsilon^*, m, \gamma)$ condiția precedentă reprezintă o limitare inferioară pentru parametrul generalizat γ . În mod explicit: $\beta^* < 1$ conduce la.

$$\gamma > \frac{1}{\frac{1}{3(1+m)^2} + \frac{2(1-\varepsilon^*)}{\varepsilon^*} a_1(0, \theta_1)} \equiv \gamma_{lim. inf}^{(a)} \quad (11)$$

b) În ipoteza că avem în vedere modelul aproximant (\mathcal{M}), dreapta limită (d_{sup}) va satisface în locul condiției (2), următoarea condiție:

(2') trece prin punctul $M'(t_f^{*min}, e^{-\theta_1^2 t_f^{*min}})$, (fig. 2).

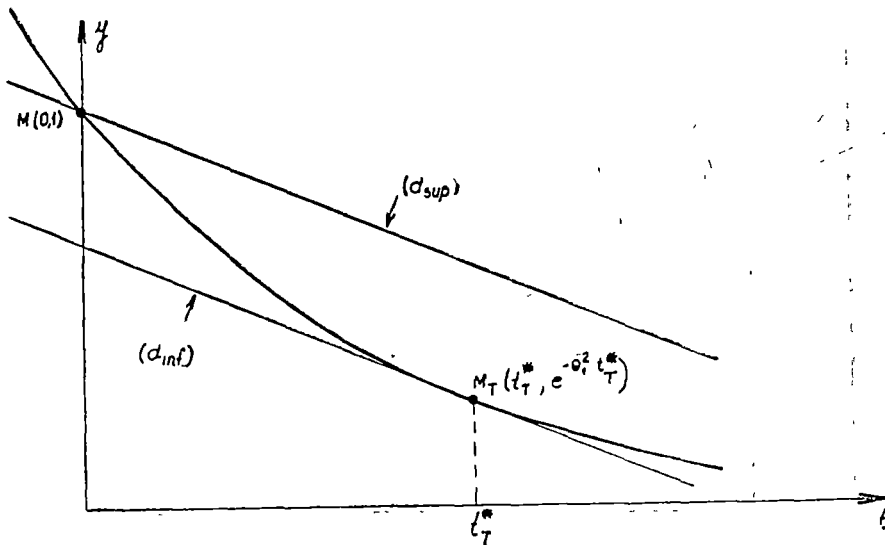


Fig 1.

De aici rezultă că termenul liber β^* din ecuația dreptei (d_{sup}) va avea expresia:

$$\beta_{sup}^* = e^{-\theta_1^* t_{f, min}^*} - \alpha^* t_{f, min}^* \quad (12)$$

Cu această precizare, dreptele din familie vor satisface obligatoriu condiția: $\beta^* \leq \beta_{sup}^*$, condiție care implică:

$$\gamma \geq \frac{1}{\frac{1}{2(1+m)} + \frac{2a_1(0, \theta_1)(1-\varepsilon^*)}{\varepsilon^*} e^{-\theta_1} \frac{1+3m}{6(1+m)}} \equiv \gamma_{lim\ inf}^{(b)} \quad (13)$$

Dreapta inferioară, care mărginește familia dreptelor de intersecție, este caracterizată prin faptul că este tangentă exponențialei $e^{-\theta_1^* t}$, și are ca pantă pe α^* . Punctul de tangență $M_T(t_T^*, e^{-\theta_1^* t_T^*})$ va avea deci proprietatea următoare pentru dreapta (d_{inf}).

$$\begin{cases} (1) & -\theta_1^2 e^{-\theta_1^* t_T^*} = \alpha^* \\ (2) & e^{-\theta_1^* t_T^*} - \alpha^* t_T^* = \beta^* \end{cases}$$

Condiția (1) exprimă egalitatea pantelor: a dreptei și a exponențialei, în punctul M_T de pe exponențială; condiția (2) exprimă egalitatea ordonatelor, în același punct, M_T .

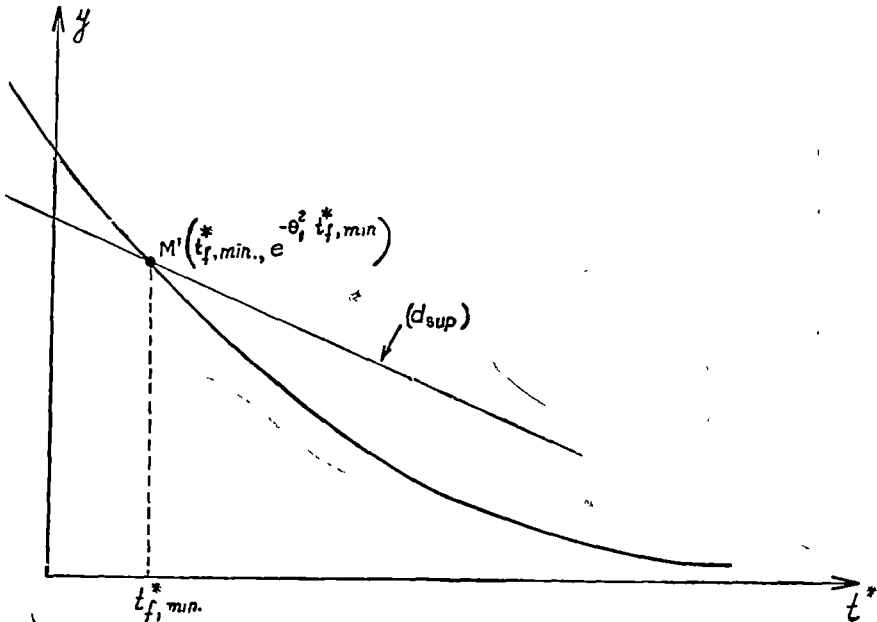


Fig. 2.

Ținând seama de expresia lui $a_1(0, \theta_1)$ condițiile (1) și (2) de mai sus ne conduc la :

$$\beta_{inf}^* = \rho(1 - \ln \rho) \tag{14}$$

unde s-a notat :

$$\rho = \frac{\epsilon^*}{1 - \epsilon^*} \cdot \frac{1 + m + m^2 \theta_1^2}{2(1 + m)} \tag{15}$$

În acest caz, pentru familia dreptelor de intersecție, avem limitarea obligatorie, prin termenul liber β^* .

$$\beta^* \geq \beta_{inf}^*$$

inegalitate care se traduce prin :

$$\gamma \leq \frac{1}{\frac{1}{3(1+m)^2} + \frac{2\beta_{sup}^*}{\theta_1^2[1+m+m^2\theta_1^2]}} \equiv \gamma_{lim\ sup} \tag{16}$$

În concluzie, pentru modelul aproximant, ($\partial \tilde{\gamma}$) parametrul generalizat γ are următoarea libertate de mișcare :

$$\gamma_{lim,inf}^{(b)} \leq \gamma \leq \gamma_{lim\ sup}$$

în timp ce pentru aproximarea la $\xi = 0$, avem o restricție mai ușoară :

$$\gamma_{lim\ inf}^{(a)} < \gamma \leq \gamma_{lim\ sup}$$

unde marginile care intervin, $\gamma_{lim\ inf}^{(a)}$, $\gamma_{lim\ inf}^{(b)}$ și $\gamma_{lim\ sup}$, sînt cantități calculabile și depind, așa cum se vede din expresia lor, de ϵ^* și m .

În particular, din expresia $\gamma_{lim\ sup}$ se poate determina i_{lim} , care reprezintă densitatea maximă a curentului de electroliză pînă la care dependența liniară i vs. v este satisfăcută. Conform notației [5] :

$$\gamma = \frac{i}{nFDC^0}$$

și utilizînd expresia dată de ec. (16) se obține :

$$i_{lim} = \frac{nFDC^0}{\left\{ \frac{1}{3(1+m)^2} + 2 \frac{\frac{\epsilon^*}{1-\epsilon^*} \cdot \frac{1+m+m^2\theta_1^2}{2(1+m)} \left[1 - \ln \frac{1+m+m^2\theta_1^2}{2(1+m)} \cdot \frac{\epsilon^*}{1-\epsilon^*} \right]}{\theta_1^2 [1+m+m^2\theta_1^2]} \right\}} \tag{17}$$

BIBLIOGRAFIE

- 1 Bucur, R. V., Rev Phys, Bucharest, 7, 91 (1962), Bucur, R. V. și Morariu, V. V., Electrochim Acta, 14, 1318 (1969)
- 2 Bota F. și Bucur, R. V., Conferința Republicană de Chimie Fizică Generală și Aplicată, București, 1-4 sept 1970, 177
- 3 Bota, F., Bucur, R. V. și Covaci, I., Studia Univ Babeș-Bolyai, ser Phys f 2, 1972, 91
- 4 Bota, F., Bucur, R. V., Covaci, I., Studia Univ Babeș-Bolyai, ser Phys, f 2, 1974, 61

THEORETICAL STUDY OF THE ANODIC OXIDATION OF HYDROGEN
DISSOLVED IN A THIN PALLADIUM LAYER BY ELECTROLYSIS IN CONSTANT
CURRENT(II)

(Summary)

The mathematical treatment of the anodic oxidation of the hydrogen contained in a thin palladium layer, by electrolysis in constant current is continued in this paper. The overall reaction determined by the two partial processes - diffusion and adsorption, supposing a rapid equilibrium between adsorbed and absorbed hydrogen, leads to the determination of the limiting current density up to which a linear dependence $i \propto v$ is maintained.

APPLICATION OF THE THORNE-ENSKOG THEORY TO EVALUATE THE TRANSPORT COEFFICIENTS IN THE BINARY LIQUID METAL MIXTURES

SPERANȚA COLDEA

The Enskog theory for dense fluids [1], [2] was recently used in the case of a simple liquid metal with the purpose to calculate the selfdiffusion coefficient D [3]. Making a generalisation of an approach for dense fluids to the liquid metals [4] and using a correction factor which results from the molecular dynamics calculations [5]—[6], a relatively simple expressions for the diffusion coefficient D was obtained. It was found quite a good agreement of the theoretical calculated data with experiment for a great number of liquid metals.

It is possible to extend this theory to the other transport coefficients of a liquid metal (shear and bulk viscosity for example) by using the similar correction factors from molecular dynamics calculations and the corresponding Enskog theory [7]. But the aim of the present note is to generalize this approximation of the well-known Thorne-Enskog theory for dense fluid mixtures to the binary liquid metals mixtures. Without knowing too much molecular dynamics data for the transport coefficients of the binary dense mixtures and the correction factors respectively, we are able to apply the Thorne-Enskog theory in the case of a binary mixture of liquid metals. Here are presented the results for some relatively simple transport coefficients as the mutual diffusion, thermal diffusion, and bulk viscosity.

The Thorne's expression for the mutual diffusion D_{12} of the components „1” and „2” of a dense fluid binary mixture is the following [2]:

$$[D_{12}]_{T-E} = [D_{12}]_1/\chi_{12} = \frac{3}{16nm_0\sigma_{12}^2\chi_{12}} \left(\frac{2kTm_0}{M_1'M_2'} \right)^{1/2} \quad (1)$$

where $\chi_{12} = g(\sigma_{12})$ is the Enskog correction factor for dense fluids (binary mixtures), e.g. the pair or radial correlation function for $r = \sigma_{12}$, and $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$ (the additivity condition), σ_1 and σ_2 are the diameters of the mixture components, $n = n_1 + n_2$ and $m_0 = m_1 + m_2$ (the total density number and the sum of the atomic masses), $M_i' = m_i/m_0$ ($i = 1, 2$).

As in the initial liquid metals theory [3], the binary mixture can be assimilated with a hard-sphere dense fluids mixture. The mass of each atom of the liquid metal must be the same as the mass of a hard sphere, both for the components „1” and „2” of the mixture. For $g(\sigma_{12})$ is used a similar relation to that of the basic theory for a simple liquid metal [3], e.g. a function of the compressibility factor Z :

$$g(\sigma_{12}) = \frac{Z_{CS}^n - 1}{4\xi} \quad (2)$$

where [8b].

$$\xi = \sum_{i=1}^2 \xi_i = \pi/6 \cdot n(\sigma_{1T}^3 \chi_1 + \sigma_{2T}^3 \chi_2) \quad (3)$$

is the corresponding packing fraction for a binary liquid metal mixture [8b]. Z_{CS}^m is determined from the Carnahan-Starling-Mansoori state equation for a fluid mixture [8b-c].

$$Z_{CS}^m = \frac{(1 + \xi + \xi^2 - \xi^3(y_1 + y_3) - y_2 \xi^4)}{(1 - \xi)^3} \quad (4)$$

with ξ from the relation (3).

Substituting the definitions [2]–[4] in the relation (1), the expression for the coefficient D_{12} of a liquid metal mixture will be given as follows.

$$D_{12}(t) \cong 0,6 \frac{(1 - \xi)^3}{n\sigma_{12}^3(-2(2 - \xi) - \xi^2(y_1 + y_3 - 1) - y_2 \xi^3)} \cdot \left(\frac{RT(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \right)^{1/2} \quad (5)$$

where

$$y_1(T) = \frac{(\sigma_{1T} \sigma_{2T})^{1/2} (\sigma_{1T} - \sigma_{2T})^2 (\sigma_{1T} + \sigma_{2T}) n_1 n_2}{n(\sigma_{1T}^3 n_1 + \sigma_{2T}^3 n_2)} \quad (6)$$

$$y_2(T) = \frac{(\sigma_{1T} \sigma_{2T})^{3/2} (\sigma_{1T} - \sigma_{2T})^2 (\sigma_{1T}^2 n_1 + \sigma_{2T}^2 n_2) n_1 n_2}{n(\sigma_{1T}^3 n_1 + \sigma_{2T}^3 n_2)^2} \quad (7)$$

and

$$y_3(T) = \frac{(\sigma_{1T}^2 n_1 + \sigma_{2T}^2 n_2)^3}{n(\sigma_{1T}^3 n_1 + \sigma_{2T}^3 n_2)^2} \quad (8)$$

with

$$\sigma_i(T) = \sigma_{i,m}(T_m) \cdot \frac{\left(1 - B \left(\frac{T}{T_m}\right)^{1/2}\right)}{(1 - B)} \quad (9)$$

the hard sphere diameter of the mixture components being temperature-dependent; this dependence is considered to follow the same rule as for the atom diameters of a simple liquid metal [3]; here $M_i = m_i/N_A$ ($i = 1, 2$), and

$$\sigma_{i,m}(T_m) = \left(\frac{6 \xi_{i,m}}{n_{i,m}}\right)^{1/3} \quad (10)$$

is the melting point diameter; $B = 0,112$ and $\xi_{i,m} = 0,472$ are constant for all metals (the same as for the components of a simple liquid metal).

In the relation (5) $\xi_T = \xi(T)$ is considered as a function of T , because σ_{12} is temperature-dependent.

In the same way it is possible to obtain the generalised expressions for the other transport coefficients of a liquid metal mixture, for example the thermal diffusion k_T :

$$\begin{aligned}
 [k_T]_{12}(T) = & \frac{(a_{0-1} a_{1-1} - a_{0-1} a_{1-1})}{(a_{11} a_{-1-1} - a_{1-1}^2)} \cdot \left[\frac{10(N_A)^{1/2} n_1 (1 - \xi)^3}{n M_1^{1/2} (4 - 2\xi - \xi^2 (y_1 + y_3 - 1) - y_2 \xi^3)} + \right. \\
 & + \frac{2N_A^{1/2} n_1^2 \sigma_1^3 (2 - \xi_1) (1 - \xi)^3}{n M_1^{1/2} (1 - \xi_1)^3 (4 - 2\xi - \xi^2 (y_1 + y_3 - 1) - y_2 \xi^3)} + \frac{10(N_A) n_2^{1/2} n_1 M_1^{1/2} \cdot M_2 \sigma_{12}^3}{n} \left. \right] + \\
 & + \left[\frac{(a_{0-1} a_{11} - a_{01} a_{1-1})}{(a_{11} a_{-1-1} - a_{1-1}^2)} \cdot \frac{10N_A^{1/2} n_2 (1 - \xi)^3}{n M_2^{1/2} (4 - 2\xi - \xi^2 (y_1 + y_3 - 1) - y_2 \xi^3)} + \right. \\
 & \left. + \frac{5N_A^{1/2} n_2^2 \sigma_2^3 (2 - \xi_2) (1 - \xi)^3}{n M_2^{1/2} (1 - \xi_2)^3 (4 - 2\xi - \xi^2 (y_1 + y_3 - 1) - y_2 \xi^3)} + \frac{4N_A^{1/2} n_1 n_2 M_2^{1/2} M_1 \sigma_{12}^3}{n} \right] \quad (11)
 \end{aligned}$$

where

$$\xi_i = \frac{\pi}{6} n_i \sigma_i^3(T) \quad (i = 1, 2) \quad (12)$$

and $\sigma_i(T)$ is given by the relation (9). The other quantities a_{01} , a_{11} etc. are the same as in the Thorne's theory [2] and can be calculated

By using the same method as for the diffusion and thermal diffusion the obtained expression for the bulk viscosity of a liquid metal mixture is the following:

$$\begin{aligned}
 \xi_{12}(T) \cong & 0,885(\pi k T / N_A)^{1/2} \left\{ n_1^2 \sigma_{1T}^4 M_1^{1/2} \frac{\left(2 - \frac{\pi}{6} n_1 \cdot \sigma_{1T}^3 \right)}{\left(1 - \frac{\pi}{6} n_2 \cdot \sigma_{2T}^3 \right)^3} + \right. \\
 & + n_1 n_2 \sigma_{12T}^4 \left(\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \right)^{1/2} \cdot \frac{(4 - 2\xi - \xi^2 (y_1 + y_3 - 1) - y_2 \xi^3)}{(1 - \xi)^3} + \\
 & \left. + n_2^2 \sigma_{2T}^4 M_2^{1/2} \frac{\left(2 - \frac{\pi}{6} n_2 \sigma_{2T}^3 \right)}{\left(1 - \frac{\pi}{6} n_2 \sigma_{2T}^3 \right)^3} \right\} \quad (13)
 \end{aligned}$$

with the previous notations. It is possible to obtain an analogous expression for the shear viscosity of a binary liquid metal mixture, by using the same method (the Thorne approximation) but the results are more complicated and will be reported elsewhere with the numerical calculations and the comparison with the experiment.

The obtained formulas for the considered coefficients contain only known quantities, e.g. the temperature, the density, the diameter, and the masses (or the atomic weights) of the liquid metal components, or quantities which can be easily evaluated, for example $\sigma_{im}(T_m)$, σ_{iT} , ξ_{iT} etc. This approach

to the theory of transport in a liquid metal mixture can be corrected for a real mixture by using an analogous correction factor, as in the case of the self-diffusion of a simple liquid metal [3]. For example, if we choose the molecular dynamics calculations recorded for the mutual diffusion in a dense fluid mixture [5], we can use a correction factor $C(\xi_{12})$ defined by the ratio of the experimental mutual diffusion D_{12} to the Thorne's coefficient $[D_{12}]_{TE}$ and calculated from the diagrams of the figures nr 2 and nr 3 on the reference paper [5]. Then, a better approximation for the diffusion D_{12} will be the following

$$D'_{12}(T) = C(\xi_{12}) \cdot D_{12}(T)$$

where $D_{12}(T)$ is calculated from the relation (5).

To our knowledge there are no published molecular dynamics data for the transport coefficients of a binary dense fluid mixture to use them as corrections for the viscosities, for example.

The obtained expressions (5), (13)–(14) can be used for an effective calculation of the corresponding coefficients and for a comparison with the experimental data known, or for the predication of unknown transport coefficients in various liquid metal mixtures. Numerical results will be reported in a forthcoming publication.

(Received February 22, 1975)

REFERENCES

- 1 Enskog, D, Kungl. Svens Akad Handl, 63, 4 (1922).
- 2 Chapman, S and Cowling, T. G, *The mathematical theory of nonuniform gases*, Cambridge, 1953, p. 292
- 3 Protopapas, P., Andersen, H C and Parlee, N A. D, *J. Chem Phys.*, 59, 15 (1973).
- 4 Dymond, J H and Alder, B J., *J Chem. Phys.*, 45, 2061, (1966); 48, 343 (1968).
- 5 Dymond, J. H and Alder, B J, *J Chem Phys*, 52, 923 (1970)
- 6 Alder, B. J, Gass, D. M, and Wainwright, J, *Chem Phys*, 53, 3813, (1970)
- 7 Coldea, S, *Studia Univ Babeş-Bolyai, ser Phys*, f 1, 65 (1974)
8. a) Carnahan, N. F, and Starling, K E, *J Chem Phys*, 51, 635 (1969),
b) Mansoori, R. Carnahan, N F and Starling, K E, *J. Chem Phys*, 54, 783 (1971), c) Lebowitz, J. L, *Phys. Rev.*, 133 A, 895 (1964)

APLICAREA TEORIEI THORNE-ENSKOG LA CALCULUL COEFICIENŢILOR DE TRANSPORT ÎN AMESTECURI BINARE DE METALE LICHIDE

(Rezumat)

Se efectuează o generalizare a aproximației Thorne-Enskog pentru fluide binare dense la amestecuri de metale lichide. Sînt prezentate rezultatele pentru unii coeficienți de transport de formă mai simplă cum sînt difuzia mutuală, difuzia termică și viscozitatea de volum. Se poate utiliza un factor de corecție ce rezultă din calcule de dinamică moleculară numai în cazul difuziei D_{12} .

EFFECTUL SEEBECK DE SUPRAFAȚĂ LA ZnO POLICRISTALIN

F. PUSKÁS

Suprafața semiconductorului, datorită stărilor de suprafață T a m m [1], se comportă de multe ori altfel decât interiorul probei. În cadrul acestei lucrări a fost pusă în evidență existența stărilor de suprafață la ZnO policristalin. Probele de ZnO studiate au fost obținute prin sinterizare în aer la temperaturi relativ înalte, 1200°C . Prepararea probelor, precum și studiul lor prin conductivitate electrică, efect Hall, efect Seebeck (volumic) au fost descrise în lucrările [2—4].

Descrierea metodei. Pe aceeași față a probei studiate se aplică doi electrozi de măsură (vezi fig. 1). Unul din electrozi este un microcuptor, iar electrozul celălalt este un mic vas metalic prin care circulă apă de răcire. Astfel, pe aceeași față a semiconductorului, prin cei doi electrozi de măsură, între marginile probei se realizează un gradient de temperatură. Măsurarea termotensunii se face cu un milivoltmetru electronic iar temperatura probei, respectiv a electrozilor, cu două termocupluri.

Cu această instalație de măsură am reușit să obținem o variație de temperatură între $20-300^{\circ}\text{C}$. Prin această metodă se poate determina variația constantei termoelectrice α în funcție de temperatură, iar pe baza datelor experimentale s-a calculat cu ajutorul relațiilor (1) și (2) concentrația n și energia de activare ΔE ale purtătorilor de sarcină.

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left[2 + \frac{\Delta E}{2kT} \right] \quad (1)$$

$$n = (N_c T)^{3/2} \exp \left[-\frac{\Delta E}{2kT} \right] \quad (2)$$

unde

$$N_c = 2 \left[\frac{2\pi m^* k}{h^2} \right]$$

masa efectivă m^* am considerat-o egală cu masa electronului (notația utilizată în cele două relații este bine cunoscută în teoria semiconductorilor).

Pentru a studia proprietățile de suprafață ale oxidului de zinc am utilizat probe de trei tipuri diferite.

- sinterizate în aer;
- după sinterizare tratate în hidrogen la temperatura de 600°C la o presiune de 2,5 at timp de 5 ore;
- probe sinterizate și șlefuite — pentru a îndepărta stratul exterior de pe suprafața probei.

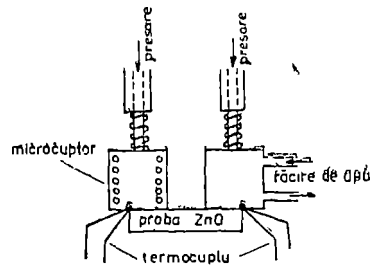


Fig. 1

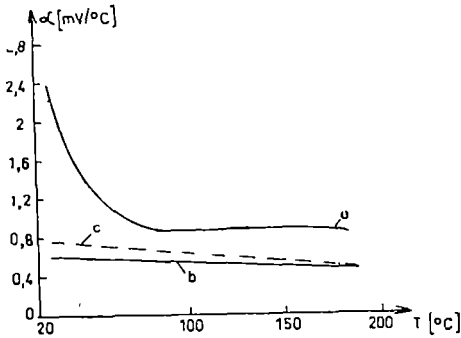


Fig. 2

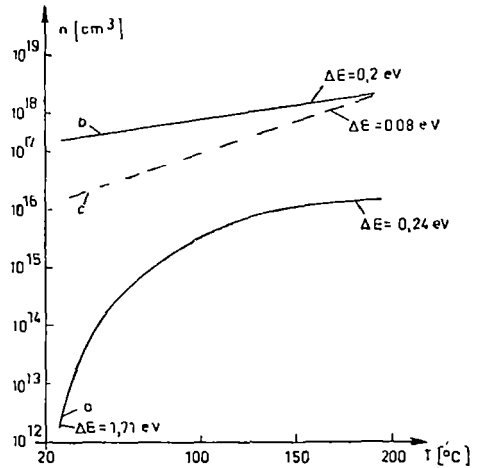


Fig. 3

Rezultate experimentale. Figurile 2 și 3 arată modul în care variază constanta termoelectrică și concentrația electronilor de conducție în funcție de temperatură la probe sinterizate (curba a), la cele care au fost tratate în hidrogen (b) și la probe șlefuite (c).

La aceste probe în cadrul altor studii [3, 4] a fost determinată concentrația purtătorilor de sarcină cu ajutorul efectului Hall și a efectului Seebeck (efect volumic). În ambele cazuri concentrația electronilor a variat între 10^{16} — 10^{18} cm^{-3} .

Din rezultatele experimentale reiese că la proba sinterizată concentrația este mult mai mică (10^{12} cm^{-3}), iar la probele șlefuite sau tratate în hidrogen s-au găsit valori care coincid cu concentrația volumică date în lucrările [3, 4].

Nu putem afirma că efectul Seebeck măsurat în acest caz este un efect pur de suprafață deoarece nu numai electronii din stratul de suprafață participă la generarea tensiunii Seebeck, întrucât gradientul de temperatură nu se limitează doar la stratul de suprafață. Totuși, cum rezultă din datele experimentale, se observă că suprafața are o influență foarte mare asupra tensiunii termoelectrice. La temperatura ambiantă, în cazul probelor sinterizate în aer, s-a obținut o densitate electronică de ordinul 10^{12} cm^{-3} . Cum este cunoscut din literatură, pentru probe policristaline de oxid de zinc densitatea electronilor în stratul de suprafață variază între 10^{15} — 10^{16} cm^{-3} [5].

Densitatea mică, obținută pentru probe sinterizate, o putem explica în felul următor: sinterizarea probelor s-a făcut în aer, la o temperatură ridicată (1200°C). Astfel este foarte posibilă adsorbția oxigenului pe supra-

fața probei. Moleculele de oxigen pot juca rolul capcanelor pentru electronii excedențari ce apar în timpul sinterizării. Datorită acestor capcane concentrația electronilor din banda de conducție scade în apropierea suprafeței. La șlefuire, acest strat sărăcit de pe suprafață este îndepărtat. Astfel se explică faptul că la probele șlefuite concentrația electronilor este mult mai mare și corespunde concentrației din volumul probei.

În cazul probelor tratate în hidrogen concentrația electronilor are aproape aceeași valoare ca și la probele șlefuite. Acest fapt se datorește efectului de reducere a hidrogenului, care astfel îndepărtează oxigenul adsorbit pe suprafața probei. Efectul de reducere a hidrogenului îl putem urmări în mod direct, deoarece în urma tratamentului în hidrogen se schimbă și culoarea probei, pe suprafața ei apare un strat închis, bogat în atomi de zinc interstițiali. Cum rezultă din măsurătorile noastre, prin tratamentul în hidrogen nu s-a obținut reducerea completă a oxigenului adsorbit, deoarece concentrația electronilor este mai mică decât la probe șlefuite.

Electronii captați în capcane la temperaturi mai ridicate sînt eliberați din nou și astfel, cum rezultă din fig. 3, concentrația electronilor crește cu temperatura.

Din variația concentrației cu temperatură se poate calcula energia de activare a purtătorilor de sarcină. Cum se observă, panta curbei (a) (fig. 3) nu este constantă, astfel că energia de activare variază între valorile 0,24—1,71 eV.

Concluzii. Pe baza rezultatelor experimentale putem spune că oxigenul adsorbit pe suprafața oxidului de zinc joacă rolul capcanelor, și din această cauză concentrația electronilor de conducție în stratul de suprafață este foarte scăzută. Nivelele energetice ale capcanelor sînt nivele localizate, care apar numai în stratul de suprafață și se așază în interiorul zonei interzise formînd un sistem de nivele cvazi-continue, a căror energie este cuprinsă între 0,24—1,71 eV.

Din rezultatele obținute reiese că metoda concepută de autor poate fi aplicată la studiul stărilor de suprafață ale semiconductorilor.

(Intrat în redacție la 24 februarie 1975)

BIBLIOGRAFIE

1. J Tamm, Physik Zeitschrift Sowjetunion, 7, 733, 1932
2. I. Ursu, F. Puskás, V. Cristea, Rev Roumaine de Physique, tome 10, nr. 2, 223, 1965
3. I. Ursu, F. Puskás, V. Cristea, Rev Roumaine de Physique, tome 7, nr. 2, 277, 1962.
4. F. Puskás, *Studiul unor proprietăți electrice ale sistemului oxid de zinc — oxid de aluminiu* Teza de doctorat, Univ „Babeș-Bolyai”, 1968
5. G Heiland, E Mollwo, F Stockmann, *Electronic processes in ZnO*, Solid State Physics, vol 8, 1959.

SURFACE SEEBECK EFFECT OF POLICRYSTALLINE ZnO

(S u m m a r y)

In this paper the surface Seebeck effect at sintered ZnO was studied

The thermoelectric voltage was measured between the electrodes at different temperatures, on the same side of the samples

From the experimental results the density of charge carriers and the activation energy can be determined

In the samples sintered in air at 1200°C the existence of surface states can be demonstrated, the electronic density being 10^{12}cm^{-3} . This can be explained by the existence of adsorbed oxygen at the surface

CONSIDERAȚII ASUPRA FORȚEI TERMOELECTROMOTOARE LA SISTEMUL SEMICONDUCTOR $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--BeO}$

OLIVIA POP și L. STĂNESCU

Introducere. Într-o lucrare anterioară [1] s-au prezentat proprietățile electrice și magnetice ale sistemului oxidic semiconductor în întreg intervalul de concentrații. Se pune astfel în evidență limita de solubilitate a componentilor (5% mol BeO în Cr_2O_3) și formarea unei combinații la 50% mol BeO. Se relevă apariția ionilor de crom de valență superioară Cr^{4+} , ca defecte induse în rețea, defecte ce favorizează schimbul de sarcini în procesul de conducție. Verwey [2] arată că în general pentru oxizii elementelor de tranziție modelul zonal nu poate fi aplicat și este nevoie de un alt mecanism pentru explicarea transportului de sarcini.

Am considerat necesară investigarea acestui sistem prin măsurări de forță termoelectromotoare, deoarece determinarea coeficientului Seebeck oferă posibilitatea interpretării mecanismului de conducție a semiconductorului, pune în evidență dependența de temperatură a nivelului Fermi, permițând calcularea concentrației purtătorilor de curent și a mobilității acestora.

Rezultate experimentale și interpretarea lor. Determinările de forță termoelectromotoare au fost efectuate cu o instalație analogă cu cea descrisă în lucrarea [3], menținându-se între capetele probei un gradient de temperatură de ordinul 15°C . Studiul sistematic al dependenței coeficientului Seebeck în funcție de concentrație s-a urmărit în intervalul de temperatură $600\text{--}1200^\circ\text{K}$.

În figura 1 este redată dependența forței termoelectromotoare de temperatură pentru acest sistem.

Se constată că pentru toate probele studiate coeficientul Seebeck scade puțin cu creșterea temperaturii până la 800°K , continuând apoi cu un palier până la 1000°K , care la unele concentrații se menține și la temperaturi mai ridicate.

Întrucât coeficientul Seebeck depinde de concentrația purtătorilor, izoterma de concentrație prin anomaliile pe care le prezintă la limitele de separare a diferitelor faze cristalografice, oferă informații prețioase asupra solubili-

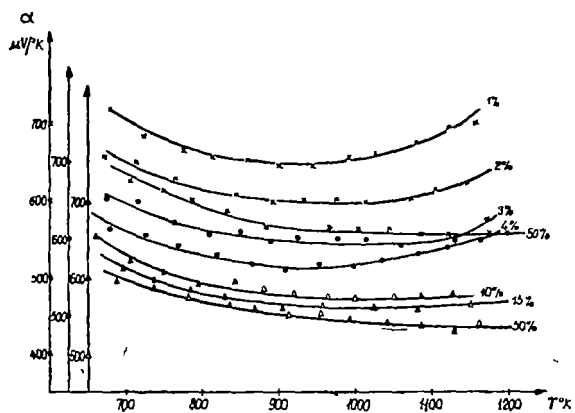


Fig. 1

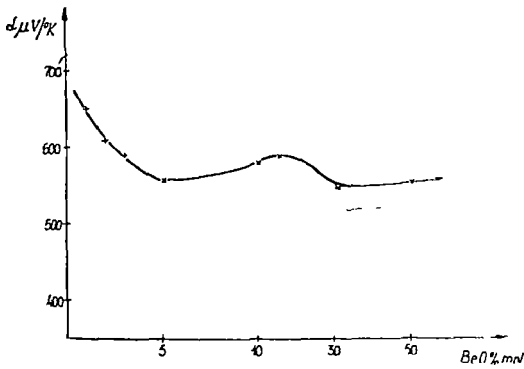


Fig 2

tății componentilor. În acest sens s-a reprezentat în figura 2 izoterma de concentrație a forței termoelectromotcare luată la $T = 1000^\circ\text{K}$.

Se constată că pentru întreg intervalul studiat semnul purtătorilor de curent este același, conductibilitatea fiind de tip p . Izoterma prezintă două minime corespunzătoare concentrațiilor de 5% și 30% mol BeO. Ținând seama de măsurătorile de conductibilitate electrică și cele magnetice

[1], se poate spune că minimumul de la 5% mol BeO indică limita de solubilitate solidă a oxidului de beriliu în sesquioxidul de crom. Scăderea valorii lui α în domeniul soluției solide este în acord cu dependența coeficientului Seebeck de concentrația purtătorilor conform formulei

$$\alpha = \frac{k}{e} \log \frac{N_0}{p} \quad (1)$$

în care N_0 reprezintă densitatea de stări din teoria conducției „prin salt”, practic egală cu numărul de cationi dintr-un cm^3 .

Revenind la curbele din figura 1, se constată că α depinde relativ puțin de creșterea temperaturii, ceea ce indică o menținere aproape constantă a numărului de purtători. Această dependență este caracteristică existenței unui mecanism de conducție „prin salt”.

Aceeași concluzie a constanței concentrației purtătorilor de curent reiese și din prelucrarea curbelor din figura 3, în care s-a reprezentat dependența de temperatură a poziției nivelului Fermi.

Pe porțiunea liniară a acestor curbe forța termoelectromotoare este practic independentă de temperatură. Deoarece vrem să evaluăm atât concentrația cât și mobilitatea purtătorilor de sarcină, vom ține seama în expresia energiei nivelului Fermi și de termenul cinetic A [5]. Vom avea

$$E_F = \alpha T + A \quad (2)$$

Calcularea concentrației golurilor se face pe baza relației [6].

$$p = N_0 \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right) \quad (3)$$

utilizând porțiunea liniară a curbelor din figura 3. S-a calculat astfel că valoarea concentrației purtătorilor de sarcină pentru proba cu 2% mol BeO este $p = 2,5 \cdot 10^{16}$ goluri/ cm^3 .

Folosim teoria conducției „prin salt”, care admite că energia de activare a conductibilității nu caracterizează procesul de ionizare ci mobili-

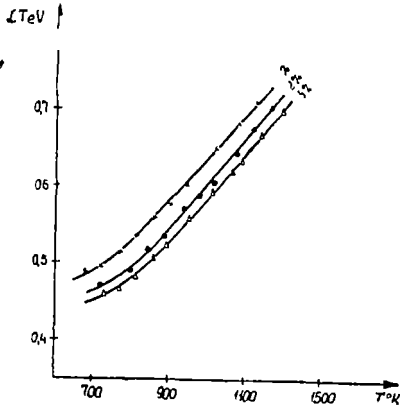


Fig. 3

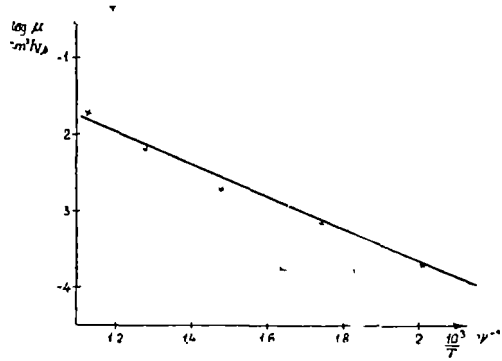


Fig. 4

tatea, în sensul că mobilitatea este un proces activat, iar valoarea acesteia crește după o lege exponențială cu creșterea temperaturii [7]. Calculând valoarea mobilității după expresia: $\mu = \frac{1}{\rho \cdot e \cdot p}$, în care am înlocuit valorile rezistivității ρ corespunzătoare diferitelor temperaturi, am reprezentat grafic $\log \mu = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Această dependență calculată pentru proba cu 2% mol BeO este redată în figura 4.

Valorile obținute pentru mobilitatea purtătorilor sînt foarte mici și sînt cuprinse între $1,7 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ la temperatura de 1000°K și $9,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ la 293°K , valori caracteristice unui mecanism de conducție „prin salt” [8].

Concluzii. Conductibilitatea electrică a sistemului semiconductor studiat pentru dopări mici cu BeO (5% mol BeO) se realizează prin saltul golurilor între cationii de valență diferită (Cr^{4+} , Cr^{3+}). Acest mecanism de conducție prin salt este relevat de următoarele rezultate:

a) Coeficientul Seebeck este practic independent de temperatură, deci numărul de purtători de curent este constant.

b) Concentrația golurilor calculată este de ordinul 10^{16} cm^{-3} , valoare caracteristică pentru semiconductori în care conducția are loc „prin salt”.

c) Mobilitatea purtătorilor la temperatura camerei este foarte mică ($\mu = 9,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) și crește exponențial cu temperatura, așa cum o cere relația de bază a teoriei conducției „prin salt”.

(Intrat în redacție la 25 februarie 1975)

BIBLIOGRAFIE

- 1 I Ursu, Olivia Pop, L Stănescu și I Pop, Rev Roum Phys, 11, 751 (1966).
- 2 E. Verwey, *Semiconducting materials*, p 201, London (1951), (ed. 1r).

- 3 M. Nachman, L Cojocaru, L Ribca, *Phys. Stat Solidi*, **8**, 773 (1961).
- 4 Y M Ksendzov, L N. Anslem, L Vasilieva, V Latiseva, *FTT* **5**, 1537 (1963)
- 5 E G Schlosser, *Z Elektrochem* **65**, 453 (1961)
- 6 I Morin, *Semiconductors*, N B Hannay, New-York-London (1960)
- 7 R Heikes, W D Johnston, *J Chem Phys*, **26**, 582 (1957)
- 8 F J Morin, *Phys Rev* **83**, 5, 1005 (1959)

ON THE THERMOELECTROMOTIVE FORCE OF THE Cr_2O_3 -BeO
SYSTEM

(S u m m a r y)

The semiconductor system Cr_2O_3 -BeO was investigated in the temperature range of 600-1200 K, up to 50% mol BeO, from the standpoint of the thermoelectromotive force. It has been established that all samples present a p-type conductivity. The limit of the solid solubility of the BeO in Cr_2O_3 (5% mol) was carried out by the minimum value of the isotherms of Seebeck coefficient versus concentrations of BeO.

It was pointed out that the mechanism of conduction is „by hopping”. The concentration of current carriers, and their mobility was calculated.

DIFUZIVITATEA TERMICĂ A OXIZILOR Cr_2O_3 și SnO_2

OLIVIA POP, A. NÉDA, L. STĂNESCU și L. HOMORODEAN

Introducere. Proprietățile electrice și magnetice ale sesvioxidului de crom și bioxidului de staniu au fost studiate detaliat în lucrările [1, 2]. S-a confirmat că în cazul Cr_2O_3 -lui conductibilitatea electrică se realizează printr-un mecanism de „hopping” între ioni Cr^{4+} și Cr^{3+} , aflați în poziții echivalente ale rețelei cristaline. Din punct de vedere magnetic s-a precizat că, în afară de anomalia corespunzătoare temperaturii de tranziție ordine-dezordine situată la cca. 314°K , susceptibilitatea magnetică mai depinde anomal de temperatură pînă la aproximativ 600°K . La temperaturi mai înalte comportarea magnetică corespunde unei stări paramagnetice normale. Relativ la SnO_2 s-a pus în evidență o valoare ridicată a conductibilității electrice [2, 3], valoare care nu poate fi justificată de structura electronică a oxidului. Măsurătorile magnetice relevă o comportare diamagnetică a acestuia.

Ca urmare a acestor rezultate, am considerat că investigarea acestor oxizi din punct de vedere termic ar putea aduce informații edificatoare în ce privește fenomenele de transport și mecanismul lor.

Difuzivitatea termică a fost măsurată cu un dispozitiv construit pe principiul conductibilității termice nestaționare, sau a impulsului de căldură [4]. Determinările experimentale au fost făcute în intervalul de temperatură $100\text{--}600^\circ\text{K}$, cu o eroare relativă ce nu depășește 5%.

Rezultatele experimentale și discutarea lor. Din dependența de temperatură a difuzivității termice reprezentată în figura 1 se poate constata o diferență esențială în comportarea termică a celor doi oxizi, determinată de caracteristicile lor electrice și magnetice.

Astfel pentru Cr_2O_3 , care este antiferomagnetic, variația termică a difuzivității scade liniar cu creșterea temperaturii între 100°K și 314°K , temperatură la care apare o pronunțată discontinuitate corespunzătoare tranziției de fază magnetică antiferomagnetism-paramagnetism. La temperaturi superioare temperaturii critice Néel, pînă la aproximativ 600°K , dependența este totuși anomală prezentînd minime și maxime, fapt ce indică că nu s-a stabilit încă o fază paramagnetică normală. Cu alte cuvinte, ordinea la distanță a fost distrusă la temperatura Néel, dar ordinea apropiată se mai menține încă pînă la aproximativ 600°K . Acest rezultat este în bun acord cu datele relative la dependența de temperatură și de câmp a susceptibilității magnetice [2, 5], care relevă comportarea anomală pentru Cr_2O_3 pînă la aceste temperaturi.

Dependența de câmp a susceptibilității magnetice este elocventă în acest sens. Astfel în domeniul antiferomagnetic susceptibilitatea magnetică nu depinde vizibil de câmp, cel puțin pînă la $18\,000\text{ Oe}$, în timp ce peste temperatura Néel pînă aproape la 600°K susceptibilitatea scade cu creșterea câmpului [5].

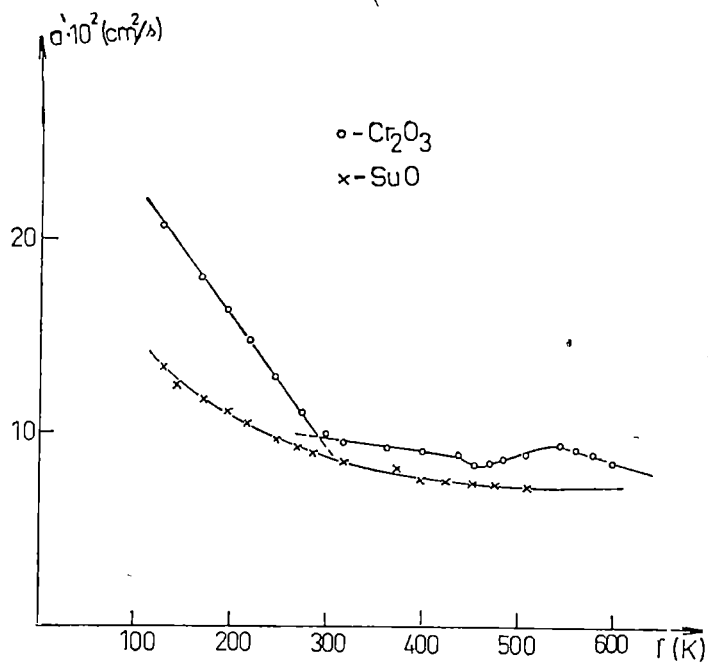


Fig 1

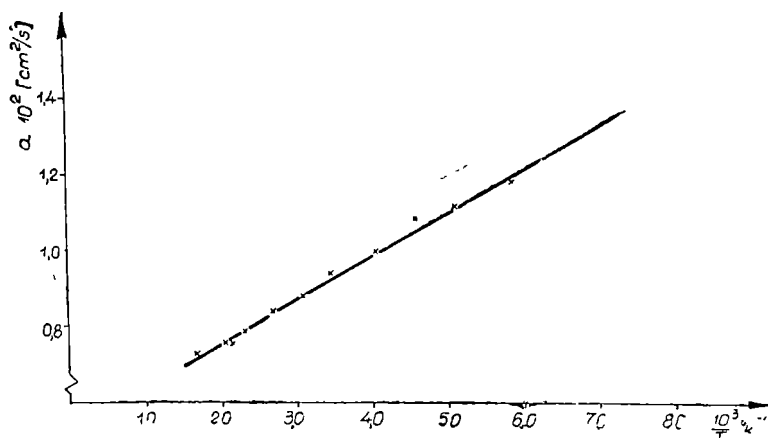


Fig. 2.

Pentru SnO_2 dependența de temperatură a difuzivității prezintă scădere invers proporțională cu temperatura, iar ca valoare este mai mică decât în cazul sescvioxidului de crom.

Pe baza acestor rezultate se pot aduce informații care contribuie la elucidarea mecanismului de conductibilitate termică în acești oxizi. Reprezentând difuzivitatea termică în funcție de temperatura reciprocă, așa cum este redat în figura 2, pentru bioxidul de staniu se obține o dependență liniară în tot domeniul de temperatură studiat.

Această dependență este caracteristică pentru un mecanism de conducție termică pur fononică, componenta electronică a conductibilității termice este nesemnificativă. Astfel valoarea difuzivității termice scade odată cu creșterea temperaturii datorită împrăștierei fononilor pe oscilațiile termice ale rețelei cristaline, pe defectele de rețea și structurale. Diferența între valorile difuzivității termice ale SnO_2 față de Cr_2O_3 și modul diferit de variație al acesteia, funcție de temperatură, se datorește faptului că sescvioxidul de crom prezintă o ordonare antiferomagnetică, ceea ce determină o anumită diferențiere în împrăștierea purtătorilor de energie. Astfel în domeniul antiferomagnetic difuzivitatea termică pentru Cr_2O_3 scade aproape liniar cu creșterea temperaturii până la punctul Néel, variație ce se poate explica prin împrăștierea purtătorilor de energie pe oscilațiile termice ale rețelei cristaline, pe undele de spin și pe defectele de rețea. Anomalia din domeniul paramagnetic în dependența de temperatură a difuzivității termice apare datorită împrăștierei fononilor pe fluctuațiile magnetice locale, până la stabilirea fazei paramagnetice normale.

Concluzii. Din studiul dependenței de temperatură a difuzivității termice efectuat asupra oxizilor Cr_2O_3 și SnO_2 rezultă că mecanismul de conducție predominant se realizează prin fononi. Pentru sescvioxidul de crom, care este un semiconductor cu o comportare antiferomagnetică, difuzivitatea termică prezintă o valoare mai ridicată decât în cazul bioxidului de staniu. Se pune în evidență pentru Cr_2O_3 anomalia difuzivității de la temperatura Néel ($T = 314^\circ\text{K}$), anomalie care se extinde până la aproximativ 600°K , în deplin acord cu măsurătorile magnetice. Comportarea deosebită a acestui oxid implică mecanisme suplimentare de împrăștiere pe neomogenități magnetice.

(Intrat în redacție la 21 februarie 1975)

BIBLIOGRAFIE

- 1 Olívia Pop, *Studia Univ Babeș-Bolyai*, 7, 119 (1969).
- 2 Olívia Pop, *Bul Inst Politehnic*, 11, 41 (1969).
- 3 B. P. Kruzhanovski, *JTF* 7, 1489 (1958).
- 4 F. Kelemen, A. Néda, *Studia Univ Babeș-Bolyai*, 2, 107 (1967).
5. V. I. Cecernicov, I. S. Liubitin, *Vestnik Mosk Univ* 7, 20 (1963).

THERMAL DIFFUSIVITY OF Cr_2O_3 AND SnO_2 OXIDES

(S u m m a r y)

The thermal diffusivity measurements were carried out for Cr_2O_3 and SnO_2 oxide semiconductors in the temperature range of 100–600 K using the heat pulse methods. From these results correlated with electric and magnetic measurements, have been obtained some information about the heat conduction mechanism and different contributions to the thermal resistivity.

It has been established that the thermal conduction mechanism is a phononic one. Our results pointed out that the thermal diffusivity presents an anomaly at the critical point of the magnetic phase transition antiferromagnetism – paramagnetism.

EFFECT OF MAGNETIC IMPURITIES ON THE ITINERANT-ELECTRON ANTIFERROMAGNET

M. CRISAN and R. GH. POP

1 Introduction. In recent years, the antiferromagnetism of Cr and its alloys has been studied extensively. It has been well established that the antiferromagnetism in Cr and its alloys is itinerant, given by S. D. W. [1] a two-band model is appropriate.

On the other hand the recent experimental results on the Cr-Mn alloys obtained by Pop and al. [2] suggested the existence of an inhomogeneous state of the itinerant-electron antiferromagnet given by the magnetic moments of Mn which present an exchange field behaviour.

In order to consider the influence of the exchange field on the itinerant-electron antiferromagnet we adopt the Feders-Martin [3] model and take for the itinerant-antiferromagnet the Hamiltonian

$$H_a = \sum_{k, \sigma} \varepsilon_{(k)}^2 c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} - \Delta \sum_{k, q} (c_{k+q\downarrow}^+ c_{k\uparrow} + C_{k\uparrow}^+ c_{k+q\downarrow}) \quad (1)$$

where:

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{V}{2N} \sum_k \langle C_{k+q\downarrow}^+ C_{k\uparrow} \rangle \\ \varepsilon_{(k)}^2 &= v_0(k - k_0) \\ \varepsilon_{(k+q)}^2 &= -v_0(k + q - k_0) \end{aligned} \quad (2)$$

The interaction of the electrons and impurities will be treated using the „s-d” exchange Hamiltonian:

$$H_{s-d} = -\frac{J}{2N} \sum_{k, k', n} e^{i(k-k')R_n} C_k^+ \vec{\sigma} C_{k'} \vec{S}_n$$

where J is the „s-d” exchange interaction, $\vec{\sigma}$ is the Pauli matrix. In the external field $h_0 = 2\mu_0 H_0$ we can write the total Hamiltonian as:

$$H = H_a - h_0 \sum_{k, \sigma} \sigma C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma} - \frac{J}{2N} \sum_{k, k', \eta} e^{i(k-k')R_n} C_k^+ \vec{\sigma} C_{k'} \vec{S}_n \quad (3)$$

where the vector k is the electron or hole vector if $k > k_0$ or $k < k_0$.

In the present paper we are mainly interested in the following problems:

a) How does the presence of the exchange field affect the transition from the paramagnetic into the antiferromagnetic state.

b) Which is the influence of the exchange field on the order parameter Δ .

c) The type of the phase transition.

We are going to study these problems in the sections II, III and IV respectively.

II The paramagnetic-antiferromagnetic phase transition in an exchange field. From the Hamiltonian (3) we obtain the exchange field, as a molecular field (if we take $\langle S_x \rangle = \langle S_y \rangle = 0$).

$$I = \sigma h_0 + \sigma c |J| \langle S_x \rangle$$

and the Green function is:

$$G^\circ(k, \omega) = \frac{1}{\omega \pm \varepsilon(k) \pm I} \quad (4)$$

Using this Green function we are going to calculate the value of the susceptibility $\chi(q, \omega)$ and to point out that a phase transition is possible for $I \neq 0$.

The susceptibility $\chi(q, \omega)$ is proportional to the spin polarization operator $\pi(q, \omega, I)$ and thus we consider $X(q, \omega, I)$ expressed as

$$X(q, \omega, I) = \text{const. } \pi(q, \omega, I) \quad (5)$$

where

$$\pi(q, \omega, I) = \int \frac{d\omega_1 d^3k}{(2\pi)^4} T_r \left\{ G^\circ \left(\frac{\omega}{2} + \omega_1, \frac{q}{2} + K \right) \sigma_3 G^\circ \left(\frac{\omega}{2} - \omega_1, \frac{q}{2} - k \right) \sigma_3 \right\} \quad (6)$$

which for $I = 0$ is

$$\pi(q, \omega_0) = 1 + \ln \frac{2\omega_D}{V_0 q} \quad (7)$$

where ω_D is the band-width

In order to perform the integrals from (6) we consider in (5) the limit

$$\chi(q, I) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi(q, \omega, I) \quad (8)$$

and after a little algebra we get.

$$\chi(q, I) = \chi_0 \left[2 + \ln \frac{4\omega_D^2}{V_0^2 q^2 - I^2} - \frac{2I}{V_0 q} \ln \frac{2I + V_0 q}{V_0 q - 2I} \right] \quad (9)$$

The phase transition appears if:

$$1 = \frac{V_0 q_0}{4} \pi(q, I) \quad (10)$$

and for the approximation $q = 0$ we have the solution:

$$I = \frac{\Delta_0}{2} \quad (11)$$

Another solution is obtained if $q \neq 0$ from the condition:

$$\frac{\partial \chi(q, I)}{\partial q} = 0 \quad (12)$$

which gives the equation

$$\frac{2I}{V_0 q^2} \ln \frac{V_0 q + 2I}{V_0 q - 2I} - \frac{2\omega_D^4 V_0^2 q}{V_0^2 q^2 - 4I^2} + \frac{8I^2}{q(V_0^2 q^2 - 4I^2)} = 0 \quad (13)$$

In this equation we neglect the last term and using the relation

$$\log \frac{x+1}{x-1} = 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-1)x^{2k-1}}$$

we obtain:

$$q = \frac{4I^2}{V_0 \omega_D^2}$$

We can conclude that χ has a maximum in the presence of the exchange field, thus the phase transition is possible for $q \neq 0$. Before we are studying the type of this phase transition it is necessary to consider the influence of the exchange field on the order parameter.

III The equation for the order parameter in the presence of the exchange field. The problem of an itinerant-electron antiferromagnet in an exchange field has been studied by Malaspina and Rice [4] near T_c . They used a Ghinburg-Landau equation but they did not consider the depairing effect given by exchange field which is similar with the Fulde-Ferrell state in superconductors

On the other hand we have to remark that the coupling between electrons and holes given by the „s-d” exchange interaction has a different sign because of the different spins of electrons and holes

The Green function

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} G_{\uparrow\uparrow}(k; \omega) & F_{\uparrow\downarrow}(k, k+q; \omega) \\ (F_{\downarrow\uparrow}^\dagger(k+q, k; \omega) & G_{\downarrow\downarrow}(k+q, \omega) \end{pmatrix}$$

will be obtained from the equations:

$$\begin{aligned} [\omega - \varepsilon(k) + I]G_{\uparrow\uparrow}^-(k; \omega) &= 1 - \Delta F_{\downarrow\uparrow}^\dagger(k+q; k; \omega) \\ [\omega - \varepsilon(k+q) - I]G_{\downarrow\downarrow}(k+q; \omega) &= 1 - \Delta F_{\uparrow\downarrow}(k, k+q; \omega) \\ [\omega - \varepsilon(k+q) + I]F_{\downarrow\uparrow}^\dagger(k+q, k; \omega) &= -\Delta G_{\downarrow\downarrow}(k, \omega) \\ [\omega - \varepsilon(k) - I]F_{\uparrow\downarrow}(k, k+q; \omega) &= -\Delta G_{\uparrow\uparrow}(k+q; \omega) \end{aligned} \quad (15)$$

Where we have to mention

$$\varepsilon(k) = -\varepsilon(k+q)$$

From these equations we obtain:

$$\begin{aligned}
 (G_{\uparrow\uparrow}(k; \omega) &= \frac{\omega - \varepsilon(k) - I}{[\omega - \varepsilon(k) + I][\omega - \varepsilon(k + q) - I] - \Delta^2} \\
 F_{\uparrow\uparrow}^+(k + q, k; \omega) &= \frac{-\Delta}{[\omega - \varepsilon(k + q) + I][\omega - \varepsilon(k) + I] - \Delta^2} \\
 G_{\downarrow\downarrow}(k + q; \omega) &= \frac{\omega - \varepsilon(k + q) - I}{[\omega - \varepsilon(k + q) - I][\omega - \varepsilon(k) - I] - \Delta^2} \\
 F_{\downarrow\downarrow}(k, k + q, \omega) &= \frac{-\Delta}{[\omega - \varepsilon(k + q) - I][\omega - \varepsilon(k) - I] - \Delta^2}
 \end{aligned} \tag{16}$$

If we write the energy $\varepsilon(k)$ and $\varepsilon(k + q)$ as

$$\begin{aligned}
 \varepsilon(k) &= \varepsilon(k) + \sigma I \\
 \varepsilon(k + q) &= \varepsilon(k + q) + \sigma I, \quad \sigma = \pm 1
 \end{aligned}$$

the elementary excitation spectrum is:

$$\omega^2 - \omega[\varepsilon_{\uparrow}(k + q) - \varepsilon_{\downarrow}(k)] - \Delta^2 - \varepsilon(k)\varepsilon(k + q) = 0 \tag{17}$$

This equation gives the solutions:

$$\omega_{1,2} = \sigma[(qk \cos \theta - I) \pm \sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2}] \tag{18}$$

and let us consider the branch:

$$E_{\sigma}(k, q) = \sigma[(qk \cos \theta - I) + \sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2}] \tag{19}$$

It is easy to see that:

$$\begin{aligned}
 E_{\sigma}(k, q) &> 0 & \text{if } \Delta_q > k_2 q - I \\
 E_{\sigma}(k, q) &< 0 & \text{if } \Delta_q < k q_0 - I
 \end{aligned} \tag{20}$$

With this result we reconsider the equation:

$$1 = \frac{V}{2N} \sum_k \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2}} \tag{21}$$

in the k -space which contains the states $E(k, q) > 0$ and $E(k, q) < 0$.

The equation (21) is now:

$$1 = \frac{V}{2N} \left(\sum_{E < 0} - \sum_{E > 0} \right) \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2}} \tag{22}$$

and if the integral over $\varepsilon(k)$ is performed we get:

$$\ln \frac{\Delta_q}{\Delta_0} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 - \sqrt{1 - \Delta_q^2/I^2}}{1 + \sqrt{1 - \Delta_q^2/I^2}} + 4 \sqrt{1 - \Delta_q^2/I^2} \tag{23}$$

which may be written as:

$$\frac{\Delta_g^2}{\Delta_0^2} = \frac{1 - \sqrt{1 - \Delta_g^2/\Delta_0^2}}{1 + \sqrt{1 + \Delta_g^2/\Delta_0^2}} \quad (24)$$

For $\frac{\Delta_0}{2} < I$ we get the solution:

$$\Delta_g^2 = \Delta_0(2I - \Delta_0) \quad (25)$$

IV The Phase Transition. In order to study the type of the phase transition for $I \neq 0$ we write down the free energy

$$\Omega - \Omega_0 = - \int_0^{\nu} |\Delta(r)|^2 d_r^3 \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (26)$$

or as a function of Δ_0 :

$$\Omega - \Omega_0 = - \frac{\rho_0}{2} \int |\Delta(r)|^2 d_r^3 \cdot \frac{d\Delta_0}{\Delta_0} \quad (27)$$

Where ρ_0 is the density of states

For the usual solution $\Delta_g = \Delta_0$ we obtain:

$$\Omega - \Omega_0 = - \frac{\rho_0 \Delta_0^2}{4}$$

but for the solution (25) the free energy becomes.

$$\Omega - \Omega_0 = \frac{\rho_0}{4} [\Delta_0^2 + 2I^2 - 4\Delta_0 I] \quad (28)$$

and from the condition

$$\Omega - \Omega_0 < 0 \quad (29)$$

we get:

$$I_1 = \Delta_0 - \frac{\sqrt{2}}{2} \Delta_0, \quad I_0 = \Delta_0 + \frac{\sqrt{2}}{2} \Delta_0 \quad (30)$$

Using the conditions $I > \frac{\Delta_0}{2}$ and (30) we can easily conclude that for I which satisfy the relation:

$$\frac{\Delta_0}{2} \leq I \leq \Delta_0 + \frac{\sqrt{2}}{2} \Delta_0$$

the localized moments $\langle S_x \rangle$ may coexist with the itinerant-electron antiferromagnetic state.

One of the authors (M.C) would like to thank Dr. A. Malaspina for useful conversations about this subject during the period of his postdoctoral position in D.P.M.C. of Geneva University.

(Received February 28, 1975)

REFERENCES

1. A. W. Overhauser, Phys Rev 128—1437 (1962)
2. V. Iușan, I. Pop, V. I. Chechernikov, Phys Stat Sol 58, 785, (1973) and Studia Univ Babeș-Bolyai ser Physica, 2, 68 (1974)
3. P. A. Feders, P. C. Martin, Phys Rev 143, 245 (1966)
4. A. Malaspina, T. M. Rice, Phys Kond Materie, 13, 193 (1971)

EFFECTUL IMPURITĂȚILOR MAGNETICE ASUPRA ANTIFEROMAGNETISMULUI DE BANDĂ

(Rezumat)

Se studiază efectul impurităților cu moment magnetic asupra stării ordonate de anti-feromagnet de bandă.

Rezultatul obținut confirmă coexistența dintre momentele localizate și anti-feromagnetismul de bandă obținut experimental de Pop și colaboratorii.

TRANSFERT DE CHARGE ET REACTIONS ION-MOLECULE DANS L'INTERACTION DE H_2^+ ET CH_nD_{4-n}

E. CONSTANTIN et J. CH. ABBE*

Introduction. On a étudié les réactions entre H_2^+ et les méthanes deutériés, entre 2 et 100 eV, en utilisant un spectromètre de masse a deux étages, de type longitudinal [1]. Dans le présent travail nous donnons les résultats détaillés concernant la dépendance des sections efficaces relatives I_{sec}/I_t (I_{sec} = le courant ionique pour un type d'ion secondaire, $I_t = \Sigma I_{sec}$) de l'énergie cinétique de l'ion projectile H_2^+ . On complète ainsi le schéma d'une note antérieure [2].

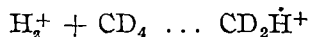
Résultats expérimentaux. Les résultats expérimentaux montrent la formation des ions secondaires par transfert de charge aussi bien que l'existence des réactions ion-molécule. On va noter dans les suivantes par A, B, C les différents processus d'apparition des ions secondaires transfert de charge non-dissociatif (A), transfert de charge avec dissociation (B) et réactions ion-molécule (C).

En ce qui concerne le transfert de charge, l'allure des courbes I_{sec}/I_t est dépendante du rapport qui existe entre le potentiel d'ionisation (I P) ou d'apparition (A P) des ions secondaires et l'énergie de recombinaison du projectile (R E). On peut donc prévoir l'aspect des courbes pour différents ions tenant compte de la distribution des valeurs des potentiels I P., A.P. et R E. En considérant les valeurs de l'énergie de recombinaison comprises entre 12,5 et 17,5 eV, la possibilité des réactions suivantes résulte :

- transfert de charge résonante: la formation des ions CX_2^+ , CX_3^+ , CX_4^+ ($X = H, D$);
- transfert de charge exothermique ions secondaires CX_4^+ , CX_3^+ , CX_2^+ ;
- transfert de charge endothermique: la formation des ions CX_3^+ , CX_2^+ .

Les réactions ion-molécule qui se déroulent simultanément avec le transfert de charge donnent naissance aux ions qui parfois ont le même m/e que les ions provenant du transfert de charge. Leur présence change l'allure des courbes I/I_t , mais l'emploi des formés deutériés de méthane facilite l'interprétation des résultats.

Sur la fig 1 on voit la dépendance de l'énergie de la section efficace des ions CD_2H^+ (courbe 3) formés par réactions ion-molécule (R.I.M.)-processus C3:



* Centre des Recherches Nucléaires, Laboratoire de Chimie Nucléaire, 67037 Strasbourg CEDEX, France.

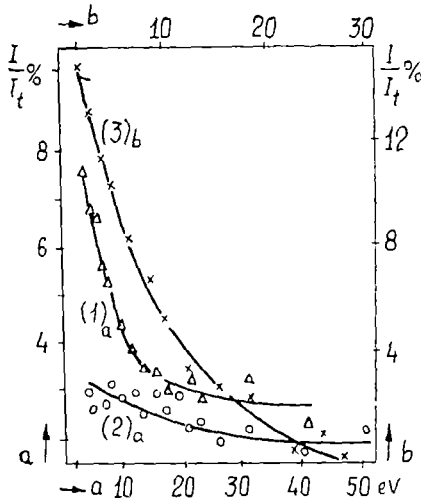


Fig 1 Variation de I_{sec}/I_t avec l'énergie du projectile,

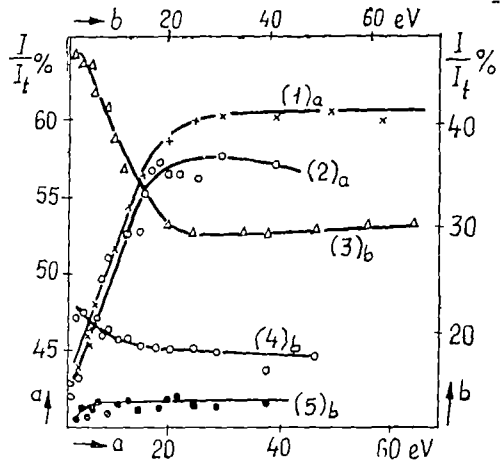
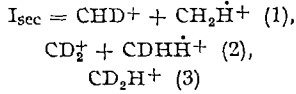
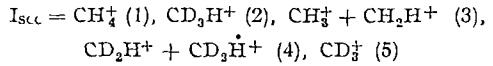


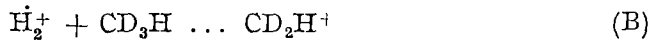
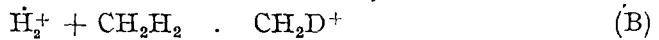
Fig 2 Variation de I_{sec}/I_t avec l'énergie du projectile,



Dans ce cas il n'y a pas de juxtaposition avec des ions formés par transfert de charge, l'allure vite décroissante de la curve est donc caractéristique pour les ions CX_3^+ provenant des processus C3

L'analyse de la nature des ions ayant $m/e = 16, 18, 19, 20$ montre que seuls les ions moléculaires sont collectés à chacune de ces valeurs de m/e . On trouve par conséquent un comportement spécifique pour un transfert de charge partiellement endothermique. Sur la fig 2 (courbes 1, 2) on remarque l'aspect des courbes pour CH_4^+ et CD_3H^+

Les interférences interviennent dans le cas des ions CX_3^+ et CX_2^+ , les produits de transfert de charge ayant des fois le même m/e que ceux formés par R.I.M - C3. Ainsi, l'allure vite décroissante des courbes représentées sur la fig 3 est due aux ions CX_3^+ provenant de R.I.M - C3, juxtaposés avec ceux formés par la rupture d'une liaison C-D. C'est le cas de l'interaction de H_2^+ avec CD_3H (courbe 2), CH_2D_2 (courbe 3) donnant naissance aux ions.



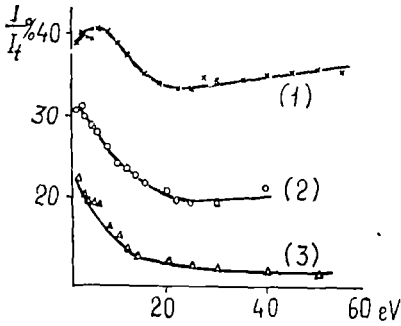


Fig 3 La dépendance de l'énergie de I_{sec}/I_p ,
 $I_{sec} = CD_3^+$ (1), $CD_2H^+ + CD_2\dot{H}^+$ (2)
 $CD_2^+ + CH_2D^+ + CH\dot{H}D$ (3)

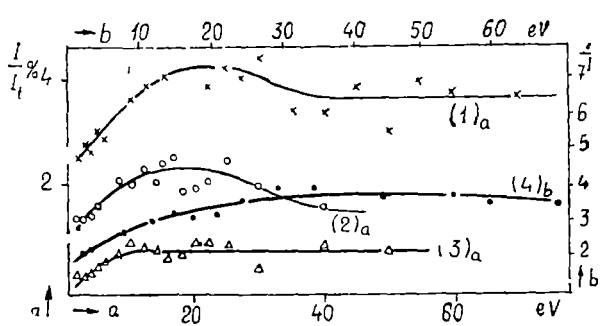
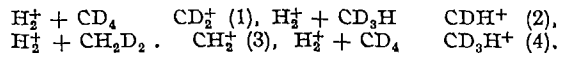


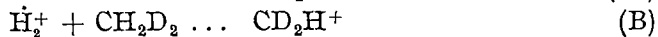
Fig 4 La dépendance de l'énergie du projectile pour les valeurs I_{sec}/I_p des ions secondaires formés dans les réactions



En même temps, lorsque H_2^+ interagit avec CD_4 (courbe 1) on a seulement les ions CD_3^+ (B) à $m/e = 18$, ce qui fait que la courbe 1 soit caractéristique pour un transfert partiellement endothermique :



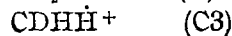
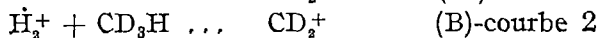
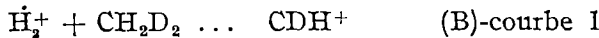
Sur la fig. 2 (courbes 3, 4, 5) on a porté aussi les valeurs de la section efficace pour les ions qui se forment de l'ion moléculaire par la perte de H. Aux faibles énergies on peut observer la contribution des ions CX_3^+ provenant des processus C3. Ainsi, on a pour $m/e = 15$ (c.3) et 17 (c.4) :



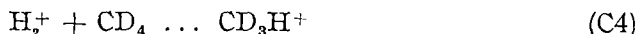
D'autre part, les ions CD_3^+ ont à l'origine un transfert endothermique, l'interférence avec les ions CD_3^+ d'un processus C3 étant exclue (courbe 5) :



On a représenté sur la fig. 1 — courbes 1,2 — les résultats concernant les ions CX_3^+ qui peuvent apparaître de l'ion moléculaire par la perte de DH. L'examen des courbes met en évidence la juxtaposition des ions CX_3^+ (C3) et CX_2^+ :



Les résultats donnés sur la fig 4 (courbes 1, 2, 3) s'en réfèrent aux ions CX_2^+ qui peuvent provenir par la coupure de deux liaisons C—D. On a trouvé aussi des ions CX_4^+ formés par R I M —C4 La dépendance de l'énergie pour les ions CD_3H^+ sur la fig 4 est donnée (courbe 4).



Effets isotopiques. Pour discuter les effets isotopiques des rapports $y = y_e/y_s$ ont été calculés y_e représente la valeur expérimentale et y_s la valeur statistique du rapport des intensités de deux courants ioniques

Tableau 1 $CH_nD_{3-n}^+/CHD_{3-1}^+$.

| Les valeurs de y , y_s , y_e pour les ions CX_3^+ | | | | |
|---|----------------------------------|-------|-------|------|
| Nr | Rapport | y_e | y_s | y |
| 1 | $CHD_2^+(CH_2D_2)/CH_3^+(CH_4)$ | 0,67 | 0,5 | 1,35 |
| 2 | $CD_3^+(CD_3H)/CH_3^+(CH_4)$ | 0,53 | 0,25 | 2,14 |
| 3 | $CD_3^+(CD_4)/CH_3^+(CH_4)$ | 1,01 | 1 | 1,01 |
| 4 | $CD_3^+(CD_3H)/CD_2H^+(CD_3H)$ | 0,93 | 0,33 | 2,82 |
| 5 | $CDH^+(CH_2D_2)/CD_2^+(CD_3H)$ | 1,43 | 1,33 | 1,07 |
| 6 | $CDH^+(CH_2D_2)/CH_2^+(CH_2D_2)$ | 2,55 | 4 | 0,64 |

Il résulte du tableau nr. 1 l'existence des effets isotopiques associés avec la rupture des liaisons C—H, C—D Les effets sont qualitativement identiques avec ceux trouvés dans la fragmentation induite par les électrons.

Ainsi, la perte de H par les molécules deutériées est plus probable que la perte de H par CH_4 (ligne 1, 2). L'effet croît avec le degré de deutération de la molécule. En même temps la perte de H par CD_3H est favorisée par rapport à la perte de D de la même molécule (ligne 4). D'autre part, la dissociation des composés symétriques CH_4 et CD_4 n'implique pas de différences trop significatives dans la perte de H, respectivement D,

le rapport CD_3^+/CH_3^+ étant très proche de l'unité (ligne 3). Dans tous les cas, après 40 eV les valeurs restent pratiquement constantes.

Les effets isotopiques concernant les groupes CX_2^+ résultent en considérant les courbes tracées sur la fig 5. Les valeurs pour différents rapports peuvent être comparées avec leur correspondantes de la fragmentation f_1, f_2, \dots (induite par électrons ayant 70 eV). On remarque

— la formation de $CH_3^+(CH_4)$ est plus probable que celle de $CD_2^+(CD_4)$. La courbe 1 augmente aux faibles énergies puis elle reste parallèle avec l'abscisse:

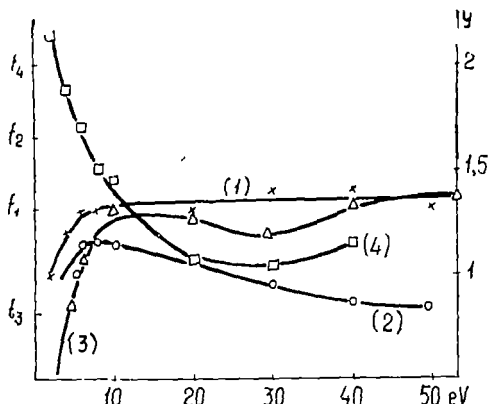


Fig 5 (1) — $CH_3^+(CH_4)/CD_2^+(CD_4)$; (2) — $CDH^+(CD_3H)/CD_2^+(CD_4)$; (3) — $CH_3^+(CH_2D_2)/CD_2^+(CD_4)$; (4) — $CD_2^+(CD_3H)/CDH^+(CD_3H)$

— le rapport $CDH^+(CD_3H)/CD_2^+(CD_4)$ — courbe 2-présente un maximum aux faibles énergies. Les valeurs expérimentales sont supérieures à celle statistique ($y > 1$) aux énergies inférieurs à 20 eV. Les valeurs sont très différentes de celle de la fragmentation (f_2). La correspondance est seulement qualitative jusqu'à 20 eV. En admettant que les ions CX_2^+ se forment uniquement par transfert de charge, il résulte que la formation de $CD_2^+(CD_4)$ a plus de chance que celle de $CDH^+(CD_3H)$ ou bien la perte de D_2 par CD_4 est plus probable que la perte de $D_2(CD_3H)$,

— dans le cas du rapport $CH_2^+(CH_2D_2)/CD_2^+(CD_4)$ les valeurs de y sont inférieurs à l'unité jusqu'à 5 eV. Il y a une correspondance avec f_3 seulement pour ce domaine d'énergie. La courbe 3 présente aussi un maximum,

— la courbe 4 montre que la formation de $CD_2^+(CD_3H)$ est favorisée en comparaison de celle de $CDH^+(CD_3H)$. L'effet décroît vite avec l'énergie et les valeurs deviennent inférieures à f_4 ,

— les valeurs comprises dans le tableau 1-ligne 6-montrent que la formation de $CDH^+(CH_2D_2)$ est moins favorisée que la formation de $CH_2^+(CH_2D_2)$. Il résulte que la perte de $DH(CH_2D_2)$ est moins probable que la perte de $D_2(CH_2D_2)$ pendant que pour CD_3H l'effet est inverse (courbe 4-fig 5). Dans la fragmentation $f_4(CH_2D_2)$ est égale à 2,8 et $f_4(CD_3H) = 1,97$ la correspondance avec la fragmentation existe donc seulement pour CD_3H ,

— la probabilité de formation de $CDH^+(CH_2D_2)$ est supérieure à la probabilité de formation de $CD_2^+(CD_3H)$. L'effet est inverse par rapport à la fragmentation ($f = 0,55$).

(Manuscrit reçu le 4 mars, 1975)

BIBLIOGRAFIE

- 1 J P L'Hôte, J Ch Abbe, J M Paulus et R Igerseim, Int J Mass Spectrom Ion Phys, 7, 309 (1971)
- 2 J Ch Abbe, E Constantin, Int J Mass Spectrom Ion Phys, 12, 91 (1973)

TRANSFER DE SARCINĂ ȘI REACȚII ION-MOLECULĂ ÎN INTERACȚIUNEA DINTRE H_2^+ ȘI CH_nD_{4-n}

(R e z u m a t)

Lucrarea cuprinde rezultatele experimentale privind transferul de sarcină și reacțiile ion-moleculă între H_2^+ și speciile deuterate de metan. Se dau secțiuni eficace relative de formare a ionilor și se prezintă efectele izotopice H-D.

EPR OF Gd^{3+} IONS IN S(1) SITES OF SYNTHETIC ZEOLITE

E. TRIF, AL. NICULA

1. Introduction. In the previous studies [1–3] of the X and Y zeolite, we identified the Gd^{3+} ions in several unequivalent positions. The EPR spectra of Gd^{3+} show large „effective” g factors, that is $g \gg 2$. Castner et al. [4], considered, for the first time, that the spectra with large g_{eff} suggest the existence of a strong crystal field. In such a field the spins prefer to align themselves parallel to certain crystal field directions, the Hund's rules being violated. However, we accept the Abragam and Bleaney's terminology [5] of resonance in weak magnetic static field, $g_0\beta H < \mathcal{H}_0$, when the EPR transitions arise only inside of the zero field states.

The Gd^{3+} ions in S(1) sites of trigonal local symmetry show an isotropic resonance at $g_{eff} = 5.00 \pm 0.25$. This determined us to develop the resonance theory of Gd^{3+} ions in trigonal field.

2 Experimental results. In X and Y zeolite, the Gd^{3+} ions form all sort of complexes such as

a) a hydrated one, $Gd(H_2O)_x^{3+}$, ($x = 6, 8, 9$) which in hydrated zeolite moves freely in the large cavities, and by lowering the temperature, a part of them migrates in S(1) sites. During the calcination in vacuum of the samples, a hydration, without oxidation, process takes place. By calcination at $400-600^\circ C$, this complex transforms itself in a grey oxide Gd_2O_3 deposited in S(5) sites, having a nearly axial symmetry ($\lambda = E/D = 0.02$),
b) $Gd(H_2O)_6^{3+}$, in S(4) sites, of strong rhombic crystal field ($\lambda = E/D = 0.319 \pm 0.014$), which was theoretically analysed in a previous work [3]. By calcination at $600^\circ C$, this complex loses the water and goes into the 6MR of C local symmetry.

c) Gd^{3+} ions giving resonances at $g = 5.00 \pm 0.25$ whose theory we have presented in this paper. The temperature variation of the EPR line intensity and line width for the hydrated samples, and the EPR line positions in terms of effective g factors for the calcined samples, showed [6] that this resonance arises from Gd^{3+} , isolated in the unhydrated S(1) sites of the 6DMR hexagonal prisms, being coordinated to six O(3) type oxygens of the rigid network.

3 Theory. Niklín et al. [7] have considered that a $g = 5.1$ resonance of the Gd^{3+} ions, may arise by EPR transitions inside an excited rhombic, state, when $\lambda = E/D = 0.12$.

Generally, according to Barry and Lay [8] the local symmetry of the ions in S(1) sites is an octahedral one with a weak trigonal distortion. This determined us to analyse the resonance conditions of Gd^{3+} in a trigonal crystal field. If the zero field splittings ($\vec{H} = 0$) are larger than the microwave field quantum, the Zeeman interaction rises the degeneracy of the zero field states ψ_k , but does not mix them. It is customary

to report the resonance lines in terms of „effective” g factors, defined by assuming that the resonances arise only inside every zero field states, that is.

$$g_{ef} = \frac{E_k^{(i)} - E_k^{(j)}}{\beta H} = \frac{h\nu}{\beta H} \quad (1)$$

We are interested in the components $g(i)$, ($i = x, y, z$) of the effective g factors, for the three principal directions [100], [010], [001] of the magnetic static field \vec{H} , since these are the most probable transitions in powdered samples. We noted that only the averages of the transition probability over α (α defines the orientation of \vec{H}) are of physical significance, the average procedure leading to

$$P_k \sim |g_k(+)|^2 \quad (2)$$

where $g_k(+)=g_k(x)+ig_k(y)$. So, when $g_k(+)=0$, the transitions between the Zeeman states are forbidden.

A) It is known [5] that in a cubic crystal field, the ground state, $S_{7/2}$, of the Gd³⁺ ions, splits according to the representations ${}^2\Gamma_6 + {}^2\Gamma_7 + {}^4\Gamma_8$. Taking the crystal field reported to the trigonal Z[111] axes,

$$\mathcal{H}_0 = \frac{2}{3} B_4^0 [O_4^0 + 20\sqrt{2} O_4^3] + \frac{16}{9} B_6^0 \left[O_6^0 - \frac{35}{\sqrt{8}} O_6^3 - \frac{77}{8} O_6^6 \right] \quad (3)$$

and defining the parameter $x \in [-1, +1]$ as Lee et al [9]

$$\frac{B_4^0}{B_6^0} = \frac{x}{(1-|x|)} \frac{F(6)}{F(4)} \quad (4)$$

where $F(4) = 60$, $F(6) = 1260$, the eigenvalues and eigenfunctions of the Hamiltonian (3) will be

$$\begin{aligned} E_6 = 14x - 20(1 - |x|) \quad \psi_6^{(1,2)} = \pm \frac{1}{6} \sqrt{\frac{10}{3}} \left| \pm \frac{7}{2} \right\rangle \pm \frac{1}{6} \sqrt{\frac{70}{3}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \frac{1}{6} \sqrt{\frac{28}{3}} \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\ E_7 = -18x - 12(1 - |x|) \quad \psi_7^{(1,2)} = \pm \frac{1}{3} \sqrt{\frac{7}{2}} \left| \pm \frac{7}{2} \right\rangle \mp \sqrt{\frac{1}{3}} \left| \mp \frac{5}{2} \right\rangle + \frac{\sqrt{5}}{3} \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\ E_8 = 2x + 16(1 - |x|) \quad \psi_8^{(1,2)} = \left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle = \left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad (5)$$

$$\psi_8^{(3,4)} = \left| \pm \frac{\bar{1}}{2} \right\rangle = \mp \sqrt{\frac{14}{3}} \left| \mp \frac{7}{2} \right\rangle \mp \frac{2}{3} \left| \mp \frac{5}{2} \right\rangle + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{5}{2}} \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

The Γ_6 and Γ_7 states present the isotropic, $g_x = g_y = g_z$ factors, that is $g_6 = 4.66$, respectively $g_7 = 6$. In the state the transitions with the selection rules $\Delta M_S \neq 3$, present the following isotropic resonances: $g_8(1, 3) = g_8(2, 4) = 0.66$, $g_8(1, 4) = g_8(2, 3) = 5.13$ and $g_8(3, 4) = 4.66$, as it can be seen in figure 1

A weak trigonal distortion, $D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right]$, however greater than the Zeeman interactions, does not affect the resonances of the states Γ_6 and Γ_7 , connected by time inversion, but removes the degeneracy of the state Γ_8 , resulting two independent doublets $\psi_8^{(1,2)}$ respectively $\psi_8^{(3,4)}$. The $\psi_8^{(1,2)}$ doublet presents a forbidden transition ($g_{\parallel} = 6, g_{\perp} = 0$), and the resonances inside the state appear at $g_{\parallel} = 4.66$ and $g_{\perp} = 2.66$. Hence in a cubic crystal field with a weak trigonal distortion the EPR transitions appear at $g = 6, 4.66, 2.66$, which it is not our case.

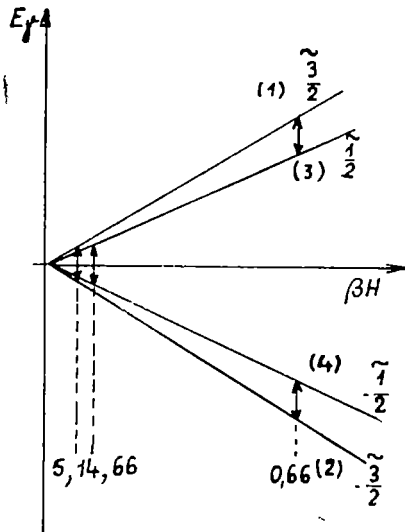


Fig 1 Resonances in the Γ_8 state of the cubic field reported to trigonal axis.

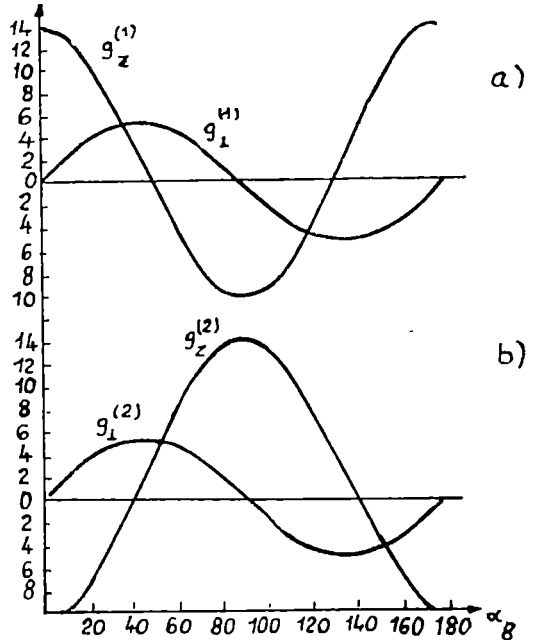


Fig 2 The effective g factors, $g_8^{(k)}$ (i) as function of the hexagonal parameter $\alpha_8 \in (0, 180^\circ)$

B) In the S(1) site, presenting a C_{3v} local symmetry the resonances of the Gd³⁺ ions are described by the trigonal Hamiltonian. Not only for C₃ and C_{3v} symmetries, as pointed out Abragam and Bleaney [5], but also for C_{3v} symmetry of the Gd³⁺ in a powder, the trigonal contribution $B_4^3 O_4^3 + B_6^3 O_6^3$ is averaged to zero. So, the resonances may be studied with the hexagonal fine structure Hamiltonian

$$\mathcal{H}_0^{(h)} = \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} b_4^0 O_4^0 + \frac{1}{1260} b_6^0 O_6^0 + \frac{1}{1260} b_6^0 O_6^0 \quad (6)$$

This field splits the ground state into four doublets, corresponding to the representations ${}^2\Gamma_7^h + 2{}^2\Gamma_8^h + 2{}^2\Gamma_9^h$, having the following eigenvalues and eigenfunctions:

$$\begin{aligned} E_7 &= -3b_2^0 - 3b_4^0 + 9b_6^0 & \psi_7(\pm) &= \left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle \\ E_8 &= -5b_2^0 + 9b_4^0 - 5b_6^0 & \psi_8(\pm) &= \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\ E_8^{(1)} &= 4b_2^0 - 3b_4^0 - 2b_6^0 + (3b_2^0 + 10b_4^0 + 3b_6^0) \sqrt{1 + t_g^2 2\alpha_8} & (7) \\ \psi_8^{(1)}(\pm) &= \left(\left| \pm \frac{7}{2} \right\rangle + \text{tg } \alpha_8 \left| \mp \frac{5}{2} \right\rangle \right) \sqrt{1 - t_g^2 \alpha_8} \\ E_8^{(2)} &= 4b_2^0 - 3b_4^0 - 2b_6^0 - (3b_2^0 + 10b_4^0 + 3b_6^0) \sqrt{1 + t_g^2 2\alpha_8} \\ \psi_8^{(2)}(\pm) &= \left(\text{tg } \alpha_8 \left| \pm \frac{7}{2} \right\rangle - \left| \mp \frac{5}{2} \right\rangle \right) \sqrt{1 + t_g^2 \alpha_8} \end{aligned}$$

where α_8 is the hexagonal parameter defined as:

$$\alpha_8 = \frac{1}{2} \arctg \frac{2b_6^0}{\sqrt{7}(3b_2^0 + 10b_4^0 + 3b_6^0)} \quad (8)$$

These states show the following g_{eff} factors:

- $\Gamma_7^{(h)} - g_7^{(h)} = 6$; $g_7^{(L)} = 0$ — forbidden transitions;
- $\Gamma_8^{(h)} - g_8^{(h)} = 2$; $g_8^{(L)} = 8$;
- $2\Gamma_8^{(h)} - g_8^{(1)}(\parallel) = 4 \left[\frac{7}{2} - \frac{5}{2} \text{tg}^2 \alpha_8 \right] / (1 + \text{tg}^2 \alpha_8)$,

$$g_8^{(1)}(\perp) = 4 \sqrt{7} / (1 + \text{tg}^2 \alpha_8), \quad g_8^{(2)}(\parallel) = 4 \left[\frac{7}{2} \text{tg}^2 \alpha_8 - \frac{5}{2} \right] / (1 + \text{tg}^2 \alpha_8),$$

$$g_8^{(2)}(\perp) = 4 \sqrt{7} \text{tg } \alpha_8 / (1 + \text{tg}^2 \alpha_8).$$

In figure 2 we plotted the $g_s^{(k)}(i)$ ($k \equiv 1, 2$), $i \equiv (\parallel, \perp)$ as function of the parameter $\alpha_8 \in (0, 180^\circ)$. It may be observed that there are two

isotropic g_{eff} factors, for every two Γ_8 doublets, namely $g_8^{(1)} = 5.10$ ($\alpha_8 = 37.5^\circ$), $g_8^{(1)} = 4.46$ ($\alpha_8 = 119^\circ$),

$$g_8^{(2)} = 5.10 = (\alpha_8 = 52.5^\circ), g_8^{(2)} = 4.46 (\alpha_8 = 151^\circ).$$

Hence, the isotropic $g = 5.00 \pm 0.25$ resonance may arise when the $\Gamma_8^{(2)}$ state is the lowest in energy and when the hexagonal parameter α_8 has the value $\alpha_8 = 52.4^\circ$.

Such a case in zeolite appears when the paramagnetic ions are placed in S(1) site, and when the spins are quantified in the xy plane parallel to the hexagonal 6MR rings of the 6DMR hexagonal prisms.

Conclusions. The EPR studies of the Gd^{3+} ions in zeolite confirm the Pickert's et al [8] idea, that an unusually strong electrostatic field surrounds the cations in zeolite and this field aligns the spins parallel to certain crystal field direction. When the ions are placed in S(1) sites, of C_3 symmetry, the spins are quantified in the xy plane of the 6MR rings, and the fine structure Hamiltonian presents a strong B_6^6 type contribution comparable with the axial terms.

(Received March 4, 1975)

REFERENCES

- 1 Al Nicula, È Trif, *Proc of the XVII-th Congress AMPERE*, Turku, 543, 1972
- 2 Al Nicula, J Turkevich, *Rev Roum Phys* 2, 193, 1974
- 3 È Trif, V Militaru, Al Nicula, *Rev Roum Phys* 2, 89, 1975
- 4 T Castner Jr, G S Newell, W C Holton, C P Slichter, *J Chem Phys* 32, 668, 1960.
- 5 A Abragam, B Bleaney, „*Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*”, Clarendon Press, Oxford, 1970
- 6 È Trif, *Thesis*, 1974
- 7 R C Niklin, J K Johnstone, R G Barnes, D R Wilder, *J Chem. Phys* 59, 1652, 1973
- 8 T I Barry, L A Lay, *J Chem Phys. Solids*, 27, 1821, 1966
- 9 K. R Lea, M J Leask, W P Wolf, *Phys Chem Solids*, 23, 1381, 1962
- 10 P E Pickert, J A. Rabo, È Dempsey, V. Schoemaker, *Proc Intern. Congr Catalysis 3rd*, Amsterdam, 714, 1964

RPE A IONULUI Gd^{3+} ÎN POZIȚIILE S(1) A ZEOLIȚILOR SINTETICI

(Re z u m a t)

În acest articol am prezentat teoria rezonanței paramagnetice a ionului Gd^{3+} în pozițiile S(1) din zeoliți. A fost confirmată ideea lui Pickert și colab că în zeoliți există câmpuri cristaline intense în vecinătatea cationilor.

OBȚINEREA SCĂRILOR MICROMETRICE PRIN MIJLOACE SIMPLE

TRIMIE MILEA

Metoda descrisă permite obținerea scărilor cu suport transparent, folosite curent în microscopie, spectroscopie, etc. Datorită simplității ei și materialelor ușor de procurat este mai avantajoasă decât metoda prin gravare, care necesită un pantograf de precizie.

Obținerea scării micrometrice comportă următoarele etape:

1 Realizarea unui desen cât mai exact în tuș, pe hârtie de bună calitate, la o scară de cel puțin douăzeci de ori mai mare ca scara micrometrică dorită.

2 Fotografiera la scara aleasă a desenului, pe un film de mare contrast și obținerea unui negativ. Este recomandat ca aparatul fotografic folosit să fie prevăzut cu un obiectiv de bună calitate (de exemplu Tessar, $f = 180 \text{ mm}$, $\frac{d}{f} = 4,5$) [1]. Pentru punerea la punct, care se face pe geamul mat al aparatului, se va folosi un microscop cu grosimetru 30—40. Filmul folosit poate fi de tip poligrafic ORWO F05, sau cel folosit pentru diapozitive. Developarea se face într-un revelator contrast ORWO R71 folosit în poligrafie, sau orice alt tip de revelator contrast adecvat filmului ales. Se vor aplica metodele cunoscute [2] pentru eliminarea difuziei și efectului Eberhard. Se va folosi o baie de întrerupere cu acid acetic glacial 1% iar fixarea se face într-un fixator acid.

3 Obținerea pozitivilor finali. Se pot realiza trei variante:

a) Pe film poligrafic. Pe același tip de film ca și cel folosit pentru obținerea negativului se obține, prin copiere prin contact cu negativul, un pozitiv. Materialele de prelucrare și precauțiile necesare pentru obținerea pozitivilor sînt aceleași ca la punctul 2. Scara micrometrică obținută nu este rigidă și este necesar să fie lipită pe un suport transparent.

b) Pe suport de sticlă. Se alege o placă de sticlă de grosime și formă potrivite scopului propus pe care, după o curățire temeinică, se depune un strat de alcool polivinilic (M—20—98) folosit în poligrafie, fotosensibilizat cu bicromat de amoniu [3]. Întinderea și uscarea stratului fotosensibil pe suport se face prin centrifugare. După o copiere prin contact cu negativul și developare prin clătire în apă la 30°C se obține o copie pozitivă, regiunile atinse de lumină devenind insolubile. Microscara obținută se colorează cu un colorant organic (eritrozină), iar după spălare și uscare se încălzește pînă la 80°C, operație prin care stratul de alcool polivinilic devine suficient de rigid pentru a nu mai fi necesare operații de protecție deosebite.

c) Pe un suport de argint metalic depus pe o placă de sticlă. Pe stratul subțire de argint depus prin vaporizare în vid sau chimic pînă la o transparență de 10—15%, se obține scara micrometrică prin metoda descrisă la punctul b). Pentru îndepărtarea stratului de argint suplimentar se intro-

duce placa în clorură ferică 1—2% și cu o pensulă fină se freacă ușor suprafața de argint liber pînă la schimbarea colorației lui spre gri închis, moment în care placa se introduce într-o soluție de tiosulfat de sodiu, unde clorura de argint formată se dizolvă. Dizolvarea are loc în regiunile neprotejate de alcoolul polivinilic, deci neimpresionate de lumină și, în concluzie, desenul scării micrometrice rezultate are ca suport stratul de argint rămas, protejat de alcoolul polivinilic întărit prin încălzire [4]

Pentru toate variantele descrise sînt necesare în final mici operațiuni de rețuș, care se pot face privind scara micrometrică printr-un microscop binocular. Luîndu-se toate măsurile de protecție împotriva depunerii prafului, lucrînd curat și îngrijit, metoda descrisă permite realizarea de scări micrometrice cu pînă la 100 linii pe milimetru.

(Intrat în redacție la 30 mai 1974)

BIBLIOGRAFIE

- 1 Pierre Pizon, *Photomicrographie et photomacrographie*, Ed. Revue d'optique, Paris, 1966
- 2 Mircea Novac, *Fotografia de la A la Z*, Ed. tehnică, București, 1973
- 3 A. Mihai și V. Neacșu, *Tehnica fotoreproducerii în poligrafie*, Ed. tehnică, București, 1967
- 4 L. K. H. van Beek, *The D D photographic process*, Philips Technical Review 33, 1, 1973

SUR L'OBTENTION DES MICROÉCHELLES AVEC DES MOYENS SIMPLES

(Résumé)

On présente trois méthodes pour obtenir une microéchelle sur un support transparent flexible ou rigide. La précision résultée est de 1/100 mm.



I. P. Cluj, Municipiul Cluj-Napoca, com. 331/1975

În cel de al XX-lea an de apariție (1975) *Studia Universitatis Babeș–Bolyai* cuprinde fasciculelele :

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

На XX году издания (1975) *Studia Universitatis Babeș–Bolyai* выходят следующими выпусками :

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

Dans leur XX-e année de publication (1975) les *Studia Universitatis Babeș–Bolyai* comportent les fascicules suivantes :

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