

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES PHYSICA

FASCICULUS 2

1974

C L U J

REDACTOR ȘEF: Acad. prof. ȘT. PASCU

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

COMITETUL DE REDACȚIE AL SERIEI FIZICA: Prof. AL. BÓDI, prof. Z. GÁBOS
(redactor responsabil), prof. V. MERCEA, membru corespondent al
Academiei, prof. I. POP, lect. V. NICULESCU (secretar de redacție)

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

SERIES PHYSICA

FASCICULUS 2

Redacția : CLUJ, str. M. Kogălniceanu, 1 • Telefon 1 34 50

SUMAR — СОДЕРЖАНИЕ — CONTENTS — SOMMAIRE

Facultatea de fizică a Universității „Babeș-Bolyai” din Cluj, la a treizecea aniversare a Eliberării • Физический факультет Клужского Университета им. Бабеша-Бойаи и 30-летие Освобождения • Physics Faculty of the „Babeș-Bolyai” University of Cluj to its 30-st Anniversary of the Liberation • La Faculté de Physique de l'Université „Babeș-Bolyai” de Cluj à la XXXe anniversaire de la Libération.	3
A. MARTON, Studiul legilor scaling statice pentru tranziția din heliu lichid • Изучение статических законов Скалинг для перехода из жидкого гелия • L'étude des lois scaling statiques pour la transition dans de l'hélium liquide	5
T. SURDEANU, I. ARDELEAN, Obținerea și studiul proprietăților unor porțelanuri superaluminioase din sistemul $Al_2O_3-SiO_2-CaO-MgO$ • Получение и изучение свойств некоторых сверхалюминиевых фарфоров системы $Al_2O_3-SiO_2-CaO-MgO$ • The Obtaining and the Study of Some Superaluminous Porcelain Properties of the $Al_2O_3-SiO_2-CaO-MgO$ System.	10
I. BOSKOVITZ, The Plane Wave Solutions of the Vectoria (Proca) Meson • Soluțiile de undă plană ale mezonului Proca • Плосковолновые решения мезона Прока	17
E. TRIF, AL. NICULA, Ioni Cr^{3+} în zeoliți sintetici de tip Y și X deshidratați studiați prin RPE • Ионы Cr^{3+} в дегидратированных синтетических цеолитах типа X и Y изученные методом ЭПР • The EPR Study of Cr^{3+} Ions in Synthetic X and Y Dehydrated Zeolites	23
S. COLDEA, Calculul viscozității și conductivității termice în metale lichide • Вычисление вязкости и удельной теплопроводности в жидких металлах • Shear Viscosity and Thermal Conductivity Computing in Liquid Metals	28
GH. PLOŢCA, I. POP, The Anomaly of the Hall Effect in Ni-Ge Alloys • Аномалия эффекта Холла в сплавах Ni-Ge	34

R I CĂMPEANU, ESR-Results in Associated Cation Vacancies Study • Rezultate RES în studiul vacanțelor cationice asociate • Результаты ЭПР в изучении ассоциированных катионных вакансий	43
Z GÁBOS, Asupra tensorilor de polarizare. (II) • О поляризационных тензорах (II) • On Polarization Tensors (II)	48
R D MORAR, A. DIACONU, M FERNEA, Difuzia din surse obținute prin implantare ionică • Диффузия в источниках, полученных при помощи ионной имплантации • Diffusion from Sources Obtained by Ion Implantations	53
F. BOTA, R V BUCUR, I COVACI, Studiul teoretic al oxidării anodice a hidrogenului dizolvat în strat subțire de paladiu, prin electroliză la curent constant • Теоретическое исследование анодного окисления водорода, растворенного в тонком слое палладия, путем электролиза при постоянном токе • Theoretical Study of the Anodic Oxidation of Hydrogen Dissolved in a Thin Palladium Layer By Electrolysis in Constant Current	61
I. POP, V.IUȘAN, A. GIURGIU, The Magnetic Behaviour of the Alloys with High Concentration of Manganese in Chromium • Proprietățile magnetice ale aliajelor cu mare concentrație de mangan și crom • Магнитные свойства сплавов с большой концентрацией марганца в хrome	68
N IONESCUCU-PALLAS, Dependența de spin a forțelor nucleare • Спиновая зависимость ядерных сил • Spin Dependence of the Nuclear Forces.	77
L. STĂNEȘCU, GH CRISTEA, I ARDELEAN, T. CHEREBEȚIU, Dispozitiv simplu pentru măsurătorile electrice la temperaturi între 5°K și 300°K • Простое устройство для электрических измерений при температурах между 5°K и 300°K • A Simple Device for Electrical Measurements at Temperatures between 5°K and 300°K	84
V IUȘAN, T. CHEREBEȚIU, Procedeu și instalație pentru prepararea aliajelor • Метод и устройство для получения сплавов • Procedure and Installation For Alloys Preparation	90

FACULTATEA DE FIZICĂ A UNIVERSITĂȚII
„BABEȘ BOLYAI” DIN CLUJ, LA A TREIZECEA ANIVERSARE
A ELIBERĂRII

Colectivul Facultății de fizică, alături de întregul nostru popor în-
tâmpină trei decenii de la eliberarea patriei și Congresul XI al P.C.R.,
cu rezultate remarcabile în efortul permanent de ridicare a fizicii clujene
la nivelul impus de dezvoltarea impetuoasă a întregii noastre societăți
socialiste.

O retrospectivă asupra dezvoltării facultății în ultimii ani situează
întreaga sa evoluție pe făgașul luminat de Congresul al X-lea și Con-
ferința Națională ale Partidului Comunist Român.

Eforturile de înnoire și modernizare a procesului de învățămînt au
condus la îmbunătățirea calitativă a pregătirii de cadre necesare eco-
nomiei naționale. În ultimii zece ani facultatea noastră a dat țării 600
de fizicieni și profesori care reprezintă cu cinste universitatea care i-a
instruit și educat.

La facultatea de fizică funcționează 7 profesori, 7 conferențieri, 21
lectori, 19 asistenți, 4 asistenți stagiați, 2 ingineri, 15 cercetători și fizi-
cieni, dintre care 1 este membru corespondent al Academiei R.S.R., 3
au titlul de doctor docent în științe, 23 titlul de doctor în fizică.

Cei 350 de studenți ai secțiilor didactice, de producție și cercetare
efectuează lucrările practice, de cerc științific și diplomă în laboratoarele
didactice și de cercetare, ca de exemplu: laboratoarele de fizică nucleară,
fizica corpului solid, spectroscopie, electronică, etc.

În planurile de învățămînt au fost incluse discipline moderne necesare
pentru asimilarea noilor tehnologii și metode de lucru (de exemplu: fizica
nucleului și particule elementare, fizica corpului solid, semiconductori,
spectroscopie, programare și sisteme de prelucrare a datelor experimentale,
fizica temperaturilor joase, radiospectroscopie, electronică cuantică
etc.). Facultatea a contribuit și la pregătirea unor specialiști de la facul-
tățile de chimie, biologie-geografie, prin prelegeri și lucrări practice.

Un număr mare de studenți participă alături de cadrele didactice
și cercetători la activitatea de cercetare din cadrul cercurilor științifice
studentești, numărul lor ridicându-se la cca. 20% din efectivul total. Se
remarcă de asemenea creșterea importanței practicii de atelier a studenți-
lor în formarea lor ca buni specialiști.

În paralel cu activitatea didactică, colectivul facultății a obținut în
tot acest timp importante realizări în domeniul cercetării științifice. În
prezent în cadrul facultății s-au conturat mai multe direcții de cercetare,
cum ar fi studiul corpului solid prin metoda rezonanței electronice de
spin și a rezonanței nucleare, a proprietăților magnetice ale aliajelor; a
efectelor izotopice la izotopii stabili, a schimburilor izotopice catalizate
pentru deuteriu, a activării cu neutroni; a reacțiilor cu neutroni, a pro-
pagării microundelor în solid, a detecției optice în radiospectroscopie, a
spectroscopiei moleculare, a conductibilității termice prin metode de impuls
de căldură; a ultraacusticii, a oscilațiilor și undelor magnetohidrodinamice

în plasmă; ca și cercetări de istorie a fizicii. Mare parte a acestora sînt efectuate în cadrul laboratorului de izotopi și corp solid și al centrului de cercetare de fizică teoretică.

În ultimii ani laboratoarele de cercetare ale facultății au fost înzestrate cu instalații noi, cum ar fi o sursă de neutroni, un calculator Hewlett-Packard, un difractometru de raze X, etc., fapt care a permis lărgirea spectrului de investigații științifice. Trebuie remarcată aici colaborarea multilaterală existentă între facultate și Institutul de izotopi stabili din Cluj (această colaborare cuprinde nu numai activitatea științifică, dar și cea didactică).

Rezultatele cercetărilor au fost concretizate într-un număr mare de lucrări științifice de specialitate publicate în țară și străinătate, într-o serie de monografii, precum și o serie de contracte de colaborare cu diferite unități economice (dintre care menționăm în special pe cel privind studiul și prepararea unor catalizatori pe bază de pentaoxid de vanadiu).

Participarea fizicienilor clujeni la diferite manifestări științifice naționale și internaționale a crescut de asemenea simțitor în ultimii ani. Se poate menționa prezența permanentă și activă la colocviile AMPÈRE.

Facultatea de fizică desfășoară o activitate intensă și în vederea pregătirii unor buni specialiști prin sistemul de doctorat. Azi lucrează sub conducerea competentă a celor 8 conducători științifici un număr de 114 doctoranzi.

Prin efectuarea unor specializări, documentări și schimburi de experiență s-au realizat legături de colaborare cu universități de prestigiu din alte țări, de exemplu cu Universitatea Lomonosov din Moscova, Universitatea din Leningrad, Universitatea Karl-Marx din Leipzig, Universitatea din Strasbourg, Geneva, Boulder (Colorado), Princeton, Berkeley—California, Illinois—Urbana, Pittsburg, Institutul de fizică al Universității din Göttingen, etc.

Facultatea de fizică a organizat anual (în ultimii 7 ani) simpozioane cu participare națională în colaborare cu Institutul de izotopi stabili și Societatea de științe fizice și chimice.

Facultatea a avut o colaborare strînsă cu Comitetul de Stat pentru Energia Nucleară (în cadrul dublei subordonări) în domeniul activității de cercetare și învățămînt. Înființarea recentă a Institutului central de fizică, în care a fost inclusă și facultatea noastră, va contribui la realizarea unei colaborări și mai strînse cu organele centrale (CNST, CSEN).

Cadrele didactice, cercetătorii, tehnicienii, laboranții au contribuit prin efortul lor la dezvoltarea fizicii în cadrul universității clujene. În fața lor se pun în viitorul apropiat probleme de largă perspectivă, legate de integrarea învățămînt-cercetare-producție. Această etapă se va realiza la Cluj prin construirea în anii următori a unui Complex care să cuprindă Facultatea de fizică, laboratoarele de cercetare, Institutul de izotopi stabili, un liceu de specialitate, ateliere productive, etc. Noua etapă va însemna o substanțială creștere a nivelului și potențialului învățămîntului și cercetărilor de fizică la Cluj.

STUDIUL LEGILOR SCALING STATICE PENTRU TRANZIȚIA DIN HELIU LICHID

A. MARTON

1. Introducere. Studiul similarității dintre aparent diferitele tranziții de fază de ordinul II are la bază ipoteza lui K a d a n o f f [1], [2]. În apropierea punctului critic, când corelațiile din sistem se extind la distanțe mari, proprietățile sistemului devin slab sensibile la detaliile interacțiunilor dintre particulele constituente.

Pe baza acestei ipoteze se stabilește un șir de relații între indicii critici [3] care descriu anomalia comportării parametrilor termodinamici statici în jurul punctului critic:

$$2 \cdot \alpha = 2 - \alpha' = d\nu = d\nu' = \frac{d\mu}{2 - \eta} = \gamma + 2\beta = \gamma' + 2\beta = \frac{d}{y} \quad (1)$$

cunoscute sub denumirea de legi scaling statice.

Data fiind valabilitatea acestor relații pentru diferite tranziții de fază de ordinul II, identificând fie indicele y , fie unul din indicii $\alpha, \alpha', \gamma, \gamma'$, fie una din perechile de indici γ, η sau γ, β , putem trage concluzii asupra similarității lor.

Scopul urmărit prin această lucrare este verificarea legilor scaling statice pentru indicii critici obținuți din calculul funcției de corelare statice a tranziției λ din heliu lichid.

2. Funcția de corelare. Alegem ca parametru de ordonare pentru tranziția λ din heliu lichid funcția de undă care descrie starea condensată și

$$\psi(r, t) = [n_0]^{1/2} e^{i\Phi(\vec{r}, t)} \quad (2)$$

reprezintă starea celor n_0 particule condensate din unitatea de volum.

Legătura între faza funcției (2) și viteza suprafluidă este:

$$\vec{v}_s = m^{-1} \nabla \Phi \quad (3)$$

unde m este masa atomului de helium.

Pentru calculul funcției de corelare a parametrului de ordonare vom exprima funcția de undă condensată prin operatorii de anihilare și creare $a_{\vec{k}}^{\pm}$.

Pornind de la ecuația de continuitate:

$$\dot{\rho} + \nabla(\rho_s + \rho) \vec{V}_s = 0 \quad (4)$$

unde $\rho_s + \rho$ reprezintă densitatea suprafluidă locală, ținând cont de relația (3) și efectuând o transformare Fourier obținem :

$$\Phi(\vec{k}, \omega) = - \frac{m^2 \omega}{k^2 \rho_s} \rho(\vec{k}, \omega) \quad (5)$$

Presupunem că fluctuațiile densității sînt descrise de un spectru fononic de tipul $\omega/k = c = 239$ m/sec și exprimăm operatorul densității în funcție de operatorii $a_{\vec{k}}^{\dagger}$ și $a_{\vec{k}}$, atunci :

$$\Phi(\vec{k}, \omega) = - \frac{mc(a_{\vec{k}}^{\dagger} e^{i\omega t} + a_{\vec{k}} e^{-i\omega t})}{2\omega \rho_s} \quad (6)$$

Conform definiției funcției de corelare, obținem pentru funcția de corelare statică a parametrului de ordine :

$$g^{\psi}(R) = \frac{1}{2} \langle \{ (\sqrt{n_0} e^{i\Phi(\vec{r}')} \langle \sqrt{n_0} e^{i\Phi(\vec{r})} \rangle) (\sqrt{n_0} e^{i\Phi(\vec{r}')} - \langle \sqrt{n_0} e^{i\Phi(\vec{r})} \rangle) \} \rangle \quad (7)$$

unde $\langle \rangle$ indică o mediere statistică, parantezele $\{ \}$ indică un anticomutator, $R = |\vec{r}' - \vec{r}|$ și $\Phi(\vec{r})$ este transformată Fourier a operatorului $\Phi(\vec{k})$.

Ținînd cont de relațiile de comutare a operatorilor $a_{\vec{k}}^{\dagger}$ și $a_{\vec{k}}$ obținem:

$$g^{\psi}(R) = n_0 e^{[F(R) - F(0)]} \quad (8)$$

unde

$$F(R) = \langle \Phi(\vec{r}') \Phi(\vec{r}') \rangle = \frac{m^2 T_{\lambda}}{4\pi \rho_s R} \quad (9)$$

Conform definiției distanței de corelare obținem relația :

$$\xi = \frac{m^2 T_{\lambda}}{4\pi \rho_s} \quad (10)$$

3. Calculul indicilor critici. Înlocuind în (10) rezultatul experimental privind variația densității suprafluide cu temperatura în jurul punctului critic T_{λ} [4]:

$$\rho_s(T) = 2,4\bar{\rho} |E|^{2/3} \quad (11)$$

unde $\bar{\rho}$ este densitatea totală a atomilor de ${}^4\text{He}$ iar $E = \frac{T - T_{\lambda}}{T_{\lambda}}$ obținem :

$$\xi = \xi_0 E^{-2/3} \quad (12)$$

unde ξ_0 este distanța de corelație la 0°K .

Comparând ultima relație cu relația de definiție a indicelui critic ν

$$\xi = \xi_0 |E|^{-\nu} \text{ pt. } T < T_c \quad (13)$$

unde T_c este temperatura de tranziție obținem:

$$\nu = 0,666 \quad (14)$$

întrucât densitatea suprafluidă este nulă pentru $T > T_\lambda$ indicele critic ν' definit:

$$\xi = \xi_0 |E|^{-\nu'} \text{ pt. } T > T_c \quad (15)$$

nu are sens fizic real.

Pentru calculul indicelui η definit:

$$g^\psi(R) \sim R^{-d+2-\eta} \quad (16)$$

unde d este dimensiunea sistemului, folosim ipoteza pusă asupra funcțiilor de corelare [5] în spațiul (k, ξ^{-1}) ; funcția de corelare variază continuu în planul (k, ξ^{-1}) cu excepția singularității din origine și este perfect determinată de valoarea ei la limita regiunilor $\xi^{-1} \ll k$ (faza ordonată și neordonată) și regiunea critică $\xi^{-1} \gg k$.

Conform ipotezei de mai sus luând:

$$\xi^{-1} = k \quad (17)$$

obținem din (8) relația:

$$g^\psi(R) = \text{const. } n_0 R^{-2/\pi} \quad (18)$$

care comparată cu (16) în cazul tridimensională dă valoarea:

$$\eta = -0,364 \quad (19)$$

Pentru indicele β care descrie anomalia parametrului de ordonare $P(\vec{r})$ în jurul punctului critic

$$P(\vec{r}) \sim E^\beta \quad (20)$$

folosind parametrul de ordonare (2) avem:

$$|\psi(\vec{r})|^2 = n_0 \sim e^{2\beta} \quad (21)$$

Dezvoltând în serie relația (8) obținem:

$$g(R) = \left(\frac{\xi_0}{R}\right)^{3\beta} \quad (22)$$

Comparând relația (22) cu (18) obținem pentru indicele β valoarea

$$\beta = 0,212 \quad (23)$$

Pentru calculul indicelui γ care descrie anomalia susceptibilității generalizate în jurul punctului critic

$$\chi \sim |E|^{-\gamma} \text{ pt. } T < T_c \quad (24)$$

folosim relația de definiție a susceptibilității generalizate

$$\chi = \frac{\partial p(\vec{r})}{\partial h(\vec{r})} = (K_\beta T)^{-1} \int g(R) dR \quad (25)$$

unde $h(r)$ reprezintă variabila termodinamică conjugată cu parametrul de ordonare, de unde introducând valoarea (22) și ținând cont de relațiile (21) și (13) obținem :

$$\gamma = 1,576 \quad (26)$$

analog cu indicele ν' , γ' definit

$$\chi \sim |E|^{-\gamma'} \text{ pt. } T > T_c \quad (27)$$

nu are sens fizic real.

La acești patru indici γ , η , β , ν se adaugă indicii critici ai căldurii specifice α , α' determinați experimental [6]:

$$c_p = 0,626 [\ln 2/E - 2\text{sgn}E] \quad (28)$$

Ultima relație este echivalentă cu valorile $\alpha = \alpha' = 0$ pentru indicii definiți :

$$c_p \sim E^{\alpha'} \text{ pt } T < T_c \quad (29)$$

$$c_p \sim E^{\alpha'} \text{ pt } T > T_c \quad (30)$$

4. Concluzii. În afara indicilor α și α' nu avem un mijloc experimental de determinare a indicilor pentru tranziția λ . Vom verifica rezultatele obținute indirect și anume: J o s e p h s o n [7] stabilește o relație între densitatea suprafluidă și parametrul de ordonare :

$$\rho_s \sim |E|^{2\beta - \eta\nu} \quad (31)$$

Comparând (31) cu (11) obținem un nou indice critic :

$$\theta = \frac{2}{3} = 2\beta - \eta\nu \quad (32)$$

Ultima relație este verificată de valorile obținute pentru indicii critici calculați.

Observînd că indicii calculaţi (14), (19), (23), (26) verifică legile scaling prin calcule algebrice simple obţinem :

$$2\beta - \eta\nu = \frac{(d-2)(2-\alpha)}{d} = 0 \quad (33)$$

Ultima relaţie prin posibilitatea verificării experimentale, confirmă valabilitatea legilor scaling statice pentru tranziţia λ şi implicit corectitudinea calculelor.

Dată fiind valabilitatea legilor scaling pentru tranziţia λ prin identificarea cu unii indici critici ai altor tranziţii de fază de ordinul II putem trage concluzii asupra similarităţii lor. De exemplu tranziţiile de fază cu divergenţa logaritmică a căldurii specifice la punctul critic (în realitate o serie de materiale antiferomagnetice, unele tranziţii lichid-vapori şi tranziţiile supraconductoare) pot fi considerate similare cu tranziţia.

Întrucît prin ipoteza pusă asupra funcţiei de corelare (folosită la calculul indicilor critici) am ajuns la acelaşi rezultat ca şi cel obţinut prin ipoteza scaling, putem afirma că cele două ipoteze sînt echivalente.

(Intrat în redacţie la 8 septembrie 1973)

BIBLIOGRAFIE

1. L. P. Kadanoff, *Physics*, **2**, 263 (1965)
2. L. P. Kadanoff et al., *Rev Mod Phys*, **39**, 395 (1967)
3. M. E. Fischer, *Journ of Math Phys*, **5**, 944 (1964)
4. L. R. Clow and J. D. Reppy, *Phys Rrv Letters*, **16**, 887 (1966).
5. B. I. Halperin and P. C. Hohenberg, *Phys Rev*, **177**, 952 (1969).
6. W. M. Fairbank, *Proceedings of a Conference, critical phenomena, Washington* (1965), p. 72.
7. B. D. Josephson, *Physics Letters*, **20**, 140 (1966)

ИЗУЧЕНИЕ СТАТИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ СКАЛИНГ ДЛЯ ПЕРЕХОДА ИЗ ЖИДКОГО ГЕЛИЯ

(Резюме)

В работе проверяются статические законы скалинг для перехода λ из жидкого гелия с критическими показателями, вычисленными на основе предположения о корреляционной функции. Справедливость результатов, засвидетельствованная соотношением Джозефсона между сверхжидкой плотностью и параметром упорядочения, подтверждает эквивалентность между выдвинутым предположением и предположением скалинг.

L'ÉTUDE DES LOIS SCALING STATIQUES POUR LA TRANSITION DANS DE L'HÉLIUM LIQUIDE

(Résumé)

Dans l'étude on vérifie les lois Scaling statiques pour la transition λ dans de l'hélium liquide à indices critiques calculés sur la base d'une hypothèse sur la fonction de corrélation de la fonction d'onde condensée. De la valabilité des résultats, attestée par la relation de Josephson entre la densité surfluide et le paramètre d'ordonnement, on affirme l'équivalence entre l'hypothèse proposée et l'hypothèse scaling.

OBTINEREA ȘI STUDIUL PROPRIETĂȚILOR UNOR
PORȚELANURI SUPERALUMINOASE DIN SISTEMUL
 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$

T. SURDEANU și I. ARDELEAN

Introducere. Studiul privind obținerea porțelanului superaluminos merită să fie efectuat datorită proprietăților lui mecanice, termice și electrice care îl fac să fie util în tehnica de cercetare și industrie

Un porțelan superaluminos poate fi obținut prin sinterizarea Al_2O_3 la temperaturi înalte în prezența sau absența unei faze lichide sticloase. Totuși prezența fazei sticloase prezintă avantajul că coboară cu mult temperatura de sinterizare. Acest fapt a fost studiat în mai multe lucrări [1—9] stabilindu-se condițiile concrete optime, în funcție de compoziția chimică, pentru obținerea porțelanului superaluminos. De asemenea s-a constatat [10—16] că proprietățile porțelanului superaluminos variază în funcție de compoziția sa chimică și particularitățile procesului tehnologic utilizat.

În această lucrare noi am urmărit influența oxizilor de CaO și MgO atît asupra formării porțelanului superaluminos obținut prin sinterizare în prezența fazei lichide, cît și asupra proprietăților lui fizice, cum ar fi: contracția liniară, absorbția de apă, porozitatea aparentă, densitatea reală și variația rezistenței electrice în funcție de temperatură.

Prepararea probelor. Probele au fost preparate din substanțe tehnice a căror compoziție chimică este dată în tabelul 1. Alumina folosită în

Tabel 1

Nr crt	Materia primă	Compoziția chimică [%gr]							
		Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	PC*
1	Alumină calcinată	99,714	0,084	—	—	0,052	0,07	—	0,08
2	Caolin Aghureș I A	33,69	49,86	0,69	0,88	0,95	0,17	1,06	12,70
3	Oxid de magneziu	0,29	0,24	—	95,33	—	—	—	4,14
4	Carbonat de calciu	—	—	53,88	—	—	—	—	46,12

*PC — pierdere la calcinare pînă la 1 100°C

acest sens după calcinare avea granulația $< 10\mu$. Röntgenografic s-a stabilit că alumina constă din 96% α - Al_2O_3 și 4% ($k + \gamma$) Al_2O_3 .

În lucrare s-a urmărit influența asupra formării porțelanului superaluminos cu: $\approx 91\%$ în greutate Al_2O_3 și $\approx 2,5\%$ în greutate de SiO_2 a oxizilor $\text{MgO} + \text{CaO} \approx 6\%$ în greutate. Specificăm că materiile prime folosite conțin $\approx 0,5\%$ în greutate, diferite impurități. Raporturile de greutate ale probelor studiate, înainte de ardere, sînt prezentate în tabelul 2.

Tabel 2

Nr probei	Al_2O_3 %greut.	SiO_2 % greut	CaO % greut	MgO % greut	Impurități % greut
1	91	2,5	0,1	6,0	0,4
2	91	2,5	1,5	4,5	0,5
3	91	2,5	4,5	1,5	0,5
4	91	2,5	6,0	0,1	0,4

În vederea obținerii unor mase ceramice omogene, substanțele de plecare au fost măcinate pînă la obținerea rezidului zero pe sita cu 10 000 ochiuri/cm². Substanțele astfel obținute au fost amestecate în proporții corespunzătoare și omogenizate mecanic, folosindu-se alcool etilic.

Formarea porțelanului superaluminos a fost urmărită folosind analiza termodiferențială și termogravimetrică (vezi fig. 1), pînă la temperatura de 1 500°C cu ajutorul unui Derivatograph ORION—GYEN.

Primului minim endotermic observat pe curbele DTA la temperatura de 525—530°C, îi corespunde o scădere în greutate observabilă pe curbele TG și marcată pe derivatele variației greutății — DTG. Acest minim este datorat pierderii apei de legătură din caolin— $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, folosit pentru obținerea porțelanului. Al doilea minim endotermic de la temperaturile 810—870°C de pe curbele DTA și respectiv scăderile în greutate de pe TG caracterizează descompunerea CaCO_3 . Minimul aplatizat pe curbele DTA care apare peste 1 200°C caracterizează începutul de formare a fazei lichide în timpul sinterizării.

Pentru studiul proprietăților fizice, amestecurile obținute au fost presate sub forma unor probe cilindrice cu diametrul de ≈ 12 mm la presiunea de 5 000 kg/cm². Densitățile probelor astfel obținute au fost apropiate între ele, și anume: 1 — 2,56, 2 — 2,48, 3 — 2,52 și 4 — 2,40 în g/cm³. Aceste probe au fost sinterizate într-un cuptor tunel cu gaz, avînd atmosferă puțin oxidantă și atingînd temperatura maximă de 1 570°C

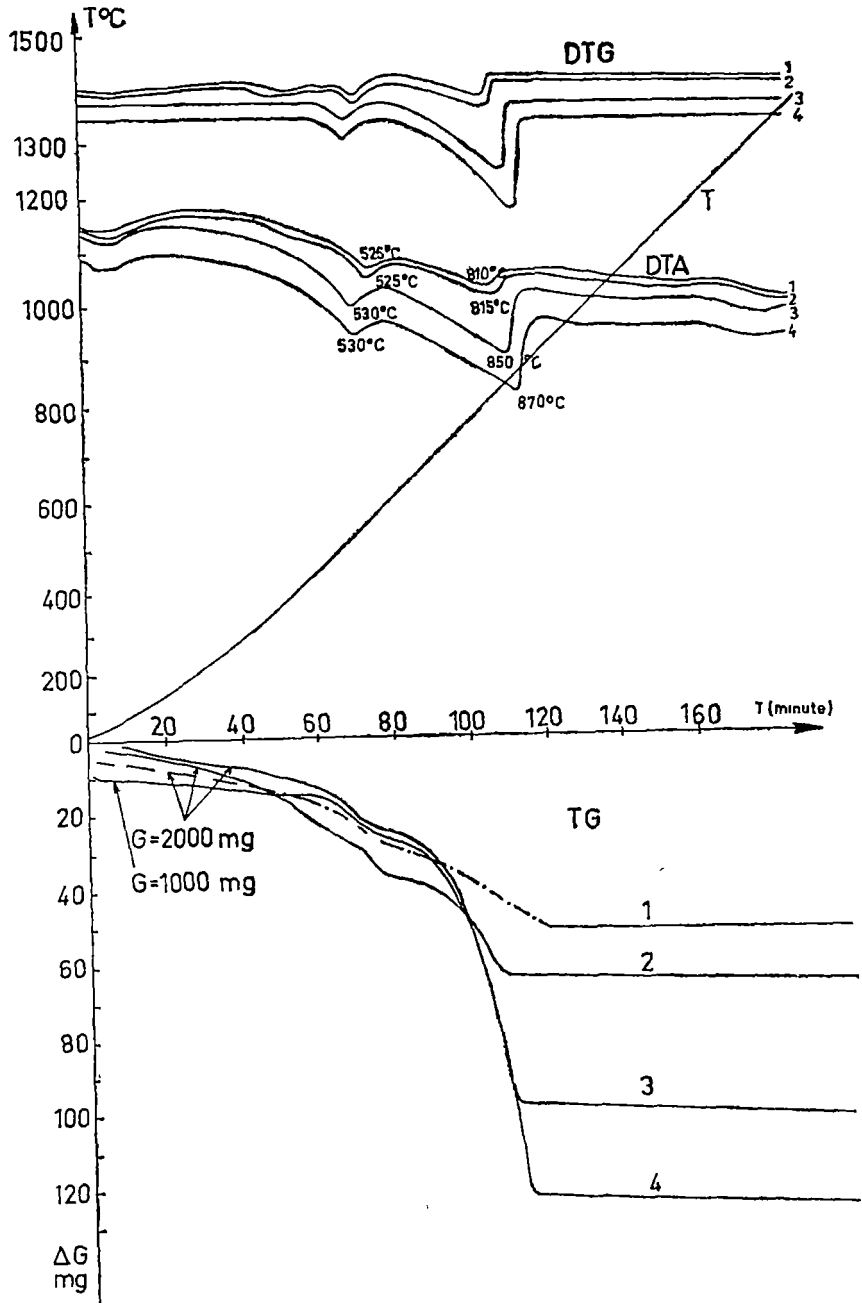


Fig 1

timp de o oră, conform diagramei de încălzire prezentată în fig. 2. Compoziția chimică a porțelanului superaluminos obținut în urma sinterizării (compoziția finală) este prezentată în tabelul 3.

Faza cristalină din porțelan a fost studiată röntgenografic cu ajutorul unui difractometru URS 50 JM. Descrierea amănunțită a aparatului și a tehnicii de lucru a fost făcută în lucrarea [17]. Pentru identificarea calitativă și cantitativă a componentelor care intră în faza cristalină s-au folosit difractograme etalon sub forma de fișe ASTM și indexul DAVEX pentru substanțe anorganice [18]. Studiul difractogramelor arată că în porțelanul superaluminos

în care cantitatea de CaO nu depășește 1,5% în greutate (probele 1 și 2) oxizii SiO₂, CaO și MgO și o parte din Al₂O₃ formează faza sticloasă. Când conținutul de CaO depășește 1,5% în greutate (respectiv probele 3 și 4), o parte din CaO și SiO₂ împreună cu Al₂O₃ formează aluminosilicați de calciu de tipul: Ca₂Al₂SiO₇ sau Ca₃Al₁₀O₁₈. Oxidul de aluminiu se găsește în faza cristalină sub forma α-Al₂O₃, în mod permanent în toate probele studiate. Apar de asemenea și modificările de tranziție γ-, k- și θ-Al₂O₃ rezultate după sinterizare.

Proprietățile porțelanului. Pentru caracterizarea maselor ceramice sinterizate în vederea stabilirii influenței oxizilor CaO și MgO s-au determinat: contracția liniară, absorbția de apă, porozitatea aparentă, densitatea reală și rezistența electrică.

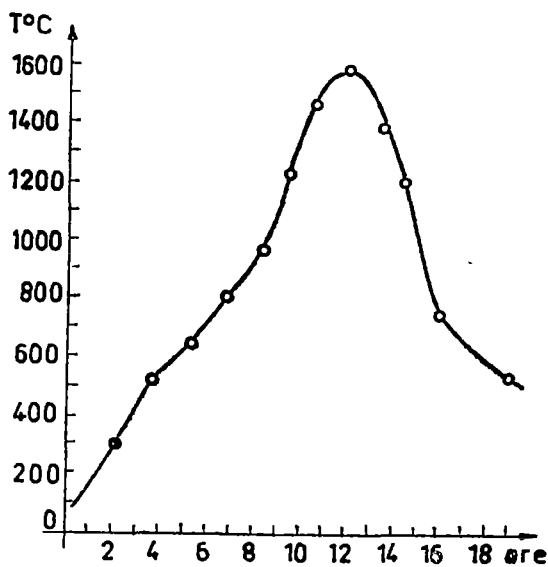


Fig. 2

Tabel 3

Nr crt.	Compoziția chimică (%gr)						
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
1	90,94	2,63	0,03	6,18	0,10	0,07	0,05
2	90,94	2,63	1,57	4,62	0,11	0,07	0,06
3	90,95	2,62	4,63	1,57	0,10	0,07	0,06
4	90,95	2,62	6,17	0,04	0,10	0,07	0,05

Tabel 4

Nr crt	Contractia (%)		Absorbția de apă [%]	Densitatea aparentă [gr/cm ³]	Porozitatea aparentă [%]	Densitatea reală [gr/cm ³]
	În direcția presării	perpendicular pe direcția presării				
1	11,90	11,46	0,01	3,54	0,04	3,59
2	12,73	11,52	0,01	3,56	0,04	3,57
3	7,40	7,15	2,29	3,08	7,10	3,67
4	12,00	10,69	0,09	3,28	0,34	3,52

Contractia liniară la ardere (vezi tabelul 4) a fost determinată pe cele două direcții principale și anume, în direcția pe care s-a realizat presarea probei și perpendicular pe această direcție. După cum rezultă din datele prezentate în tabelul 4, apar diferențe semnificative între probe. Astfel, probele 3 și 4 care conțin mai mult CaO prezintă o contracție mai mică la ardere. De remarcat că probele 3 și 4 prezintă toți ceilalți parametri măriți față de probele 1 și 2 (vezi tabelul 4). Probele 1 și 2 au de asemenea densitățile aparente foarte apropiate de cele reale. Aceasta înseamnă că la temperatura de 1570°C probele 1 și 2 au fost bine sintetizate și acest mod de a le obține este potrivit, lucru observat prin urmărirea proprietăților porțelanului superaluminos. Probele 3 și 4 care în faza cristalină conțin în afară de Al₂O₃, Ca₂Al₂SiO₇ și Ca₃Al₁₀O₁₈ sînt necorespunzătoare din acest punct de vedere.

Pentru caracterizarea porțelanului superaluminos am făcut și măsurătorile de rezistență electrică în funcție de temperatură. În acest sens probele cilindrice au fost platinat. Măsurătorile s-au făcut în aer cu ajutorul unui megaohmmetru FERISOL typ RM 210. Rezultatele obținute sînt reprezentate în fig. 3, unde am dat dependența logaritmului rezistivității electrice în funcție de inversul temperaturii. Din fig. 3 se vede că dependența $\log \rho = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ are un caracter liniar. Valorile rezistivității electrice cresc odată cu creșterea conținutului de CaO în porțelanul superaluminos. [Notațiile de pe curbe corespund numerelor probelor.] Avînd în vedere că în aceste probe conductibilitatea electrică se realizează prin „punți” de sticlă dispusă între particule de Al₂O₃ cristalin [16], rezultă că micșorarea conductibilității electrice odată cu creșterea cantității de CaO este datorată apariției aluminosilicaților de calciu sub forma cristalină, care duc la scăderea cantității de fază sticloasă.

Concluzii. S-a studiat un porțelan superaluminos din sistemul Al₂O₃—CaO—MgO în care ultimii doi componenți s-au luat în diferite proporții. S-a observat că conținutul de CaO și MgO are o influență asupra formării porțelanului superaluminos. Conținutul de CaO cu toate că duce la crește-

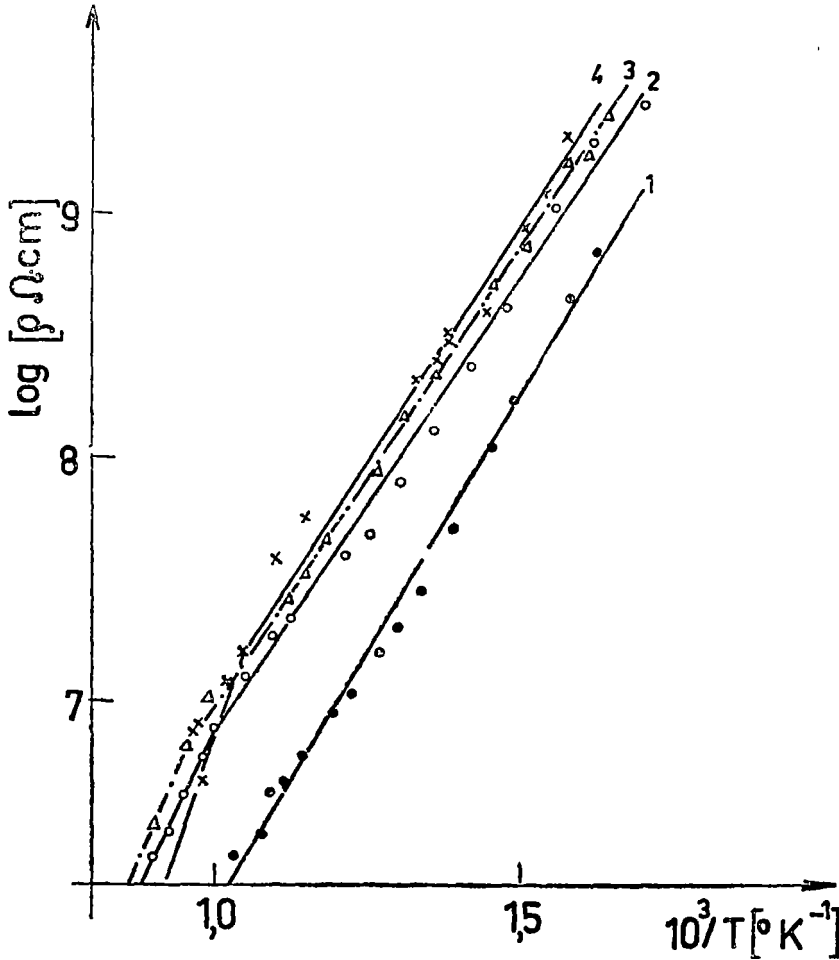


Fig 3.

rea rezistenței electrice odată cu creșterea concentrației lui, prezintă dezavantaje tehnologice de obținere a porțelanului.

Analiza proprietăților porțelanului arată că probele 1 și 2 prezintă caracteristicile corespunzătoare.

(Intrat în redacție la 15 martie 1974)

BIBLIOGRAFIE

1. Johnson, D. L., Cutler, I. B., J Am. Cer. Soc., 46, nr. 11, p. 541, 1963.
2. Johnson, D. L., Cutler, I. B., J Am. Cer. Soc., 46, nr.1, 545, 1963.
3. Jorgensen, P. S., Westbrook, J. H., J Am. Cer Soc., 47, nr.7, 332, 1964.

- 4 Kakar, K A, J Am Cer Soc, 51, nr 6, 236, 1968
- 5 Gordon, Y, L'industrie Ceramique, nr. 613, 943, 1968
- 6 Jouenne, C A, L'industrie Ceramique, nr. 613, 951, 1968
- 7 Bannister, M J, J Am Cer Soc, 51, nr. 10, 548, 1968
- 8 Gion, L., L'industrie Ceramique, nr 614, 11, 1969.
- 9 Kingery, W D, *Introduction to Ceramics*, New-York — London, John Wiley et sons Inc, 1967
- 10 Pavluşkin, M. N., *Corindon sinterizat*, ESPLA, Moscova, 1961.
- 11 Felton, R. P, Sprechsaal Keram glas em. sil., 24, 104, 1971.
- 12 Ignatova, S. T şi colab., Ogneupori, nr 8, 32, 1970
- 13 Degtiareva, V E şi colab, Ogneupori, nr. 7, 39, 1970.
- 14 Surdeanu, T, Industria Uşoară, 18, nr 11, 1971.
- 15 Surdeanu, T, Industria Uşoară, 20, nr. 6, 1973
- 16 Ardelean, I, Surdeanu, T, Studia Univ. Babeş-Bolyai, ser Phys, f 2, 45, 1971
- 17 Nemeş, S, Rozner, V, Revista de Chimie, nr 2, 104, 1962.
- 18 *Inorganic index to the powder diffraction file*, ASTM Philadelphia, 1969

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ СВЕРХАЛЮМИНИЕ-
ВЫХ ФАРФОРОВ СИСТЕМЫ $Al_2O_3-SiO_2-CaO-MgO$

(Резюме)

Авторы прослеживали получение сверхалюминиевых фарфоров системы $Al_2O_3-SiO_2-CaO-MgO$, а также влияние переменного содержания CaO и MgO на их физические свойства.

THE OBTAINING AND THE STUDY OF SOME SUPERALUMINOUS PORCELAIN
PROPERTIES OF THE $Al_2O_3-SiO_2-CaO-MgO$ SYSTEM

(Summary)

In this paper, the obtaining of some superaluminous porcelain from the $Al_2O_3-SiO_2-CaO-MgO$ system is studied as well as the influence of the variable content of CaO and MgO on mechanical and electrical properties

THE PLANE WAVE SOLUTIONS OF THE VECTORIAL (PROCA)
MESON

IUDITA BOSKOVITZ

D. L. Weaver, C. L. Hammer and R. H. Good jr. [1] exposed a way of writing the relativistic wave equations for particles of arbitrary mass and spin in a Hamiltonian formulation:

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi \quad (1)$$

For description of the particles of mass m and spin s , they introduced wave functions with $2(2s + 1)$ components and gave the method of setting up the corresponding Hamiltonian. The components of the wave function are proportional to certain types of spinors, and it allows the introducing of interactions through the contraction of the spinorial indices. Proceeding from their method the following wave equation for Proca's meson ($m \neq 0, s = 1$) can be obtained:

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} = [(2 E^2 - m^2)\beta + 2 E \vec{\alpha} \vec{p} - 2(\vec{\alpha} \vec{p})^2 \beta] E [2 E^2 - m^2]^{-1} \psi \quad (2)$$

where

$$\psi(\vec{x}, t) = (2\pi)^{-3/2} m \int d\vec{p} E^{-1} \sum_{\epsilon, k} A_{\epsilon k}(\vec{p}) \exp [\epsilon \vec{\alpha}(\vec{p}/p) \text{ arctanh } (p/E)] \cdot v_{R\epsilon k} \exp [i(\vec{p} \vec{x} - \epsilon Et)] \quad (3)$$

is the wave function,

$$\beta = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{I} \\ \mathbf{I} & 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{\alpha} = \frac{1}{s} \begin{pmatrix} \vec{s} & 0 \\ 0 & \vec{s} \end{pmatrix} \quad (4)$$

are the generalized matrices, for any spin, of the Weaver-Hammer-Good description, and \vec{s} represents the matrix of the spin angular momentum operator. In our case $s = 1$, these matrices are:

$$s_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad s_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad s_3 = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5)$$

$A_{\epsilon k}$ are arbitrary coefficients, and the possible values of ϵ and k are $\epsilon = \pm 1$ and $k = s, s-1, \dots -s$ respectively.

Starting from these equations we proposed to find the plane wave solutions of Proca's meson, and to put them in accordance with the plane wave solutions of other particles already known.

The solutions of the equation (2) are sought in the form:

$$\psi = (2\pi)^{-3/2} U(\vec{p}) \exp [i(\vec{p} \vec{x} - wt)] \quad (6)$$

where

$$U = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (7)$$

is evidently a six components spinor.

By substituting (6) in (2) the following system is found:

$$\begin{cases} \frac{2E^2 - m^2}{E} w\varphi = 2E(\vec{s} \cdot \vec{\phi}) \varphi - [2E^2 - m^2 - 2(\vec{s} \cdot \vec{\phi})^2] \chi & (8a) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{2E^2 - m^2}{m} w\chi = [2E^2 - m^2 - 2(\vec{s} \cdot \vec{\phi})^2] \varphi - 2E(\vec{s} \cdot \vec{\phi}) \chi & (8b) \end{cases}$$

The secular equation has the solutions $w = \pm E$ which was to be expected.

For each eigenvalue of the Hamiltonian, the system (8) admits three linear independent solutions. In the following table an ensemble of linear independent solutions normalized to the unit is represented. For simplicity we considered $\vec{\phi} = \hat{\phi} (0,0,\phi)$.

The solutions in Table I are not orthogonal, they are only linear independent solutions. This is not a difficulty because the solutions can be orthogonalized with the well known Schmidt method. Here the initial form was preserved as being more convenient for particularizations in cases: a) $\hat{\phi} = 0$; b) $m = 0$.

Table I

U	U_I	U_{II}	U_{III}	U_{IV}	U_V	U_{VI}
1	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$-\frac{\sqrt{2} \epsilon E \hat{\phi}}{2E^2 - m^2}$	0	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$	$-\frac{\sqrt{2} \epsilon E \hat{\phi}}{2E^2 - m^2}$	0
2	$\frac{\sqrt{2} \epsilon E \hat{\phi}}{2E^2 - m^2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	0	$\frac{\sqrt{2} \epsilon E \hat{\phi}}{2E^2 - m^2}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$	0
3	0	0	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	0	0	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$
4	$\frac{\sqrt{2} m^2}{2(2E^2 - m^2)}$	0	0	$\frac{\sqrt{2} m^2}{2(2E^2 - m^2)}$	0	0
5	0	$\frac{\sqrt{2} m^2}{2(2E^2 - m^2)}$	0	0	$\frac{\sqrt{2} m^2}{2(2E^2 - m^2)}$	0
6	0	0	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	0	0	$\frac{\sqrt{2}}{2}$
	$w = E$			$w = -E$		

a) In the rest system, the previously given solutions become:

Table II

$\alpha \backslash U/N$	U_I/N	U_{II}/N	U_{III}/N	U_{IV}/N	U_V/N	U_{VI}/N
1	1	0	0	-1	0	0
2	0	1	0	0	-1	0
3	0	0	1	0	0	-1
4	1	0	0	1	0	0
5	0	1	0	0	1	0
6	0	0	1	0	0	1
	$W = m$			$W = -m$		

where $N = \frac{\sqrt{2}}{2}$ is the normalization factor.

Following the results of Table II a complete analogy between the plane wave solutions of Proca's field in Kramers' representation and the plane wave solutions of the Dirac field in the same system can be established.

b) Let us consider the particular case of zero mass.

Substituting $m = 0$ in the results of Table I it changes to:

Table III

$\alpha \backslash U/N$	U_I/N	U_{II}/N	U_{III}/N	U_{IV}/N	U_V/N	U_{VI}/N
1	1	-i	0	-1	-i	0
2	i	1	0	i	-1	0
3	0	0	1	0	0	-1
4	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0
6	0	0	1	0	0	1
	$W = p$			$W = -p$		

where $N = \frac{\sqrt{2}}{2}$.

It is obvious that U_I with U_{II} and the U_{IV} with U_V solutions are linear dependent. Therefore we will preserve in the following only $U_I, U_{III}, U_{IV}, U_{VI}$.

Applying the Hamiltonian

$$H = \alpha_3 \not{p} + \frac{p^2 - (\alpha_3 p)^2}{p} \beta \tag{9}$$

which results from (2), to U_{III} and U_{VI}

$$HU_{\text{III}} = -pU_{\text{III}}$$

$$HU_{\text{VI}} = pU_{\text{VI}}$$

are found, whence the conclusion that for $p \neq 0$ the solutions U_{III} and U_{VI} are leading to the contradiction $+p = -p$. As the photons cannot exist at rest, the U_{III} and U_{VI} solutions must be eliminated.

The χ components of the U_{I} and U_{IV} being zero, we will confine ourselves to the φ components. Then from eq. (6) and eq. (7) one obtains

$$\psi_{\text{I,IV}}|_{m=0} = (2\pi)^{-3/2} \cdot 2^{-1/2} \begin{pmatrix} \pm 1 \\ +i \\ 0 \end{pmatrix} \exp [ip(x_3 \mp t)] \quad (11)$$

Comparing this result with those obtained by Good [5] for the photons

$$\tilde{\psi}_{\pm} = (2\pi)^{-3/2} \cdot 2^{-1/2} \begin{pmatrix} \pm i \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \exp [ip(x_3 \mp t)] \quad (12)$$

it follows that

$$\tilde{\psi}_{\pm} = e^{i\frac{\pi}{2}} \psi_{\text{I,IV}}|_{m=0} \quad (13)$$

indicating that there is only a phase difference between $\tilde{\psi}_{\pm}$ and $\psi_{\text{I,IV}}|_{m=0}$. Thus the results obtained for the particular case $m=0$ are the same with those for the photon.

In agreement with [3]

$$(s_i)_{jk} = -i\epsilon_{ijk} \quad (14)$$

so that the spinors φ' and χ' take the form

$$\vec{\varphi}' = \vec{E} + i\vec{B} \quad (15)$$

$$\chi' = i\frac{\partial|\partial t}{E}(\vec{C} - i\vec{D}). \quad (16)$$

Here, the real components \vec{E} , \vec{B} form a hexavector which changes in a similar way with electrical and magnetical fields. \vec{C} and \vec{D} also form such a hexavector. Starting from this point, we can discuss intuitively the polarization of a wave attached to a vectorial meson. Thus considering relations (6), (7), (15), (16) and ψ_{I} there results

$$\begin{aligned}
E_1 &= (2\pi)^{-3/2} \cdot 2^{-1/2} \cos \theta_+ & B_1 &= (2\pi)^{-3/2} \cdot 2^{-1/2} \sin \theta_+ \\
E_2 &= - (2\pi)^{-3/2} \frac{\sqrt{2} E p}{2E^2 - m^2} \sin \theta_+, & B_2 &= (2\pi)^{-3/2} \frac{\sqrt{2} E p}{2E^2 - m^2} \cos \theta_+ \\
E_3 &= 0 & B_3 &= 0 \\
C_1 &= (2\pi)^{-3/2} \frac{m^2}{\sqrt{2}(2E^2 - m^2)} \cos \theta_+ & D_1 &= - (2\pi)^{-3/2} \frac{m^2}{\sqrt{2}(2E^2 - m^2)} \sin \theta_+ \\
C_2 &= 0 & D_2 &= 0 \\
C_3 &= 0 & D_3 &= 0
\end{aligned}$$

where $\theta_+ = \vec{p}x_3 - Et$.

Therefore in the case of solution ψ_I , the corresponding wave propagates in the positive \vec{p} direction. The component φ' is right-hand elliptically polarized in respect with the propagation direction, whereas the component χ' is linear polarized along axis 1. If $m = 0$, φ' becomes circularly polarized, and χ' vanished.

In the case of solution ψ_{II} , compared to that of solution ψ_I , only the polarization direction of χ' changes, which is now along axis 2.

For ψ_{III} and ψ_{VI} a linear polarization along axis 3 corresponds, specifying that ψ_{VI} represents a wave which propagates in the negative \vec{p} direction. We remind that these solutions were eliminated in case $m = 0$.

The waves described by ψ_{IV} and ψ_V are propagating in the negative \vec{p} direction. From the point of view of polarization they can be different from ψ_I and ψ_{II} only through their φ' component which is left-hand elliptically polarized in respect with the propagation direction.

Proving that the plane wave solutions of the vectorial meson represent a generalization of Dirac's electron-positron theory for a superior value of the spin ($s = 1$) and that their particularization for $m = 0$ leads to the characteristic photon results, the idea of the possibility of building such solutions for the general case of arbitrary mass and spin, is credited. Finally, by making evident the polarization properties of Proca field, the mathematical and interpretative analogy with the case of electromagnetic field can be seen.

(Received May 29, 1973)

REFERENCES

- 1 Weaver, D. L., Hammer, C. L., Good, R. H., Phys. Rev., **135** B, 241 (1964)
- 2 Weinberg, S., Phys. Rev., **133** B, 1318 (1964)
3. Sankaranarayanan, A., Good, R. H. Jr, Nuovo cimento, **36**, 1303 (1965).
- 4 Messiah, A., *Quantum Mechanics*, Vol II, 531, Amsterdam (1965).
- 5 Good, R. H. Jr, Phys. Rev., **105**, 1914 (1957)

SOLUȚIILE DE UNDĂ PLANĂ ALE MEZONULUI PROCA

(R e z u m a t)

Folosind o metodă analogă metodei lui Dirac, în lucrare se calculează soluțiile de undă plană ale mezonului vectorial, iar apoi se pun în acord rezultatele obținute cu cele existente anterior pentru electroni și fotoni. În final se fac aprecieri intuitive asupra polarizării undei plane corespunzătoare mezonului Proca.

ПЛОСКОВОЛНОВЫЕ РЕШЕНИЯ МЕЗОНА ПРОКА

(Резюме)

Применяя метод, аналогичный методу Дирака, автор вычислил плосковолновые решения векторного мезона, а затем согласовал полученные результаты с ранее существовавшими результатами для электронов и фотонов. В конце высказываются интуитивные оценки о поляризации плоской волны, соответствующей мезону Прока.

IONI Cr^{3+} ÎN ZEOLIȚI SINTETICI DE TIP Y ȘI X DESHIDRATAȚI STUDIAȚI PRIN RPE

E. TRIF și AL. NICULA

II. Introducere. Spectrul ionilor Cr^{3+} în concentrații de 1%, 3%, 5% în zeoliți hidratați de tip Y și X prezintă o linie asimetrică la temperatura camerei, iar la temperatura azotului lichid spectrul probelor hidratate, proaspăt preparate, prezintă o linie cu un g_{\parallel} și un g_{\perp} caracteristică substanțelor policristaline cu simetrie locală axială în jurul ionului paramagnetic. Spectrul menționat provine de la ionii Cr^{3+} hidratați, adică de la complexul $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ care se mișcă cuasiliber în apa intracristalină a zeoliților [1]

Pentru a urmări modificările în timp ale probelor hidratate am reluat măsurătorile după 12 luni. La temperatura camerei linia RPE este simetrică, dar la temperatura azotului lichid spectrul prezintă o structură complicată (fig. 1) având o linie intensă în jurul valorii $g_8 \approx 2$ și având mai multe picuri a căror poziție în termeni de factor

g „efectivi” ($g_{ef} = \frac{h\nu}{\beta H}$)

sînt: $g_1 = 5,94 \pm 0,05$;
 $g_2 = 5,46 \pm 0,05$; $g_3 = 4,52 \pm 0,05$;
 $g_4 = 3,25 \pm 0,05$;
 $g_5 = 2,25 \pm 0,05$;
 $g_6 = 2,30 \pm 0,05$;
 $g_7 = 2,05 \pm 0,02$;
 $g_8 = 1,97 \pm 0,02$;
 $g_9 = 1,76 \pm 0,02$;
 $g_{10} = 1,49 \pm 0,05$.

Într-o lucrare anterioară [2] am arătat că acest spectru este asociat ionilor Cr^{3+} în patru poziții neechivalente, dintre care 3 sînt poziții de cîmp cristalin rombic puternic S(2), S(6) și S(5), caracterizate prin parametrul de cîmp cristalin $\lambda = 0,32$; $0,245$ respectiv $0,1$, iar a patra este asociată hexaacvocompleșilor ionilor Cr^{3+} . Interpretarea spectrelor a fost efectuată prin dezvoltarea unei teorii a rezonanței ionului Cr^{3+} în cîmpuri cristaline tari [2]. Factorii g_{ef} au fost calculați în funcție de pa-

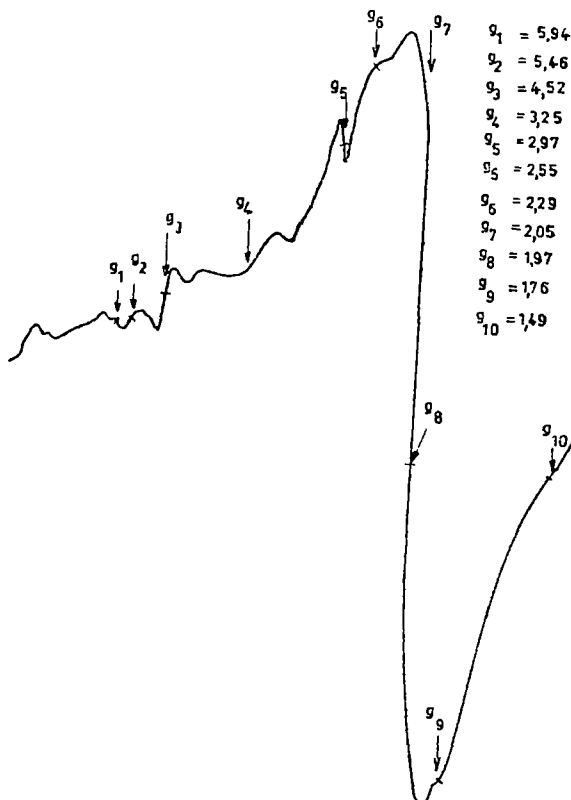


Fig. 1. Spectrul RPE al ionilor Cr^{3+} în zeoliți îmbătrîniți

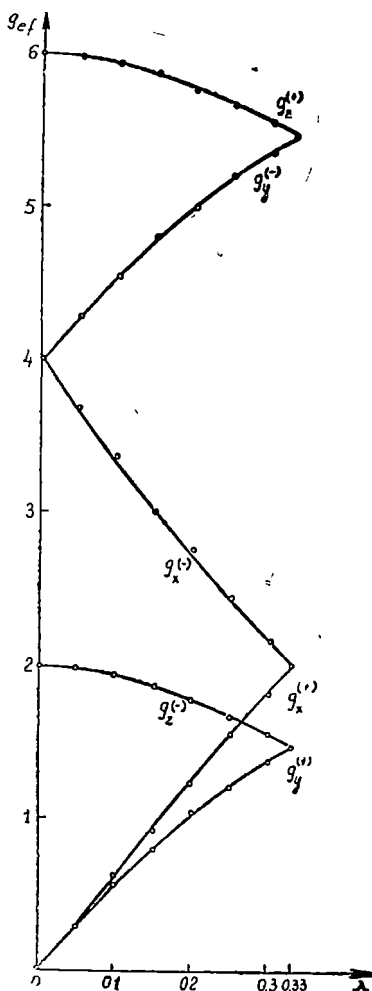


Fig 2. Dependența factorilor g_{ef} de parametrul $\lambda = E/D$.

mică nu se poate realiza depozitarea complexilor $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ [3]. Liniile din câmpuri joase ale spectrelor zeoliților hidratați provin de la ionii Cr^{3+} izolați, parțial legați de apă și parțial legați de oxigenii rețelei. În aceste poziții, unde au pătruns prin difuzie, ionii Cr^{3+} sînt nestabili și ușor oxidați la Cr^{6+} inactivi paramagnetic. Această oxidare are loc chiar prin deshidratarea probelor la 50°C . Lărgirea liniei prin deshidratare la temperaturi mai mari decît 50°C se poate explica în două feluri: a) eliminarea unei părți a moleculelor de apă conduce la micșorarea acțiunii de ecranare a apei, prin scoaterea acelor molecule care nu sînt

parametrul $\lambda = E/D \leq 1/3$, iar graficul variației factorilor g_{ef} în funcție de parametrul λ (fig. 2) ne-a permis să identificăm pozițiile izolate ale ionului Cr^{3+} în rețeaua de aluminosilicat a zeoliților. Am considerat că tranzițiile provenite de la ionii fixați nu se observă la temperatura camerei datorită faptului că timpul de relaxare spin-rețea este foarte scurt pentru ionii legați de rețea.

II. Rezultate experimentale și discuții. Probele studiate au fost obținute prin tratament termic în vid. Spectrul probelor deshidratate se modifică comparativ cu cel al probelor hidratate, după cum se vede în fig. 3a, b, c, d.

Spectrul probelor deshidratate la 50°C (fig 3a) prezintă o singură linie de rezonanță la $g = 2$; linia este simetrică cu lărgimea $H = 450$ gauss la temperatura camerei și rămîne simetrică chiar la temperatura azotului lichid, avînd lărgimea $\Delta H = 540$ gauss. Structura din câmpuri joase dispăre pentru toate probele tratate la 50°C , 100°C , 200°C , 300°C , 400°C , dar linia se lărgesc și intensitatea ei scade; pentru probele tratate la 400°C semnalul practic dispăre. Pentru probele deshidratate la temperaturi în jur de 250°C (fig. 3b), peste linia largă se suprapune un semnal îngust cu $g = 1,97$ și $\Delta H = 6$ gauss. Prin tratare la 500°C structura din câmpuri joase a spectrului reapare (fig 3d) iar linia $g = 2$ este intensă.

Modificările spectrelor prin tratamentul termic al probelor sînt legate de proprietățile deosebite ale ionilor Cr^{3+} . Se știe că prin nici o metodă fizică sau chimică

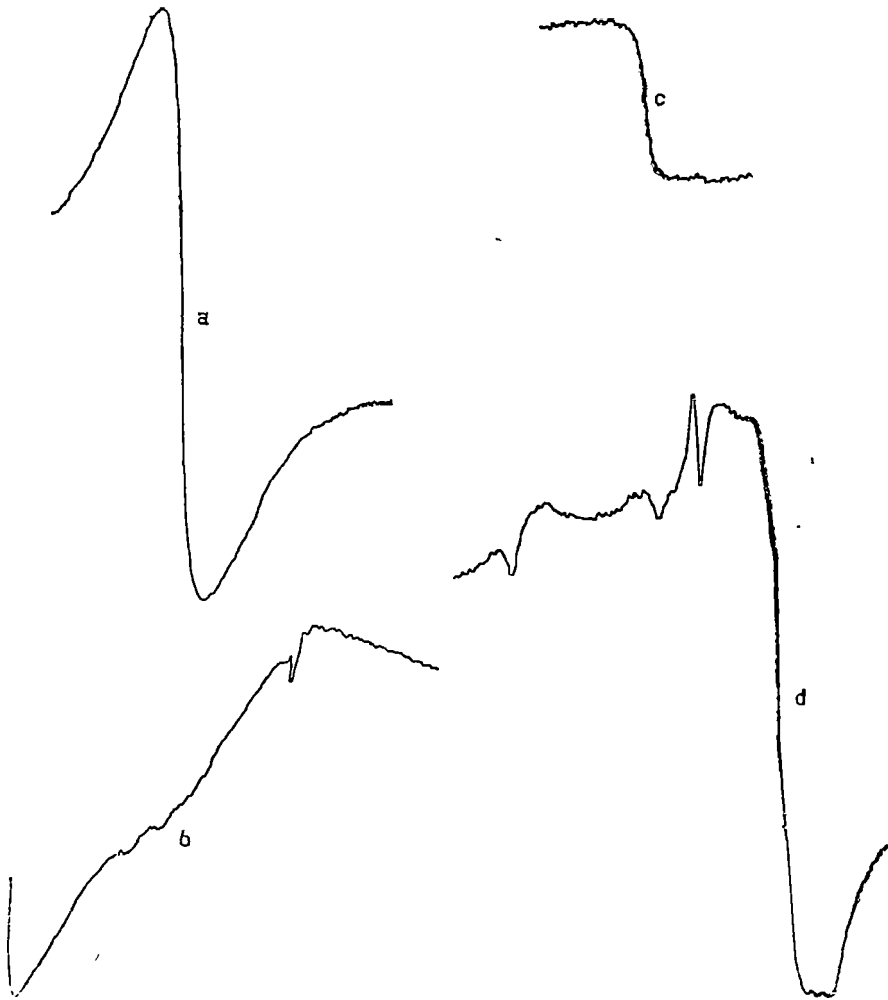


Fig. 3. Spectrul ionilor Cr^{3+} în zeoliți deshidratați: a) la 50°C ; b) la 250°C ; c) la 300°C , d) la 500°C

legate de ioni, astfel încât fenomenul de îngustare dinamică dispare și se produce cuplarea prin schimb indirect a spinilor [4] și [5], linia de la $g=2$ fiind asociată de obicei cu microparticule de Cr^{3+} ; b) linia largă este asociată cu microparticule de Cr_2O_3 [5], care în zeoliți ar putea lua naștere ca ultim produs al hidrolizei complexului $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Dacă ar fi valabilă numai prima ipoteză, ar trebui să existe o temperatură de tratament termic la care anizotropia factorului g ar fi mai evidentă, de

exemplu pentru ionii Cu^{2+} în zeoliți această temperatură este de 400°C [6]. De asemenea, ar trebui ca prin încălzirea probelor hidratate la temperaturi mai mari decât 100°C să reparați structura caracteristică policristalelor, fenomen pus în evidență în cazul ionilor Cu^{2+} [7] și Gd^{3+} [8]. În interpretările noastre am considerat în special a doua ipoteză, deoarece presupunem că pentru ionii Cr^{3+} în zeoliți ca și în silicagel [3] are loc fenomenul de hidroliză în prima etapă formându-se complexul $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3$ mobil. Acești complecși hidroxilici tind să se condenseze și să formeze polimeri. Lărgimea liniilor RPE a probelor tratate la 50°C ($\Delta H = 450$ gauss) și simetria lor chiar la temperatura azotului lichid sînt caracteristice polimerilor cu ioni Cr^{3+} . Hidroliza complexului este favorizată de tratamentul termic, gradul de descompunere al complexului $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ fiind influențat de temperatura la care se efectuează deshidratarea și timpul cît durează tratamentul termic. Prin evacuarea apei se obține ca produs final precipitatul de oxid Cr_2O_3 , verzui, în stare amorfă, depus pe pereții cavităților zeolitice. Micșorarea intensității liniei de la $g=2$ (fig. 3c) prin tratament termic și tendința de dispariție a liniei prin deshidratare la temperaturi înalte poate avea loc numai prin apariția speciilor Cr^{6+} , deoarece prin deshidratare la temperaturi mai mari decât 100°C se produce deja fixarea cationilor pe pereți, formarea aglomeratelor de oxizi, prin urmare linia se lărgeste. Aceasta nu justifică însă micșorarea pronunțată a intensității semnalului, fenomen care se poate produce numai prin apariția speciilor Cr^{6+} și Cr^{5+} . Semnalul de la ionii Cr^{5+} este caracterizat prin linia îngustă cu lărgimea de 6 gauss care apare prin deshidratare la temperaturi mai mari decât 200°C . Prin deshidratarea probelor la 500°C linia îngustă de la $g=1,97$ cu $\Delta H=6$ gauss dispăre. Reaparitia structurii din cîmpuri joase și intensitatea mare a semnalului de la $g=2$ pledează pentru reaparitia speciilor Cr^{3+} . De altfel se știe [3] că prin încălzire la o temperatură mai mare decât 400°C ionii Cr^{6+} și Cr^{5+} se reduc. Chiar dacă s-ar forma ioni Cr^{2+} aceștia se oxidează ușor și trec în Cr^{3+} . Fenomenele de oxidare și reducere sînt favorizate de prezența fragmentelor reziduale de apă OH^- și H^+ care nu sînt eliminate nici la 500°C . Prin tratare la 500°C spectrul nu prezintă liniile asociate poziției $S(2)$ cu $\lambda = 0,32$, ceea ce demonstrează că simetria locală a ionilor s-a modificat. Aceștia au intrat în planul inelelor 6MR din structura scheletului, avînd în acest caz o simetrie axială cu parametrul de cîmp cristalin $\lambda = 0$ caracterizat prin rezonanțe la $g=2$ și $g=4$.

Concluzii. Modificările de valență menționate sînt importante în aprecierea proprietăților catalitice a zeoliților care conțin ioni de crom, unele procese fiind favorizate de prezența speciilor Cr^{5+} , altele de prezența speciilor Cr^{6+} sau Cr^{3+} [3], [5]. Prin urmare proprietățile catalitice ale zeoliților sintetici impurificați cu ioni de crom sînt determinate în mare măsură de condițiile de deshidratare.

BIBLIOGRAFIE

- 1 Trif, E, Nicula, Al, Bodi, Al, Proceedings of the XVI-th Congress AMPERE, București, 408, 1970.
2. Nicula, Al, Trif, E, Militaru, V, Intern Summer School on Solid State and Nuclear Physics, Lectures, Predeal, septembrie, 1973.
- 3 Cornet, D, Burnwell, R., J Am. Chem. Soc, 9a, 10, 2489 (1968)
4. Iruchadze, M. B., Cicischwili, G V., Kinetika i Kataliz, 11, 1080 (1970).
5. Antufyev, V. V., Votinov, N., Savin, S., Kinetika i Kataliz, 3, 353 (1962).
6. Nicula, A, Stamires, D., Turkevich, J., J. Chem. Phys., 42, 3634 (1965).
7. Trif, E, Cociu, L., Nicula, Al., Rev. Roum. Phys, 18, 451 (1973).
- 8 Nicula, Al, Trif, E, Proceedings of the XVII-th Congress AMPERE Turku, 543, 1972.

ИОНЫ Cr³⁺ В ДЕГИДРАТИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ
ТИПА X И Y, ИЗУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭПР
(Резюме)

Авторы приводят результаты изучения иона Cr³⁺ в синтетических цеолитах типа X и Y методом ЭПР. Данное исследование позволило выявить изменение валентностей иона хрома путем термической обработки при различных температурах.

THE EPR STUDY OF Cr³⁺ IONS IN SYNTHETIC X AND Y DEHYDRATED ZEOLITES
(Summary)

In this paper we presented the EPR study of Cr³⁺ ions in dehydrated zeolites. This study permitted us to prove the valence modifications of the chromium ions in dehydrated samples at different temperatures of thermic treatment

CALCULUL VISCOZITĂȚII ȘI CONDUCTIVITĂȚII TERMICE ÎN METALE LICHIDE

SPERANȚA COLDEA

I. Introducere. Presupunerea de bază a teoriei transportului în metale lichide (topite) este următoarea: un metal simplu (uni-component) în stare lichidă poate fi considerat ca un fluid din sfere rigide (atomii metalului) și fenomenele de transport ce au loc în acest fluid pot fi descrise cu ajutorul teoriei lui E n s k o g pentru fluide dense [1] — [3]. La metoda lui Enskog se adaugă însă și anumite considerații rezultate din aplicarea metodei dinamicilor moleculare la calculul coeficienților de transport [4a] — [4d].

Recent a fost utilizată o astfel de teorie la calculul efectiv al coeficientului de autodifuzie pentru diferite metale topite, obținându-se o foarte bună concordanță a datelor calculate teoretic cu datele experimentale, precum și cu alte teorii referitoare la coeficienții de transport ai metalelor lichide [3].

Fără a prezenta pe larg metoda utilizată în această lucrare, trebuie însă specificat că aceasta reprezintă o generalizare a metodei folosite anterior de către J. H. D y m o n d și B. J. A l d e r tot în cazul metalelor topite [5]. Pe parcursul paragrafelor 2 și 3 ale acestei lucrări, în care se calculează pe baza acestei metode expresiile coeficienților de viscozitate și conductivitate termică a unui metal lichid, vor fi date unele elemente ale teoriei utilizate, necesare efectuării calculelor.

2. Calculul coeficientului de viscozitate laminară. Principalele presupuneri ce stau la baza teoriei utilizate în această lucrare sînt următoarele:

a) Fluidul de sfere rigide corespunzător metalului lichid are aceeași temperatură T și aceeași densitate numerică n (sau ρ) ca și metalul real considerat.

b) Masa atomilor metalului este egală cu masa sferelor rigide, avînd și același diametru σ , care însă în acest caz depinde de temperatură.

Aproximația lui Enskog pentru coeficientul de autodifuzie este de forma următoare [2]:

$$D_E = D_g/\chi \quad (1.1)$$

unde $D_g = \frac{3}{8n\sigma^2} \left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{1/2}$ este autodifuzia în cazul fluidului moderat dens (prima aproximație în teoria lui Enskog), iar termenul de corecție Enskog $\chi = g(\sigma)$, ceea ce reprezintă funcția de corelare pară în punctul de contact a două sfere rigide din fluid ($r = \sigma$). Pe baza acestei aproximații și introducîndu-se un factor de corecție suplimentar ce rezultă din calculele de dinamici moleculare [4a] — [4c], coeficientul de autodifuzie a fost obținut de forma următoare [3]:

$$D_T = \sigma_T \left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2} \cdot C_{AW}(\eta_T) \frac{(1 - \eta_T)^2}{8\eta_T(2 - \eta_T)} \quad (1.2)$$

unde σ_T este diametrul sferelor rigide, dependent de temperatura metalului lichid și care poate fi exprimat în funcție de mărimi cunoscute, caracteristice fluidului [3]:

$$\sigma_T = \left(\frac{2,832 M}{\pi \cdot \rho_m N_A} \right)^{1/3} \left(\frac{1 - 0,112 (T/T_m)^{1/2}}{0,888} \right) \quad (1.3)$$

cu $\rho_m = n_m \cdot m$, T_m fiind temperatura de topire a metalului, iar n_m densitatea numerică corespunzătoare M este greutatea atomică, iar N_A este numărul lui Avogadro.

$$\eta_T = \frac{n\pi\sigma_T^3}{6} \quad (1.4)$$

este așa-numita fracție a celei mai strînse împachetări, la temperatura T a metalului lichid. R este constanta universală a gazelor, iar factorul de corecție $C_{Av}(\eta_T)$ poate fi determinat din fig. 4 a lucrării [4d], unde se dă raportul auto-difuziei reale la autodifuzia lui Enskog, D/D_E , în funcție de η_T , cînd acesta este cunoscut (vezi fig. 1) a acestei lucrări.

În mod similar se poate utiliza aproximația lui Enskog pentru viscozitatea laminară [2].

$$\mu_E = \quad (1.5)$$

$$= \mu_g b \rho \left(\frac{1}{b\rho x} + \frac{4}{5} + 0,7614 b\rho\chi \right)$$

unde viscozitatea la densități mici a metalului este:

$$\mu_g = \frac{0,317}{\sigma^2} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2} \quad (1.6)$$

iar

$$\chi = g(\sigma) = \frac{Z - 1}{4\eta} \quad (1.7)$$

cu $\eta = \frac{\pi n \sigma^3}{6}$, Z fiind factorul de compresibilitate. Se utilizează la calculul viscozității laminare aceeași aproximație pentru Z , ca și la calculul autodifuziei, determinată din ecuația de stare Carnahan-Starling [6] [7]:

$$Z_{CS} = \frac{(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{(1 - \eta)^3} \quad (1.8)$$

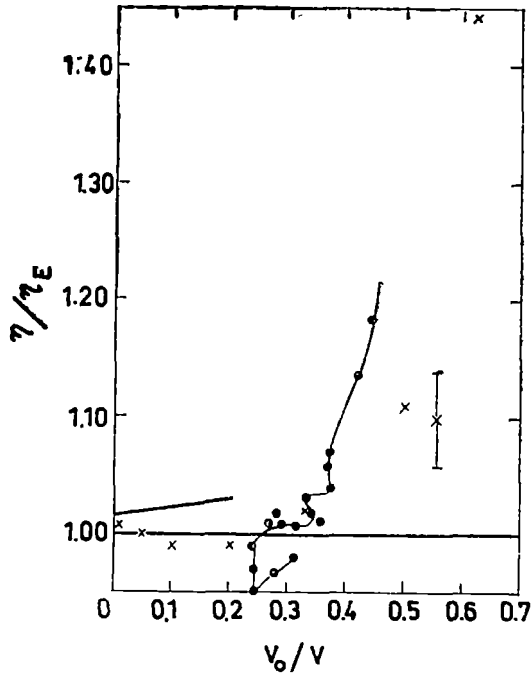


Fig 1 Raportul viscozității reale la viscozitatea calculată pe baza teoriei Enskog, ca o funcție de densitate v_0/v (v_0 este volumul celei mai strînse împachetări a sferelor rigide). Cercurile indică datele pentru viscozitatea η/η_E a Ar și Kr, iar cruciulițele — rezultatele obținute cu un calcul de dinamici moleculare (pentru $N = 108$ particole). Linia dreaptă din partea stîngă a figurii dă valorile la densitate joasă

Înlocuind relațiile (1.6)–(1.7) în expresia (1.5) pentru μ_E , se obține următoarea expresie pentru acesta:

$$\begin{aligned} \mu_E = 0,2113 \frac{\sigma}{Z_{CS} - 1} n (m\pi kT)^{1/2} + 0,2536 \frac{b\rho}{\sigma^2} \left(\frac{mkT}{\pi}\right)^{1/2} + \\ + 0,347 \frac{b^2\rho^2}{\sigma^6} \left(\frac{mkT}{\pi}\right)^{1/2} \frac{Z_{CS} - 1}{\pi n} \end{aligned} \quad (1.9)$$

unde

$$b = 2\pi n \sigma^3 / 3\rho \quad (1.10)$$

ρ este densitatea de masă a fluidului; σ este diametrul sferelor rigide, k este constanta lui Boltzmann iar T este temperatura absolută.

Se poate scrie coeficientul μ_E sub forma următoare:

$$\mu_E = 0,2113 (m\pi kT)^{1/2} n \cdot \sigma \frac{1}{Z_{CS} - 1} + \frac{4}{5} + 0,7614(Z_{CS} - 1) \quad (1.11)$$

unde a fost întrebuințată valoarea Carnahan-Starling pentru coeficientul de compresibilitate [3], [7].

În continuare, pentru a calcula coeficientul de viscozitate laminară se folosește și corecția pentru viscozitate ce a rezultat din calculul de dinamici moleculare efectuat pentru acest coeficient pe baza formulei de autocorelare [4d].

$$\frac{\mu}{\mu_E} = C_{AW}(\eta_T) \quad (1.12)$$

unde μ este valoarea reală a viscozității, μ_E e expresia obținută pentru viscozitate pe baza teoriei lui Enskog. Termenul de corecție $C_{AW}(\eta_T)$ este funcție de fracția celei mai strânse împachetări η , pentru $\sigma = \sigma_T$, diametrul sferei rigide fiind considerat dependent de temperatură [3]. Acest termen $C_{AW}(\eta_T)$ poate fi determinat din fig 12 a lucrării lui B. J. Alder și T. E. Wainwright, unde a fost efectuat calculul viscozității prin metoda dinamicilor moleculare [4d] (vezi fig 1 a acestei lucrări).

Dacă se înlocuiește factorul Z_{CS} prin valoarea sa dată de relația (1.8), se va obține următoarea expresie pentru $\mu = \mu(T)$:

$$\begin{aligned} \mu(T) = C_{AW}(\eta_T) \left(\frac{R\pi T}{M}\right)^{1/2} \rho \cdot \sigma_T (0,1056 \frac{(1 - \eta)^9}{\eta_T(2 - \eta_T)} + 0,169 + \\ + 0,3218 \left(\frac{\eta_T(2 - \eta_T)}{(1 - \eta_T)^9}\right) \end{aligned} \quad (1.13)$$

unde σ_T este dat de relația (1.3) în funcție de mărimi fizice cunoscute, iar η_T este dat de relația (1.4), tot în funcție de σ_T . Relația (1.13) este o expresie relativ simplă pentru viscozitatea laminară a unui metal lichid, conținând numai date cunoscute sau care pot fi determinate prin calcule

simple. Această expresie poate fi utilizată pentru a calcula valorile numerice ale viscozităţii μ pentru diferite metale lichide, în diferite condiţii de temperatură şi densitate.

3. Calculul coeficientului de conductivitate termică. În mod similar cu calculul viscozităţii se poate efectua, pe baza aceleiaşi teorii, şi calculul conductivităţii termice, dacă considerăm ca relaţie de bază valoarea Enskog a acestui coeficient de transport în fluide dense [2]:

$$\lambda_E = \lambda_g b \cdot \rho \left(\frac{1}{b\rho g(\sigma)} + \frac{6}{5} + 0,757 b\rho g(\sigma) \right) \quad (2.1)$$

unde

$$\lambda_g = \frac{5}{2} \mu_g c_v = 0,793^2 v/2 \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

iar b este dat de relaţia (1.10). λ_E se mai poate scrie sub forma următoare:

$$\lambda_E = c_v (m\pi kT)^{1/2} n \cdot \sigma \left(\frac{1,18935}{Z_{CS} - 1} + 0,6343 + 0,4 (Z_{CS} - 1) \right) \quad (2.3)$$

unde am ținut cont şi de relaţia (1.7).

Utilizând şi corecţia dată de B. J. Alder şi T. E. Wainwright pentru conductivitate termică [4d]:

$$\lambda/\lambda_E = C'_{AW}(\eta_T) \quad (2.4)$$

putem calcula acest coeficient de transport ca funcţie de temperatură T a metalului lichid considerat:

$$\lambda(T) = C'_{AW}(\eta_T) \cdot \lambda_E = \quad (2.5a)$$

$$= n\sigma c_v C'_{AW}(\eta_T) (m\pi kT)^{1/2} \left(0,265 \frac{(1 - \eta_T)^3}{\eta_T(2 - \eta_T)} + 0,635 + \right. \\ \left. + 0,8 \frac{\eta_T(2 - \eta_T)}{(1 - \eta_T)^3} \right) = \quad (2.5b)$$

$$= c_v \sigma C'_{AW}(\eta_T) (\pi RT/M)^{1/2} \rho \left(0,265 \frac{(1 - \eta_T)^3}{\eta_T(2 - \eta_T)} + 0,635 + \right. \\ \left. + 0,8 \frac{\eta_T(2 - \eta_T)}{(1 - \eta_T)^3} \right) \quad (2.5c)$$

unde $C'_{AW}(\eta_T)$ se determină, ca şi în cazul viscozităţii, dintr-un grafic, în funcţie de η_T (vezi fig. nr. 13 a lucrării [4d] sau fig.2 a acestei lucrări).

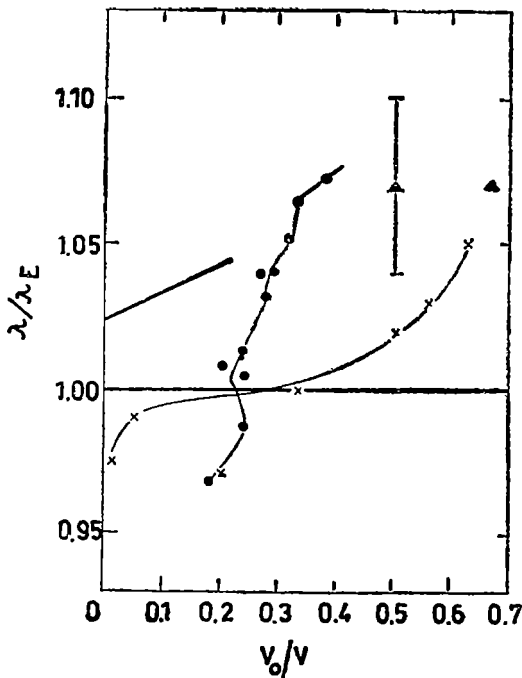


Fig. 2. Raportul conductivității termice reale la același coeficient calculat din teoria lui Enskog, ca funcție de v_0/v . Punctele și crucele indică același lucru ca în fig 1, iar rezultatele calculului de dinamici moleculare, pentru $N = 500$ particule, sînt notate prin mici triunghiuri

unele date experimentale referitoare la acești coeficienți de transport, precum și pentru metale cărora nu li se cunosc astfel de date.

(Intrat în redacție la 4 ianuarie 1974)

BIBLIOGRAFIE

1. Enskog, D, Kungl Svensk Akad Handl., **63**, 4 (1922)
2. Chapman, S, Cowling, T G., *The Mathematical Theory of Nonuniform Gases*, Cambridge (1953)
3. Protopapas, P, Andersen, H C, Parlee, N A D, J Chem Phys, **59**, 15 (1973).
4. Alder, B J, Wainwright, T E, a) Phys. Rev Letters, **18**, 988 (1967), b) J Phys. Soc Japan, Suppl., **26**, 267 (1968), c) Phys. Rev., **A1**, 18 (1970), d) Alder, B J, Gass, D M, Wainwright, T E, J Chem Phys, **53**, 3813 (1970)
5. Dymond, J H, Alder, B J, J Chem Phys, **48**, 343 (1968), **52**, 923 (1970)
6. Verlet, L, Weiss, J, Phys Rev, **A5**, 939 (1972)
7. Carnahan, N F, Starling, K E, J Chem Phys, **51**, 635 (1969)

ВЫЧИСЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ И УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ В
ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ

(Резюме)

Для вычисления вязкости и удельной теплопроводности жидких металлов используется недавняя теория по данному вопросу. Автор применяет теорию Энскага для плотных жидкостей жестких сфер и поправку, полученную для соответствующих коэффициентов транспорта из вычисления молекулярных динамик, а также определенные соображения о температурной зависимости диаметра жестких сфер (атомы металла). Получаются зависящие от температуры выражения для соответствующих коэффициентов жидкого металла — выражения, являющиеся аналогичными выражениям, полученным для автодиффузии. Результаты могут быть использованы для эффективного (численного) вычисления вязкости и удельной теплопроводности различных жидких металлов.

SHEAR VISCOSITY AND THERMAL CONDUCTIVITY COMPUTING IN LIQUID
METALS

(Summary)

For calculating the shear viscosity and the thermal conductivity of the liquid metals, a recent theory on this problem is used. The Enskog theory for the dense rigid sphere fluids and the correction obtained for the corresponding coefficients from the method of molecular dynamics calculation is applied. The considerations with respect to the temperature dependence for the diameter of the rigid sphere (the atoms of the metal) are used too. Dependent temperature expressions are obtained for the considered coefficients of a liquid metal, which are analogous to those of the selfdiffusion. The results can be used for an effective calculation of the viscosity and thermal conductivity in a liquid metal.

THE ANOMALY OF THE HALL EFFECT IN Ni-Ge 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-germanium alloys with 2%, 4%, 6%, 8% and 12% concentrations Ge in Ni. The measurements were 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 $T^{3/2}$ law). This study allowed to separate the temperature range in which the mechanism of conduction electrons scattering on spin-wave prevails on 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 participate 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 with the different scattering mechanisms of conduction electrons as.

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

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

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 ferro-magnetic materials.

The samples preparation and experimental technique. The Ni-Ge 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 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 lingo and polished to a paralelipipedical form of a thickness of 0,4–0,6 mm. The magnetization measurements were performed on spherical samples.

The Hall voltage was measured by compensation method in magnetic field of 15,000 Oe. The electrical resistivity was measured by the four sounds method [13] and the magnetization intensity by Weiss and Forres 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—Ge alloys, of 2%, 4%, 6%, 8% and 12% at Ge concentrations. The problems of the transport phenomena in such metallic systems have not been clarified yet. We have studied the transport phenomena as the Hall effect and electrical conductivity, as well as magnetic behaviour at the 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 parameters of transport phenomena to magnetic parameter of ferromagnetic alloys.

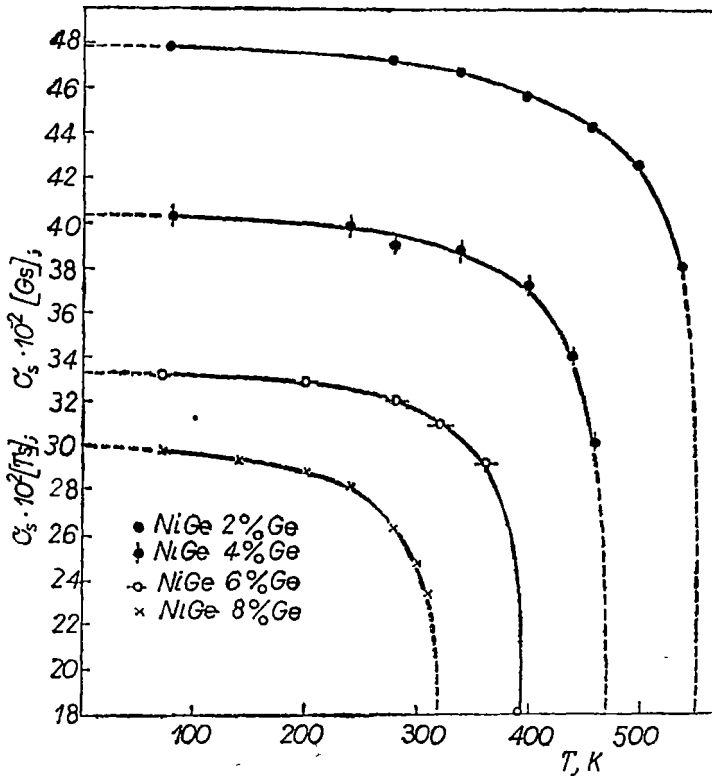


Fig. 1

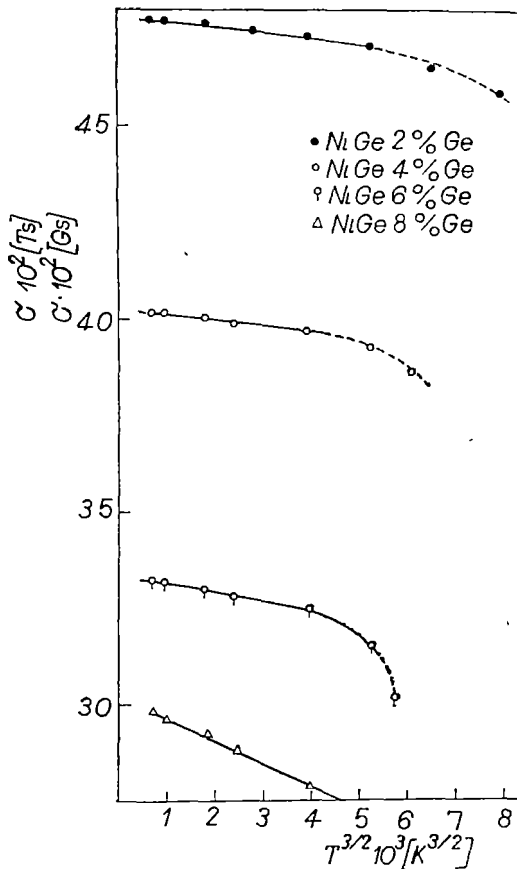


Fig 2

variation with temperature, tending to a bearing in such a way, that at 0°K the ordinate to the origin, ρ_0 is always positive. That means that at low temperatures the scattering mechanisms of the conduction electrons on phonons, on magnetic inhomogeneities and on spin-waves become unessential, the predominant mechanism being that of scattering on impurities and on crystal lattice defects. The latest two mechanisms determine ρ_0 , for ferro-magnetic alloys the total electrical resistivity may be written as

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

where ρ_m is magnetic resistivity and ρ_F 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-Ge alloys we have obtained

The specific characteristics of the ferromagnetic nickel-germanium alloys are given in fig. 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 on $T^{3/2}$ 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-Ge 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

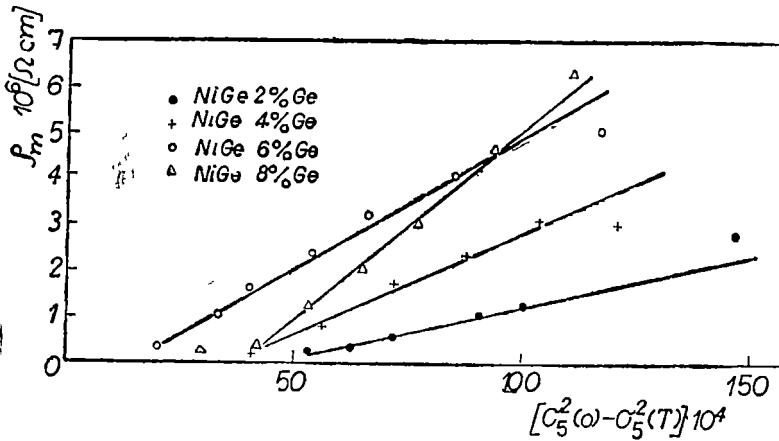


Fig 3

the temperature dependence of this components which allowed us to correlate them with the spontaneous magnetization σ_s and with the spontaneous Hall constant R_s .

The linear dependence $\rho_m[\sigma_s^2 - \sigma_s^2(T)]$ given in fig. 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 with K a s u y a'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 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 fig. 5. It is pointed out in fig. 5, that the curves $R_s(T)$ present a maximum at 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 parameter as better as total Hall constant which can be correlated with the other physical characteristic parameters for the alloys studied by us. According to K o n d o r s k i [5,9] between spontaneous Hall constant and electrical resistivity of ferromagnetic alloys there 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 fig. 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

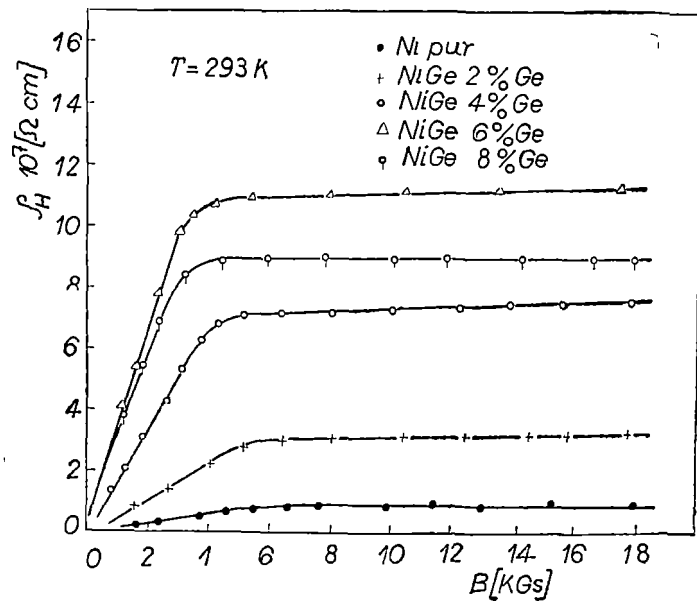


Fig. 4.

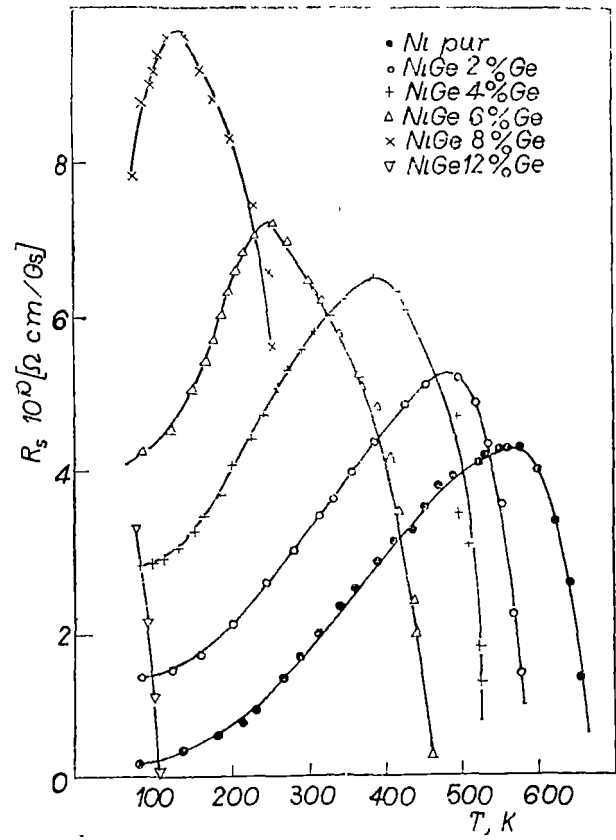


Fig. 5

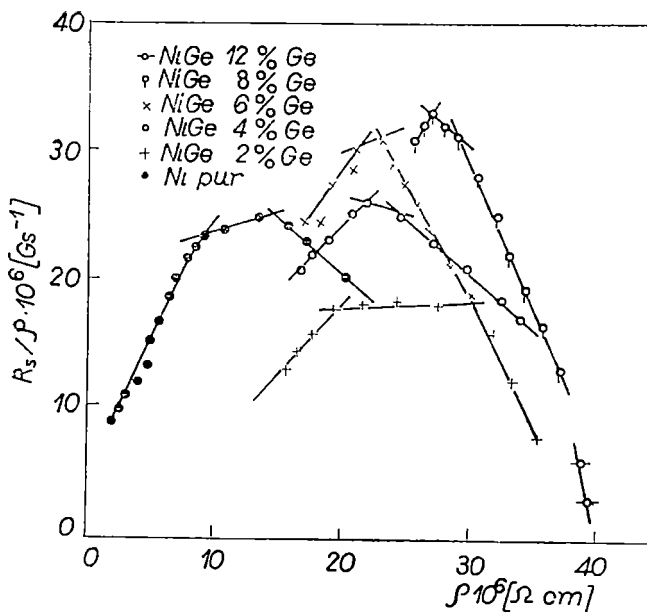


Fig 6

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.

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

From this figure one can see that the temperature values on which the elbows occur correspond to the limit up to 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] have theoretically established the relation $R_s = \gamma[\sigma_s^2 10^2] - \sigma_s(T)$, 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 Curie temperature). Our experimental results verify this formula for Ni-Ge alloys for temperature below 300 K, as it is pointed out in fig 8

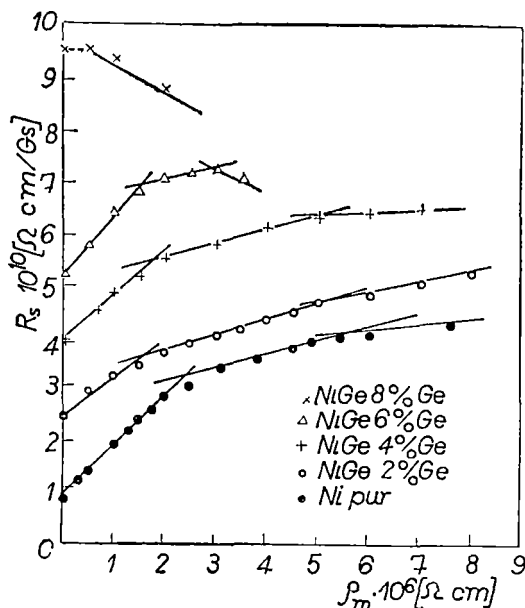


Fig. 7.

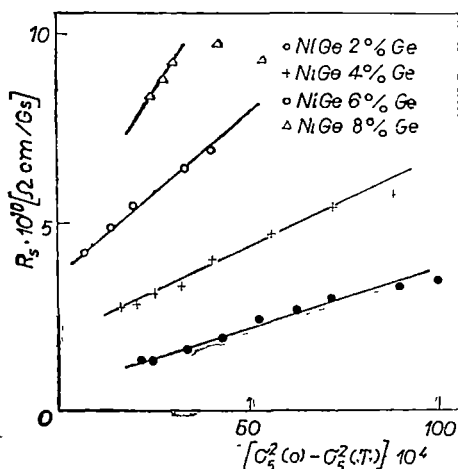


Fig. 8.

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 fig. 9 is plotted the dependence of the R_s of ρ_F . This dependence has a strong maximum at the Curie temperature, which shifts to the lower values of the ρ_F as the germanium concentration increases. The increasing germanium concentration also causes a strong increase of the R_s value. These effects are in good agreement with the scattering mechanism of conduction electrons on phonons and on impurities.

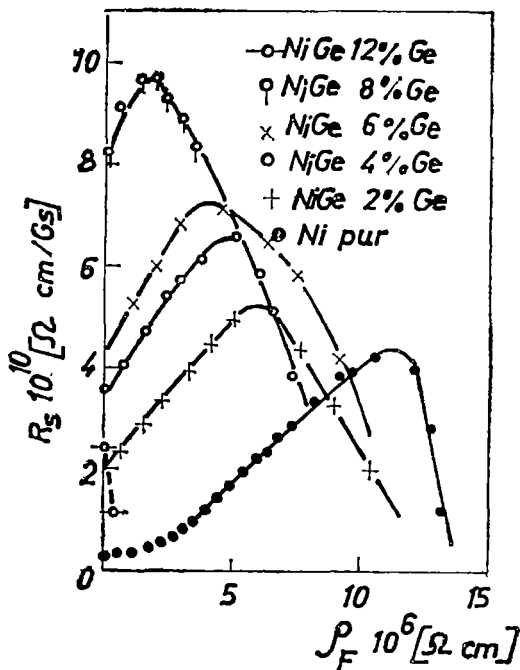


Fig. 9

Conclusions. The study of the magnetic and electric behaviour of nickel germanium 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-germanium up to about $0,5 T_c$. 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-germanium alloys. These values also result 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 March 16, 1974)

REFERENCES

- 1 Karplus, R, Luttinger, J M, Phys Rev, **95**, 1154 (1954)
- 2 Luttinger, J. M, Phys Rev, **112**, 739 (1958).
- 3 Irlin, Iu P, Savrov, V G, J.E.T.F., **42**, 1233 (1962)
- 4 Abdurahmanov, A A, Vestnik MGU, Ser Fiz, **2** (1964)
- 5 Kondorski, E J, Ceremuskina, A V, Kurbaniazev, A. V, FTT, **6**, 539 (1964)
- 6 Kondorski, E J, JETF, **40**, 511 (1963)
- 7 Irlin, Iu, Abelski, S S., FTT, **6**, 1635 (1964)
- 8 Kogan, Iu, Maksimov, L. A, FTT, **7**, 530 (1965)
- 9 Kondorski, E. J, J.E.T.F., **21**, 337 (1966).
- 10 Kikoin, K J, Buriak, E M, Muromskii, Iu A, Dokl. A. N SSSR, **125**, 1011 (1959)
- 11 Gurevici, L E, Jasevici, J N, FTT, **5**, 2620 (1963).
- 12 Pop, Iuliu, Ilonca Hh, Rev Roum de Phys., **12**, 4, 343 (1967).
- 13 Ilonca, Gh, Studia Univ Babeş-Bolyai, ser Math-Phys. f 1, 127 (1967).
- 14 Weiss, P, Forrer, P, Ann de Phys, **5**, 153 (1926)
- 15 Pop, Iuliu, Ilonca, Gh, Phys Status Solidi (a) **14**, 283 (1972)
- 16 Kasuya, T, Progr Theor Phys., **22**, 227 (1959)

ANOMALIA EFECTULUI HALL ÎN ALIAJELE DE Ni-Ge

(Rezumat)

În acest articol s-a studiat relația dintre constanta Hall spontană R_s , magnetizarea spontană σ_s , rezistivitatea electrică ρ , rezistivitatea magnetică φ și rezistivitatea fononică ρ_F , în soluție solidă ale aliajelor nichel-germaniu cu 2%, 4%, 6%, 8% și 12% at. concentrație Ge în Ni. Măsurătorile au fost făcute între 77° și 750°K arătând că se află un domeniu

de temperatură unde modelul undelor de spin este bine verificat (în acord cu legea $T^{3/2}$). Acest studiu a permis să se separe domeniul de temperatură în care mecanismul de dispersie al electronilor de conducție pe undele de spin prevalează de domeniul de temperatură în care dispersia electronilor de conducție pe undele de spin în interacțiune este predominant

АНОМАЛИЯ ЭФФЕКТА ХОЛЛА В СПЛАВАХ Ni-Ge

(Резюме)

Авторы изучали соотношение между спонтанной константой Холла R_s , спонтанным намагничиванием σ_s , удельным сопротивлением ρ , магнитным удельным сопротивлением ρ_m и фоновым удельным сопротивлением ρ_F , в твердом растворе сплавов никель-германий с 2%, 4%, 6%, 8% и 12% атомной концентрации Ge. Измерения проведены между 77° и 750°К. Они показывают, что существует область температуры, где модель спиновых волн хорошо проверена (в согласии с законом $T^{3/2}$). Данное исследование позволило выделить область температуры, в которой преобладает механизм дисперсии электронов проводимости на спиновых волнах, от области температуры, в которой преобладает дисперсия электронов проводимости на взаимодействующих спиновых волнах.

R. I. CĂMPEANU

1. Introduction. The addition of a molar fraction c of divalent cations to alkali halides necessarily creates c moles of cation vacancies. The mass action law indicates a concomitant decrease of the anion vacancies, in agreement with the anion diffusion experiments [1]. In this case the conductivity of the crystal is in the largest part due to the cation vacancies. Only in immediate neighbourhood of the melting point the anion vacancies contribution will increase to about 50% [2]. Our work will perform a study of the cation vacancies in the vicinity of the room temperature and so, practically it will deal with all the vacancies.

2. Vacancies creation. At sufficiently low temperature, the number of cation vacancies introduced by the presence of the impurities will be much larger than the number which would be produced thermally in an ideally pure crystal (fig. 1). At these temperatures therefore the specific conductivity no longer contains an exponential factor in the heat of formation. In

$$\sigma = A_1 \exp(-E_1/kT) \tag{1}$$

the exponent $E_1 = E_m$ is thus only the activation energy* for vacancy motion. Koch and Wagner [4] found,

$$\sigma = A_1 \exp(-8200/RT) \tag{2} \text{ which gives } E_m = 0,085 \text{ eV.}$$

At high temperatures, in close vicinity of the melting point the concentration of thermally produced vacancies is much greater than c and the crystal behaves as though it were pure. Now the exponent $E_2 > E_1$ contains both the heat of formation and the heat of activation. Thus $E_2 = E_m + E_f$ (3) and if the vacancy is associated $E_f = E_p - E_b$ (4), i.e. the formation energy of the cation vacancy is given by the difference between the formation energy of the pair and the binding energy in the pair

The pre-exponential factor A_1 for low temperatures must contain the molar fraction of the vacancies in addition to other factors which are in common to A_2 . It is corollary to this view that the knee in the conductivity curve (fig. 1) should occur at a temperature which depends on the impurity content [5].

The impurity dependence of the conductivity has shown slight differences, of roughly 10% from pure-impure difference [6]. It may be explained by the impurity-

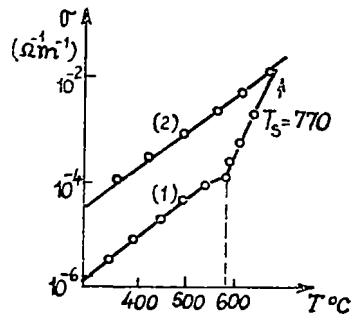


Fig 1 Curves showing the temperature dependence of the specific conductivity for (1) KCl pure and (2) KCl + 2 10^{-4} CaCl₂

* There are Gibbs free energies.

vacancy interaction and the lattice distortions, which are both sensible to the impurity size.

3. Associated vacancies. In the region where the conductivity is controlled by impurities the measured diffusion coefficients D are larger than one obtains from the conductivity by Nernst-Einstein relation.

This cannot result from correlation effects since these give smaller measured coefficients, but it would be expected if there exist appreciable numbers of neutral defects (anion-cation vacancy pair and impurity-vacancy pairs) which aid the diffusion without taking part in the conductivity. We shall show that especially the impurity-vacancy pair dominates the cation diffusion mechanism.

In computing the mobility of these defects it is necessary to use equations from liquid electrolyte solutions theory including the Debye-Huckel charge cloud around the pair. The unassociated impurities contribution to the conductivity and diffusion is not direct because of the zero mobility, but it is included in the Debye-Huckel atmosphere.

The thermodynamics of association in salts of type AB containing additions of type CB_2 , with the inclusion of the interactions among unassociated impurity ions, calculates that over a wide range of impurity concentration (0.01 mol % to 1 mol%), association is virtually complete at room temperature [7]. The calculation was performed for impurity-vacancy pairs on [110]-axis, i.e. for association energies of a few tenths of an electron volt (fig. 2. a). [7] gives $E_b = 0.38\text{eV}$ for $\text{NaCl}-\text{Ca}^{2+}$.

The orientation on the [100]-axis (fig. 2.b.) has a less binding energy and its contribution to the diffusion is negligible. At first approximation only the orthorhombic complexes will be taken into account at room temperature.

The high heating or the high frequencies irradiation [8] „break” these complexes.

4. Theory. In a NaCl type of lattice an orthorhombic pair formed from a divalent impurity (Ca^{2+}) and a cation vacancy (Na^+ -vacancy)

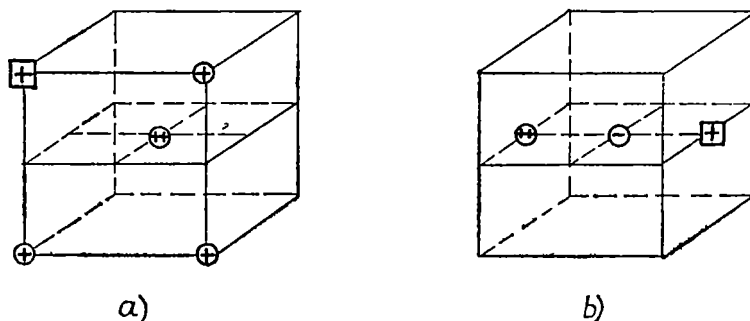


Fig 2 The possible symmetries of an impurity-vacancy pair a) the four positions of the vacancy in the orthorhombic symmetry, b) the axial symmetry

can migrate through the lattice in a sequence of jumps in which a) the impurity exchanges places with the vacancy (ν_{Ca}) and b) the vacancy jumps around the impurity cation from one associated position to another (ν_{Na}). These latter jumps aid the tracer diffusion, much as if the vacancies were free.

If we consider the association being complete, the diffusion coefficient is

$$D_T = 4/3 \nu_{Na} a^2 c f(\nu_{Ca}/\nu_{Na}) \quad (5)$$

where a is the anion-cation distance and $f(\nu_{Ca}/\nu_{Na})$ the correlation factor.

The Na^+ -jumps frequency is given by

$$\nu_{Na} = 4\nu_0 \exp(-E_m/kT) \quad (6)$$

ν_0 being the vibration frequency independent of temperature, and E_m the activation energy for Na^+ motion.

From (5) and (6) it follows that

$$f_{T_1}(\nu_{Ca}/\nu_{Na}) \cdot f_{T_2}(\nu_{Ca}/\nu_{Na}) = D_{T_1}/D_{T_2} \exp[E_m/k(T_1^{-1} - T_2^{-1})] \quad (7)$$

Relation (7) allows us to study the temperature dependence of the correlation factor. Because of $T_2 > T_1$, the exponent will be positive and the diffusion coefficients ratio less than unity

5. Experimental. The $NaCl-Ca^{2+}$ 0.05 m01% single crystal was fixed in the resonant cavity of a JES 3B 9GHz spectrometer, with [100]-axis parallel to the external magnetic field H . The paramagnetic centers were produced by U V. irradiation. The radiation produced by a Theta-Sonne source, was focalized in the resonant cavity with a quartz lens. It has liberated in the crystal the free electrons which gave then the paramagnetism of the centers. If these electrons have proceeded from halogen ions, the neutral chlorine atoms left the lattice giving rise to anion vacancies. Many theoretical [9, 10] or experimental [8, 11] works were performed in the study of this paramagnetic center which contains the impurity vacancy pair and a F -center*

Fig. 3 shows the studied ESR-spectrum. The continual irradiation of the crystal permits us to perform an irradiation dependence of the ESR signal amplitudes. The results (fig. 4) indicate that: a) the axial centers appear first, as we expected from (4), i.e. a less binding energy (E_b) implies a less formation energy of the complexes (E_p), b) the changes in the signal amplitudes

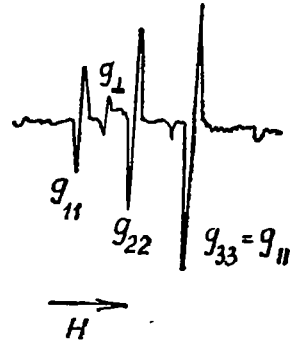


Fig. 3. ESR-spectrum for H_{II} [100] in $CaCl - 0.05$ $CaCl_2$. g_{11} , g_{22} , g_{33} signals correspond to the orthorhombic symmetry and g_1 , g_{11} signals to the axial one

* Z_1 -center.

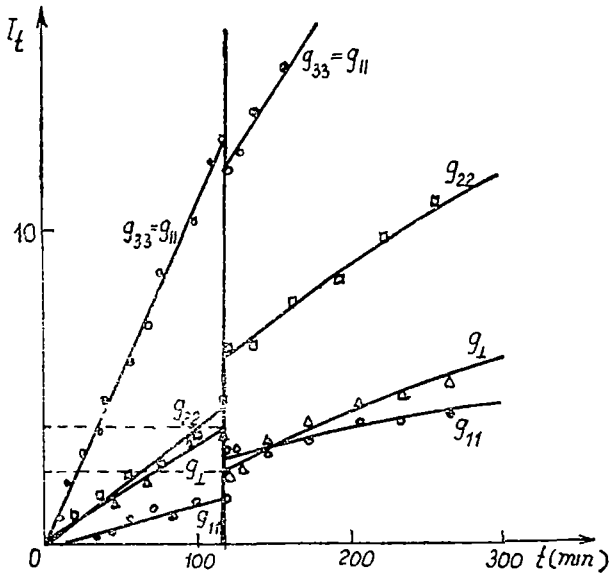


Fig 4 Irradiation time dependence of the ESR-signals amplitudes. The vertical line indicates a 12-hour interruption of the irradiation, corresponding to 95°C cooling.

a behaviour towards temperature variation is consistent with the statement that axial configuration is a result of the vacancies diffusion. As we have shown in fig. 2.a. the associated cation vacancy can jump in four positions relative to the divalent cation. The averaging of the cation vacancy movement around [100]-axis gives rise to the axial configuration.

Presuming in first approximation, that at our temperatures axial centers are created only through this mechanism, and observing the amplitude of the g_{\perp} signal, we can compute:

$$D_{T_1}/D_{T_2} = 0.7 \quad (8)$$

On the other hand, it was found that $T_1 = 295^\circ\text{K}$ and $T_2 = 390^\circ\text{K}$. Using E_m value from (2), we obtain our result:

$$f_{T_1}/f_{T_2} = 1.267 \quad (9)$$

Table 1

v_{Ca}/v_{Na}	0	0.1	0.5	1	10	∞
$f(v_{Ca}/v_{Na})$	0	0.2047	0.3540	0.3977	0.4711	0.4862

after twelve hours since we stopped the irradiation. In this time the crystal temperature decreases to the room temperature.

The temperatures were measured by a copper-constantan thermocouple in the same experimental conditions.

6 Results and discussion. As fig. 4 shows, the cooling of the crystal provokes the change of the axial symmetry into the orthorhombic one, or on the contrary, the heating during the irradiation induced the change of the orthorhombic symmetry into the axial one, this last symmetry being less bound. Such

Table 1 shows the frequencies ratio dependence of the correlation factor, evaluated by Compaan and Haven [12] for tightly bound complexes. It can be seen that $\nu_{Ca} \geq \nu_{Na}$ gives very close values for the correlation factor, the maximum correlation factor ratio being only 1.2. This fact situates our result in the region where $\nu_{Ca} < \nu_{Na}$. If frequencies ratio is 0.1 to 0.5, the heating with 100°C accelerates 37 times the Na^{+} -jumps relative to the Ca^{2+} -jumps

The author wishes to thank Prof Dr. Al. Nicula for his support and for his helpful discussions during the course of this work.

(Received January 15, 1974)

REFERENCES

- 1 Laurance, N, Phys Rev, **120**, 57 (1960)
- 2 Dawson, D. K, Barr, L. W, Phys Rev. Letters, **19**, 844 (1967).
- 3 Kerkhoff, F, Z Physik, **130**, 449 (1951)
- 4 Koch, E, Wagner, C, Z. Phys Chem Abt B, **38**, 295 (1937).
- 5 Keltting, H, Witt, H, Z Physik, **126**, 697 (1949)
- 6 Bassani, F, Fumi, G. H, Nuovo Cimento, **11**, 274 (1954)
- 7 Lidiard, A. B, Handbuch der Physik, **20**, 246 (1957).
- 8 Nicula, A, Darabont, A, Peteanu, M, Proc. congres „Ampere”, Bucharest, 1970
- 9 Kleefstra, M, J Phys Chem Solids, **24**, 1567 (1963).
- 10 Dick, R. G, Phys Stat. Sol, **28**, 223 (1968)
- 11 Hartel, H, Luty, F, Z Physik, **182**, 111 (1964)
- 12 Compaan, K, Haven, J, Trans Faraday, Soc, **52**, 786 (1956).

REZULTATE RES ÎN STUDIUL VACANTELOR CATIONICE ASOCIATE

(Rezumat)

Se consideră că la temperatura camerei vacanțele cationice sînt introduse în cristale prin intermediul impurităților. Cu ajutorul unei tehnici RES se pune în evidență difuzia vacanțelor asociate impurităților.

Folosind factorii de corelare se stabilește mișcarea vacanțelor relativ la cea a impurităților.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭПР В ИЗУЧЕНИИ АССОЦИИРОВАННЫХ КАТИОННЫХ ВАКАНСИЙ

(Резюме)

Полагается, что при комнатной температуре катионные вакансии введены в кристаллы посредством примесей. При помощи техники ЭПР выявляется диффузия вакансий. Применяя коррелятивные факторы, автор устанавливает движение вакансий по отношению к движению примесей.

ASUPRA TENSORILOR DE POLARIZARE. (II)

Z. GÁBOS

În lucrare se arată că rezultatele obținute de noi [8], în cazul $s = 1$ și $m_0 \neq 0$, pot fi extinse pentru $s = 3/2$ și $m_0 \neq 0$. Considerînd cazul „pur” (superpoziția coerentă a stărilor de bază) ajungem la concluzia că tensorii de polarizare ai particulelor cu spinul $3/2$ și masa de repaos diferită de zero pot fi exprimați cu ajutorul unui număr de trei vectori Stokes.

1°. Matricea de densitate de spin a particulelor cu $s = 3/2$, $m_0 \neq 0$ are expresia [3], [7]

$$\rho = t_0 T_0 + t_i T_i + t_{ij} T_{ij} + t_{ijk} T_{ijk}, \quad (1)$$

unde t_0 , t_i , t_{ij} , t_{ijk} sînt componentele tensorilor de polarizare de rangul 0, 1, 2, 3. Tensorii de rangul 2 și 3 sînt simetrici

$$t_{ij} = t_{ji}, \quad t_{ijk} = t_{kji} = \dots, \quad (2)$$

și au spurul zero

$$t_{ii} = 0; \quad t_{iik} = 0, \quad k = \overline{1,3}. \quad (3)$$

Matricele T_0 , T_i , T_{ij} , T_{ijk} sînt date prin

$$\begin{aligned} T_0 &= \frac{1}{2} I, \quad T_i = \frac{1}{\sqrt{5}} S_i, \quad T_{ij} = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\frac{1}{2} (S_i S_j + S_j S_i) - \frac{5}{4} I \delta_{ij} \right], \\ T_{ijk} &= \frac{1}{9\sqrt{2}} \left[S_i S_j S_k + S_i S_k S_j + S_j S_i S_k + S_j S_k S_i + S_k S_i S_j + \right. \\ &\quad \left. + S_k S_j S_i - \frac{41}{10} (S_i \delta_{jk} + S_j \delta_{ik} + S_k \delta_{ij}) \right], \end{aligned} \quad (4)$$

unde

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}, \quad S_2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} & 0 & 3 \\ \sqrt{3} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -\sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}, \\ S_3 &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5)$$

(I este matricea unitate 4×4).

Din (1), având în vedere (2), (3), (4), (5), pentru elementele matricii ρ obținem

$$\begin{aligned}
 \rho_{\frac{3}{2}\frac{3}{2}}, \rho_{-\frac{3}{2}-\frac{3}{2}} &= \frac{1}{4} \pm \frac{3}{2\sqrt{5}} t_3 + \frac{3}{2\sqrt{6}} t_{33} \pm \frac{\sqrt{2}}{4} t_{333}, \\
 \rho_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \rho_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} &= \frac{1}{4} \pm \frac{1}{2\sqrt{5}} t_3 - \frac{3}{2\sqrt{6}} t_{33} \mp \frac{3\sqrt{2}}{4} t_{333}, \\
 \rho_{\frac{3}{2}\frac{1}{2}}, \rho_{-\frac{1}{2}-\frac{3}{2}} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{5}} t_1 \pm \frac{\sqrt{2}}{2} t_{13} + \frac{3}{2\sqrt{6}} t_{133} - \\
 &\quad - i \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{5}} t_2 \pm \frac{\sqrt{2}}{2} t_{23} + \frac{3}{2\sqrt{6}} t_{233} \right), \\
 \rho_{-\frac{3}{2}-\frac{1}{2}}, \rho_{-\frac{1}{2}-\frac{3}{2}} &= \frac{\sqrt{2}}{4} (t_{11} - t_{22}) \pm \frac{3}{2\sqrt{6}} (t_{113} - t_{223}) - \\
 &\quad - i \left(\frac{\sqrt{2}}{2} t_{12} + \frac{3}{\sqrt{6}} t_{123} \right), \\
 \rho_{\frac{3}{2}-\frac{3}{2}} &= \frac{\sqrt{2}}{4} (t_{111} - 3t_{122}) + i \frac{\sqrt{2}}{4} (t_{222} - 3t_{112}), \\
 \rho_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} &= \left(\frac{1}{\sqrt{5}} t_1 - \frac{3}{2\sqrt{2}} t_{133} \right) - i \left(\frac{1}{\sqrt{5}} t_2 - \frac{3}{2\sqrt{2}} t_{233} \right)
 \end{aligned} \tag{6}$$

(am luat în considerare și faptul că din $S\phi$ $\rho = 1$ rezultă $t_0 = \frac{1}{2}$). Restul elementelor se obține din condiția de hermiticitate $\rho_{mm} = \rho_{m^*m^*}^*$.

Dacă efectuăm o rotație prin care sistemul de referință K trece în K' ($x'_i = r_{ip} x_p$) parametrii t_i, t_{ij}, t_{ijk} din (1) vor fi înlocuiți cu

$$t'_i = r_{ip} t_p, \quad t'_{ij} = r_{ip} r_{jq} t_{pq}, \quad t'_{ijk} = r_{ip} r_{jq} r_{ks} t_{pqs}. \tag{7}$$

În cazul general numărul parametrilor independenți din (1) este 15. Acest număr în cazul „pur” (pentru superpoziția coerentă a stărilor de bază) se reduce la 6. Într-adevăr în expresia

$$c_m |m\rangle, \quad m = -\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \quad \text{unde } c_m = r_m \exp(i\varphi_m),$$

una din cele patru faze poate avea valoarea zero (în expresia matricii de densitate apar numai diferențe de faze) și mai avem $r_m r_m = 1$ [6].

Este deci natural ca să se presupună că tensorii de polarizare — în cazul pur — pot fi exprimați cu ajutorul a trei versori (vectori Stokes) de bază [1].

2°. În cele ce urmează vom arăta că tensorii de polarizare pot fi construiți cu ajutorul vectorilor Stokes

$$\vec{\xi}, \vec{\eta}, \vec{\zeta} \quad (8)$$

și vom da expresiile concrete ale parametrilor de polarizare.

Condițiile (2), (3) și relațiile (7) impun următoarele expresii pentru mărimile t_s, t_{ij}, t_{ijk}

$$t_s = A_1 \xi_s + A_2 \eta_s + A_3 \zeta_s, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} t_{ij} = & B_1 \left[\frac{1}{2} (\eta_i \zeta_j + \eta_j \zeta_i) - \frac{1}{3} (\vec{\eta}, \vec{\zeta}) \delta_{ij} \right] + \\ & + B_2 \left[\frac{1}{2} (\xi_i \zeta_j + \xi_j \zeta_i) - \frac{1}{3} (\vec{\xi}, \vec{\zeta}) \delta_{ij} \right] + \\ & + B_3 \left[\frac{1}{2} (\xi_i \eta_j + \xi_j \eta_i) - \frac{1}{3} (\vec{\xi}, \vec{\eta}) \delta_{ij} \right], \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} t_{ijk} = & C \left[\xi_i \eta_j \zeta_k + \xi_j \eta_k \zeta_i + \xi_k \eta_i \zeta_j + \xi_i \eta_k \zeta_j + \xi_j \eta_i \zeta_k + \xi_k \eta_j \zeta_i + \right. \\ & + \xi_k \eta_i \zeta_j + \xi_k \eta_j \zeta_i - \frac{2}{5} (\xi_i \delta_{jk} + \xi_j \delta_{ik} + \xi_k \delta_{ij}) (\vec{\eta}, \vec{\zeta}) - \\ & - \frac{2}{5} (\eta_i \delta_{jk} + \eta_j \delta_{ik} + \eta_k \delta_{ij}) (\vec{\xi}, \vec{\zeta}) - \frac{2}{5} (\zeta_i \delta_{jk} + \\ & \left. + \zeta_j \delta_{ik} + \zeta_k \delta_{ij}) (\vec{\xi}, \vec{\eta}) \right], \end{aligned} \quad (11)$$

unde coeficienții A_s, B_s, C depind numai de invarianții (față de operația de rotație) ce se pot construi din versorii (8), adică de mărimile $(\vec{\xi}, \vec{\eta}), (\vec{\xi}, \vec{\zeta}), (\vec{\eta}, \vec{\zeta})$.

Cu scopul de a determina coeficienții A_s, B_s, C putem introduce un sistem de referință convenabil ales.

Într-un sistem de referință în care versorii (8) au componentele

$$\begin{aligned} \vec{\xi}_0(0,0,1), \vec{\eta}_0(\sin \vartheta_2^0, 0, \cos \vartheta_2^0), \\ \vec{\zeta}_0(\sin \vartheta_3^0 \cos \varphi_3^0, \sin \vartheta_3^0 \sin \varphi_3^0, \cos \vartheta_3^0) \end{aligned} \quad (12)$$

starea $\left| -\frac{3}{2} \right\rangle$ nu dă nici o contribuție la starea de polarizare a particulei, prin urmare pentru datele de sub (12) putem scrie

$$\rho_m^0 \frac{3}{2} = \rho_{\frac{3}{2}m}^0 = 0, \quad m = -\frac{3}{2}, \frac{3}{2}. \quad (13)$$

Utilizând (6) și (13) în urma unor calcule simple ajungem la relațiile

$$\begin{aligned}
 C &= \frac{\sqrt{3}}{6} B_1, \quad A_3 = \frac{1}{\sqrt{30}} [5B_2 + B_1(\vec{\xi}, \vec{\eta})], \\
 A_2 &= \frac{1}{\sqrt{30}} [5B_3 + B_1(\vec{\xi}, \vec{\zeta})], \\
 \frac{1}{4} - \frac{3}{2\sqrt{5}} A_1 - \frac{1}{2\sqrt{6}} B_3(\vec{\xi}, \vec{\eta}) - \frac{1}{2\sqrt{6}} B_2(\vec{\xi}, \vec{\zeta}) - \\
 &\quad - \frac{B_1}{5\sqrt{6}} (\vec{\eta}, \vec{\zeta}) = 0.
 \end{aligned} \tag{14}$$

Deoarece o schimbare a notării vectorilor Stokes nu afectează valoarea parametrilor de polarizare, putem cere ca mărimile t_{ij} , t_{ijk} să fie invariante față de intervertirile $\vec{\xi} \leftrightarrow \vec{\eta}$, $\vec{\zeta} \rightarrow \vec{\zeta}$; $\vec{\xi} \leftrightarrow \vec{\zeta}$, $\vec{\eta} \rightarrow \vec{\eta}$; $\vec{\eta} \leftrightarrow \vec{\zeta}$, $\vec{\xi} \rightarrow \vec{\xi}$. Aplicând această condiție din (14) rezultă

$$A_1 = \frac{1}{\sqrt{30}} [5B_3 + B_2(\vec{\eta}, \vec{\zeta})], \quad B_1 = B_2 = B_3 (=B). \tag{15}$$

Utilizând (14) și (15) obținem

$$\begin{aligned}
 A_1 &= \frac{\sqrt{5} [5 + (\vec{\eta}, \vec{\zeta})]}{10 E}, \quad A_2 = \frac{\sqrt{5} [5 + (\vec{\xi}, \vec{\zeta})]}{10 E}, \\
 A_3 &= \frac{\sqrt{5} [5 + (\vec{\xi}, \vec{\eta})]}{10 E}, \quad B = \frac{3}{\sqrt{6} E}, \quad C = \frac{\sqrt{2}}{4 E},
 \end{aligned} \tag{16}$$

unde

$$E = 3 + (\vec{\xi}, \vec{\eta}) + (\vec{\xi}, \vec{\zeta}) + (\vec{\eta}, \vec{\zeta}). \tag{17}$$

Cu aceasta problema formulată de noi este rezolvată.

Având în vedere (1), (4), (9), (10), (11) și (16) putem scrie expresia matricei de densitate și sub forma

$$\begin{aligned}
 \rho &= \frac{1}{6 + 2(\vec{\xi}, \vec{\eta}) + 2(\vec{\xi}, \vec{\zeta}) + 2(\vec{\eta}, \vec{\zeta})} \left\{ \frac{3}{2} - \frac{3}{4} [(\vec{\xi}, \vec{\eta}) + (\vec{\xi}, \vec{\zeta}) + (\vec{\eta}, \vec{\zeta})] + \right. \\
 &\quad + (\vec{\xi}, \vec{S}) + (\vec{\eta}, \vec{S}) + (\vec{\zeta}, \vec{S}) + \frac{1}{2} [(\vec{\xi}, \vec{S})(\vec{\eta}, \vec{S}) + (\vec{\eta}, \vec{S})(\vec{\xi}, \vec{S}) + \\
 &\quad + (\vec{\xi}, \vec{S})(\vec{\zeta}, \vec{S}) + (\vec{\zeta}, \vec{S})(\vec{\xi}, \vec{S}) + (\vec{\eta}, \vec{S})(\vec{\zeta}, \vec{S}) + (\vec{\zeta}, \vec{S})(\vec{\eta}, \vec{S})] - \\
 &\quad - \frac{7}{6} [(\vec{\xi}, \vec{\eta})(\vec{\zeta}, \vec{S}) + (\vec{\xi}, \vec{\zeta})(\vec{\eta}, \vec{S}) + (\vec{\eta}, \vec{\zeta})(\vec{\xi}, \vec{S})] + \\
 &\quad + \frac{1}{3} [(\vec{\xi}, \vec{S})(\vec{\eta}, \vec{S})(\vec{\zeta}, \vec{S}) + (\vec{\xi}, \vec{S})(\vec{\zeta}, \vec{S})(\vec{\eta}, \vec{S}) + (\vec{\eta}, \vec{S})(\vec{\xi}, \vec{S})(\vec{\zeta}, \vec{S}) + \\
 &\quad + (\vec{\eta}, \vec{S})(\vec{\zeta}, \vec{S})(\vec{\xi}, \vec{S}) + (\vec{\zeta}, \vec{S})(\vec{\xi}, \vec{S})(\vec{\eta}, \vec{S}) + (\vec{\zeta}, \vec{S})(\vec{\eta}, \vec{S})(\vec{\xi}, \vec{S})] \left. \right\}.
 \end{aligned}$$

BIBLIOGRAFIE

- 1 Biedenharn, L. C., Ann of Phys, 4, 104 (1958)
- 2 Zemach, Ch., Phys Rev, 140, B 97 (1965)
- 3 Schay, D, Song, H S, Good, jr., R. H., Suppl Nuovo Cimento, 51, 455 (1965)
- 4 Sankaranarayanan, A, Il Nuovo Cimento, 41, 532 (1965)
- 5 Mullin, C J, Keller, J M., Hammer, C L., Good, Jr, R H., Ann. of Phys, 37, 55 (1966)
- 6 Steiger, A D, Fritz, K. J, Il Nuovo Cimento, 51, A 461 (1967)
7. G á b o s, Z, Studia Univ Babeş-Bolyai, ser Math -Phys, f. 2 (1968), 85
- 8 G á b o s, Z, Studia Univ Babeş-Bolyai, ser Phys, f 1 (1974), 27

О ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ТЕНЗОРАХ (II)

(Резюме)

Автор показывает, что поляризационные тензоры частиц со спином $3/2$ и с различной от нуля массой покоя могут быть выражены — в чистом случае — при помощи трех векторов Стокса

ON POLARIZATION TENSORS (II)

(Summary)

The author shows that the polarization tensors of the $3/2$ spin particles and the rest mass, other than 0, can be expressed by three Stokes vectors — in the pure case

DIFUZIA DIN SURSE OBTINUTE PRIN IMPLANTARE IONICĂ

R. D. MORAR*, A. DIACONU*, M. FERNEA**

1. Introducere. Una din cele mai utilizate metode de dopare a semiconductoarelor este procedeul de difuzie termică, care utilizează sisteme de surse solide, lichide, gazoase. Problema difuziei pentru diferite tipuri de surse a fost studiată în [1], [2], [5], [7], în [1], [5] analizându-se difuzia din filme de oxid.

O tehnică cu totul nouă de dopare a semiconductoarelor, care se utilizează din ce în ce mai mult, prezentînd perspective remarcabile în tehnologia dispozitivelor semiconductoare, este implantarea ionică. Doparea prin implantare se poate face.

— prin bombardarea țintei cu ioni de energie medie și înaltă (20 — 300 KeV), după care urmează o operațiune de refacere a rețelei printr-un tratament termic de scurtă durată,

— prin depunerea ionilor de dopant la o energie scăzută (< 20 KeV), după care urmează un proces de difuzie termică.

Cele două procese sînt caracterizate de aceleași ecuații matematice, deosebirea dintre ele fiind calitativă.

Pornindu-se de la soluția generală a ecuației difuziei [2] se analizează distribuția dopantului în timpul difuziei sau tratamentului termic în funcție de distanță, în cazul cînd sursa de difuzie este obținută prin implantare ionică.

După obținerea soluției pentru cazul cînd sursa de difuzie are o distribuție gaussiană (implantare ionică) se face o analiză numerică și grafică pentru cazul implantării borului în siliciu cu energia de 20 KeV și 100 KeV, urmată de difuzie pentru diferite valori ale lungimii de difuzie $2\sqrt{Dt}$.

2. Teorie. Se va calcula profilul dopantului în urma implantării și difuziei sau tratamentului termic. Modelul unidimensional al procesului este prezentat schematic în fig. 1.

Curba (1) reprezintă profilul dopantului în urma implantării; curba (2) reprezintă profilul dopantului în urma difuziei sau tratamentului termic; curba (3) reprezintă doparea de bază N_B a semiconductorului.

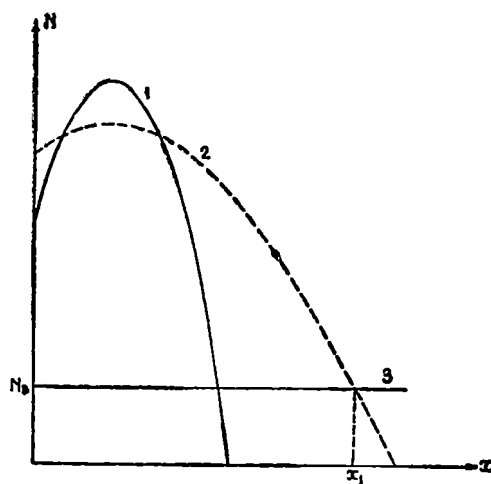


Fig 1

* Institutul de calcul, Cluj

** Institutul pentru tehnică de calcul, Cluj

Profilul de dopant obținut în urma bombardării cu ioni prezintă o distribuție gaussiană [3], [8] de forma

$$N_0(x) = \frac{N_{\square}}{\sqrt{2\pi}(\Delta R_p)} \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2}\right)$$

unde N_{\square} reprezintă numărul ionilor implantați pe unitatea de suprafață (cm^{-2});

R_p este raza medie proiectată (proiecția pe direcția de implantare a pătrunderii ionilor) (cm),

ΔR_p este abaterea de la raza medie proiectată (rădăcina patrată din fluctuația medie patrată a razei proiectate) (cm);

x este adâncimea de pătrundere (cm);

$N_0(x)$ este concentrația dopantului (ionilor) implantat la adâncimea x (at. cm^{-3}).

R_p și ΔR_p sînt parametri care depind numai de energia ionilor dopantului pentru un dopant și un semiconductor dat [vezi A.1.].

Pentru aflarea profilului final se pornește de la ecuația diferențială a difuziei [2]

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} - D \frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2} = 0; \quad -\infty < x \leq +\infty, \quad 0 \leq t$$

unde t — este timpul de difuzie (sec.)

$N(x,t)$ — este concentrația dopantului (at. cm^{-3}) la adâncimea x și timpul t ;

D — constanta de difuzie corespunzătoare unei anumite temperaturi [$\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$].

Ipotezele în care se studiază difuzia din surse obținute prin implantare ionică sînt:

a) Semiconductorul se întinde de la zero la infinit;

b) Constanta de difuzie este independentă de concentrația dopantului.

Condițiile inițiale și la limită sînt:

$$N(x,t) = \begin{cases} 0 \text{ pt. } -\infty < x < 0, t > 0 \\ \frac{N_{\square}}{\sqrt{2\pi}(\Delta R_p)} \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2}\right) & \text{pt. } 0 \leq x < +\infty, t = 0 \\ 0 \text{ pt } x = +\infty, t > 0. \end{cases}$$

În acest caz soluția generală a ecuației diferențiale este [2]:

$$N(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} f(u) \exp\left(-\frac{(u-x)^2}{4Dt}\right) du.$$

Deci

$$N(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} \frac{N_{\square}}{\sqrt{2\pi(\Delta R_p)}} \exp\left(-\frac{(u - R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2}\right) \exp\left(-\frac{(u - x)^2}{4Dt}\right) du$$

sau

$$N(x,t) = \frac{N_{\square}}{2\pi(\Delta R_p)\sqrt{2Dt}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\left(\frac{(u - R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2} + \frac{(u - x)^2}{4Dt}\right)\right) du.$$

Separînd variabila u obținem:

$$N(x,t) = \frac{N_{\square}}{2\pi(\Delta R_p)\sqrt{2Dt}} \left(\exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{4Dt + 2(\Delta R_p)^2}\right) \times \right. \\ \left. \times \int_0^{\infty} \exp\left(-\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\left(\frac{1}{(\Delta R_p)^2} + \frac{1}{2Dt}\right)u - \left(\frac{R_p}{(\Delta R_p)^2} + \frac{x}{2Dt}\right)}{\sqrt{\frac{1}{(\Delta R_p)^2} + \frac{1}{2Dt}}}\right)^2\right) du.\right.$$

Schimbarea de variabilă

$$z = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\left(\frac{1}{(\Delta R_p)^2} + \frac{1}{2Dt}\right)u - \left(\frac{R_p}{(\Delta R_p)^2} + \frac{x}{2Dt}\right)}{\sqrt{\frac{1}{(\Delta R_p)^2} + \frac{1}{2Dt}}}$$

ne permite să scriem

$$N(x,t) = \frac{N_{\square}}{\pi\sqrt{2}\sqrt{(\Delta R_p)^2 + 2Dt}} \left(\exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{4Dt + 2(\Delta R_p)^2}\right) \right) \int_{-z_1}^{\infty} \exp(-z^2) dz$$

unde

$$z_1 = \frac{2DtR_p + x(\Delta R_p)^2}{2(\Delta R_p)\sqrt{Dt}\sqrt{2Dt + (\Delta R_p)^2}}.$$

Prin urmare soluția ecuației este

$$N(x,t) = \frac{N_{\square}}{2\sqrt{2\pi}\sqrt{2Dt + (\Delta R_p)^2}} \left(\exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{4Dt + 2(\Delta R_p)^2}\right) \right) \times \\ \times \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{2DtR_p + x(\Delta R_p)^2}{2(\Delta R_p)\sqrt{Dt}\sqrt{2Dt + (\Delta R_p)^2}}\right) \right).$$

Dacă dopantul introdus prin implantare ionică este de tip opus celui din dopajul de bază, va apare o joncțiune la adîncimea x_j , unde $N(x,t) = N_B$ adică

$$N_B = \frac{N_{\square}}{2\sqrt{2\pi}\sqrt{2Dt + (\Delta R_p)^2}} \left(\exp\left(-\frac{(x_j - R_p)^2}{4Dt + 2(\Delta R_p)^2}\right) \right) \times \\ \times \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{2DtR_p + x_j(\Delta R_p)^2}{2(\Delta R_p)\sqrt{Dt}\sqrt{2Dt + (\Delta R_p)^2}}\right) \right)$$

din care relație poate fi calculată adîncimea la care se formează joncțiunea.

Complexitatea funcțiilor ale căror valori trebuie calculate face inevitabilă utilizarea calculatoarelor electronice.

3. Discuții. În cele ce urmează vom prezenta cîteva familii de curbe rezultate din implantare ionică și difuzie din stratul implantat. Curbele de profil au fost ridicate în urma calculării valorilor concentrației relative cu o precizie de șase zecimale.

Condițiile analizate de noi sînt următoarele.

- substratul țintă considerat (semiconductorul) — siliciu,
- dopantul folosit — bor;
- energia ionilor de bor — 20 KeV și 100 KeV.

Pentru condițiile alese corespund $R_p = 0,0714 \mu$, $\Delta R_p = 0,0276\mu$ energie de 20 KeV și $R_p = 0,3275\mu$, $\Delta R_p = 0,0726\mu$ pentru energia de 100 KeV [4].

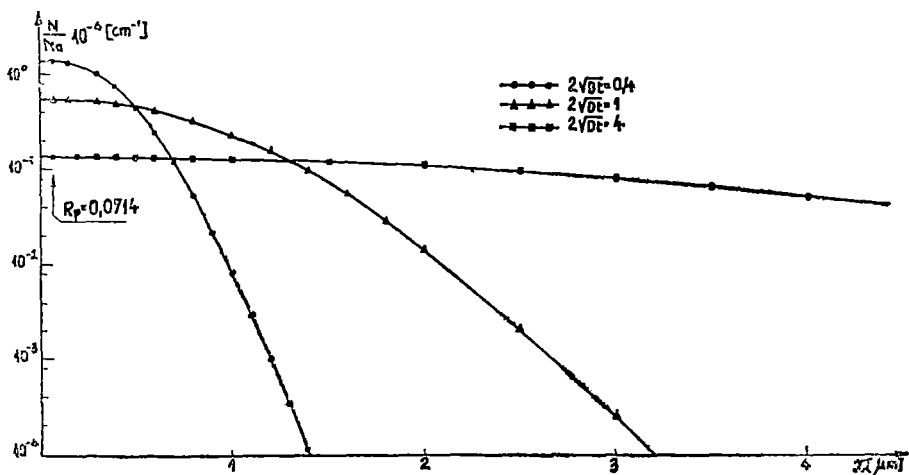
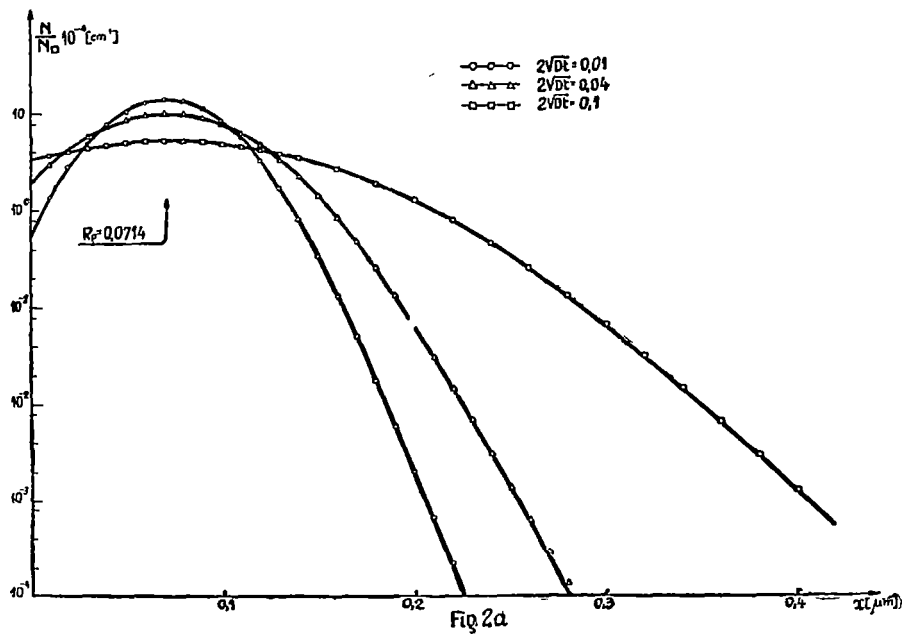
Pe ordonată este reprezentat raportul $N(x,t)/N_{\square}$, dintre concentrația de volum și doza ionilor implantați (cm^{-1}), iar abscisa reprezintă adîncimea de pătrundere x . Ca parametru s-a ales $2\sqrt{Dt}$, lungimea de difuzie.

În fig. 2a și 2b s-au reprezentat curbele pentru energia ionilor de 20 KeV, iar în fig. 3a și 3b, pentru energia ionilor de 100 KeV. În cazurile în care $2\sqrt{Dt}$ are valori mici (fig. 2a și 3a) sîntem în cazul tratamentului termic de refacere a rețelei cristaline a siliciului. Pentru valori mari ale lui $2\sqrt{Dt}$ avem difuzie din stratul implantat.

Se observă că în primul caz ($2\sqrt{Dt}$ mic), profilul dopantului păstrează cu aproximație caracterul inițial apropiat de o distribuție gaussiană, pe cînd la timpuri de difuzie mari ($2\sqrt{Dt}$ mare), profilul dopantului se aplatizează puternic, apropiindu-se mult de profilul obținut prin difuzie simplă, cînd sursa de difuzie are forma funcției δ , mai ales pentru energii de implantare mici, cînd adîncimea de pătrundere este mică. Pentru $2\sqrt{Dt} > 4$, profilele obținute sînt cu aproximație foarte bună aceleași, la aceeași doză, indiferent de energia de implantare (diferența fiind doar la a treia zecimală între 20 KeV și 100 KeV). Explicația este că în cazul cînd $t \rightarrow \infty$, concentrația $N(x,t) \rightarrow 0$ cînd $x \rightarrow \infty$ și spre o constantă cînd x este finit.

4. Concluzii. Diferența esențială față de difuzia „pură” este că în cazul implantării ionice maximul de concentrație este atins în interiorul semiconductorului, pe cînd în cazul difuziei este atins la suprafața lui. Acest fapt permite realizarea celor mai sofisticate profile de impurități prin combinarea judicioasă a implantărilor multiple (energii, doze și dopanți diferiți) și tratamentelor termice (respectiv timpuri de difuzie și temperaturi diferite).

Profilele complicate au o importanță covârșitoare în parametrii și caracteristicile dispozitivelor semiconductoare realizate, și în special pen-



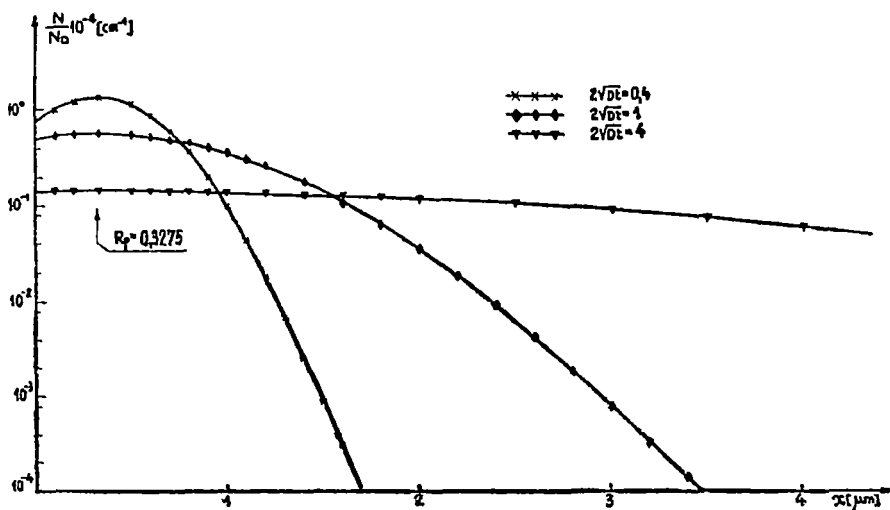
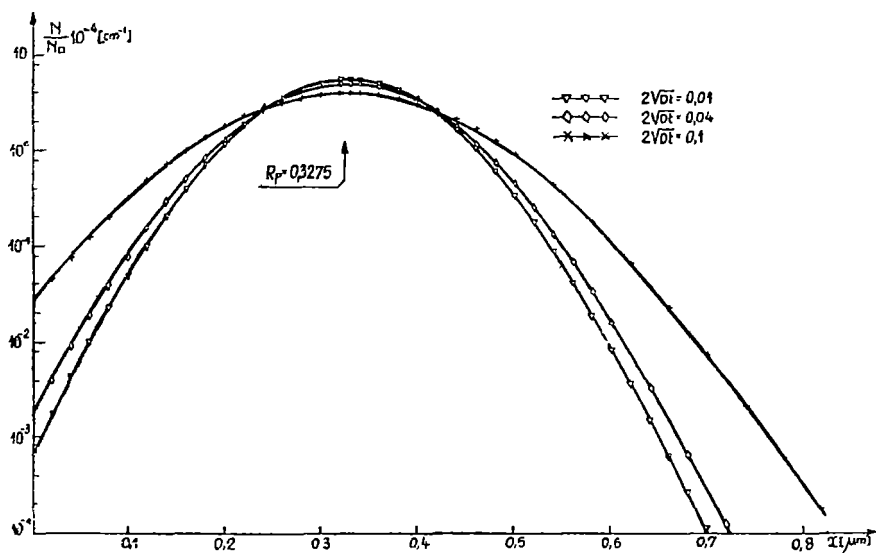


Fig. 3

tru cele care funcționează la frecvențe ultraînalte și hiperfrecvente ca diodele varicap, IMPATT, TRAPATT, tranzistoare pentru microunde, etc.

A n e x a 1

Mărimile R_p , ΔR_p și cele înrudite au fost calculate de L.S.S. [6] și [4] pentru cazul cînd energia transferată T pentru o ciocnire este mică în comparație cu energia totală a particulei. Ecuația diferențială pe care o verifică R_p are soluția

$$R_p(E) = \int_0^E \frac{dE'}{\beta_1(E')} \exp \left(\int_E^{E'} \frac{\alpha_1(x) dx}{\beta_1(x)} \right)$$

unde

$$\alpha_1(E) = \frac{\mu}{2} N \frac{S_n(E)}{E}, \quad \beta_1(E) = N \left(S_n(E) + S_e(E) - \frac{\mu}{2} \frac{\Omega_n^2(E)}{E} \right)$$

$$\mu = \frac{M_2}{M_1}; \quad \Omega_n^2 = \int_0^\infty T_n^2 2\pi p d\sigma$$

și

- $S_n(E)$ — puterea de frînare nucleară;
- $S_e(E)$ — puterea de frînare electronică;
- E — energia ionului;
- Ω_n — secțiunea transversală;
- T_n — transferul de energie la o ciocnire;
- $d\sigma$ — secțiunea transversală diferențială;
- N — numărul mediu al atomilor pe unitatea de volum.

Pentru calculul lui ΔR_p se determină mărimile R_e și R_r care sînt de forma

$$R_r^2(E) = \int_0^E \frac{2R_p(E') dE'}{\beta_2(E')} \exp \left(\int_E^{E'} \frac{3\alpha_2(x) dx}{\beta_2(x)} \right),$$

$$R_e(E) = \int_0^E \frac{2R_p(E') dE'}{N(S_n(E) + S_e(E))},$$

și atunci

$$(\Delta R_p)^2 = \frac{2R_r^2(E) + R_e^2(E)}{3} - (R_p)^2,$$

unde

$$\alpha_2 = \frac{\alpha_1(E)}{2}; \quad \beta_2(E) = \beta_1(E) - \frac{N\mu\Omega_n^2(E)}{E}.$$

Aceste mărimi au fost calculate numeric pentru cazul potențialului Thomas-Fermi. Toate mărimile calculate reprezintă valorile lor medii.

A n e x a 2

S-a ales notația de „erf” (Error function) din literatura engleză pentru integrala.

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-a^2) da.$$

- Proprietăți: 1. $\operatorname{erf}(0) = 0$, $\operatorname{erf}\infty = 1$,
2. $\operatorname{erf}(-y) = -\operatorname{erf}(y)$.

(Intrat în redacție la 16 octombrie 1973)

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

1. Barry, M L, and Olofsen, P., J Electrochem. Soc., **116**, 854 (1969)
2. Carslaw, H S, and Jaeger, J. C., *The Conduction of Heat in Solids*, 2nd ed., Oxford Press (1959)
3. Carter, G. and Collignon, J. S., *Ion Bombardment of Solids*, Heineman Educational Books Ltd (1969)
4. Gibbons, J F, Proc IEEE, **56**, 295 (1968)
5. Huang, J S T, Solid St Electron, **16**, 279 (1973)
6. Lindhard, J, Scharff, M and Schiott, H E, Mat Fys Medd Dan Vid. Selsk., **33**, nr 4 (1963)
7. Owen, A E and Schmidt, P F., J Electrochem Soc., **115**, 548 (1968)
8. Reddi, V G K and Yu, A Y C, Solid St Techn., **15**, 35 (oct 1972)

ДИФФУЗИЯ В ИСТОЧНИКАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПОМОЩИ ИОННОЙ
ИМПЛАНТАЦИИ

(Резюме)

Авторы проанализировали диффузию в источниках, полученных при помощи ионной имплантации. Анализ представлен на одномерной модели. Авторы дали решение дифференциального уравнения. Значения концентрации вычислены с точностью 10^{-6} . Кривые $N(x,t)/N_0$ изображены в зависимости от параметра $2\sqrt{Dt}$, причем проводится подробный анализ явления. Изложены возможности применения к полупроводниковым устройствам.

DIFFUSION FROM SOURCES OBTAINED BY ION IMPLANTATIONS

(Summary)

In the paper the diffusion from sources obtained by ion implantation is analysed. The onedimensional model is presented. The differential equation was resolved and the solution has been found. The values of the concentration have been computed with a precision of 10^{-6} . The curves $N(x,t)/N_0$ are represented in dependence with the parameter $2\sqrt{Dt}$ and a detailed discussion is made on them and also on the possibilities of application to semiconductor devices.

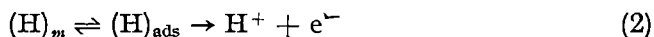
STUDIUL TEORETIC AL OXIDĂRII ANODICE A HIDROGENULUI DIZOLVAT ÎN STRAT SUBȚIRE DE PALADIU, PRIN ELECTROLIZĂ LA CURENT CONSTANT

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

Reacția globală de electrod în cazul oxidării anodice a hidrogenului dizolvat în paladiu, prin electroliză la curent constant, se poate prezenta sub forma :



Ținând cont de prezența hidrogenului adsorbit pe suprafața paladiului [1], [2], reacția de electrod ia aspectul :



deci procesul global este determinat de procesul de difuzie cu adsorbție.

Schema simplificată a acestei reacții este reprezentată în fig. 1.

Interfața metal-soluție se află la $x = 0$, electrodul de paladiu având grosimea l . Cea de a doua față situată la $x = -l$ este izolată de soluție, deci electrodul se află în contact cu soluția printr-o singură față plană.

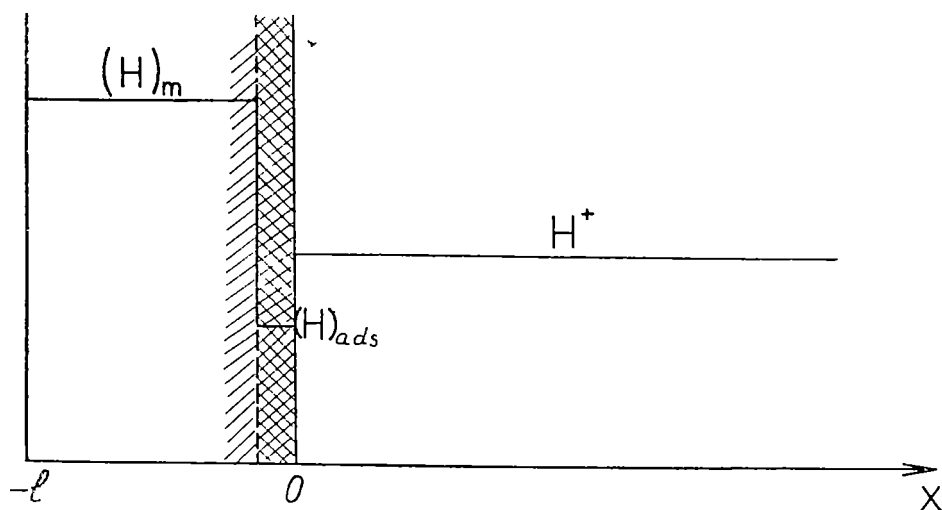


Fig 1

* Institutul de izotopi stabili, Cluj

De asemenea se presupune un echilibru rapid între hidrogenul adsorbit și cel din interiorul metalului, deci cel absorbit, după o izotermă liniară :

$$[\text{H}]_{\text{ads}} = K[\text{H}]_{\text{abs}}. \quad (3)$$

K fiind constanta de echilibru.

Procesul descris mai sus admite următorul model matematic :

— pentru electrod :

$$(P_E^{D+A}) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \quad , \quad -l < x < 0 ; t > 0 \\ t = 0 : C_1 = C_1^0, \quad C_1^0 = \text{const.} \\ x = -l : \frac{\partial C_1}{\partial x} = 0 \\ x = 0 : D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + K \frac{\partial C_1}{\partial t} = -\frac{i}{nF} \end{array} \right. \quad (4)$$

— pentru soluție :

$$(P_S^{D+A}) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \quad , \quad 0 < x < \infty ; t > 0 \\ t = 0 : C_2 = C_2^0, \quad C_2^0 = \text{const} \\ x = 0 : \frac{\partial C_2}{\partial x} = -\frac{i}{nFD_2} \\ x \rightarrow \infty : C_2 \rightarrow C_2^0 \end{array} \right. \quad (5)$$

unde C este concentrația, iar D coeficientul de difuzie.

Introducem în prealabil variabile adimensionale, prin următoarele transformări :

$$\xi = \frac{x}{l}$$

$$t^* = \frac{D}{l^2} t$$

$$u = \frac{C}{C^0}$$

$$\gamma_s = \frac{i l_s}{n F D_s C_s^0} \quad (s = 1, 2)$$

unde

$$l = \begin{cases} l_1, & \text{pentru electrod,} \\ l_2, & \text{pentru soluție.} \end{cases}$$

Modelul (P_E^{D+A}) devine:

$$(P_E^{D+A}) \begin{cases} \frac{\partial u_1}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 u_1}{\partial \xi^2}, & -1 < \xi < 0; t^* > 0 \\ t^* = 0: u_1 = 1 \\ \xi = -1: \frac{\partial u_1}{\partial \xi} = 0 \\ \xi = 0: \frac{\partial u_1}{\partial \xi} + m \frac{\partial u_1}{\partial t^*} = -\gamma \end{cases} \quad (7)$$

unde s-a notat $m = \frac{K}{l}$, iar modelul (P_S^{D+A}) devine:

$$(P_S^{D+A})^* \begin{cases} \frac{\partial u_2}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 u_2}{\partial \xi^2}, & 0 < \xi < \infty; t^* > 0 \\ t^* = 0: u_2 = 1 \\ \xi = -0: \gamma_2 \frac{\partial u_2}{\partial \xi} = -\gamma_2 \\ \xi \rightarrow \infty: u_2 \rightarrow 1 \end{cases} \quad (8)$$

Aplicînd transformata Laplace problemelor (P_E^{D+A}), respectiv (P_S^{D+A}) și luînd apoi transformatele inverse se obțin soluțiile căutate. Pentru soluție:

$$\begin{cases} u_2(\xi, t^*) = 1 + \gamma_2 \left\{ 2 \sqrt{\frac{t^*}{\pi}} e^{-\frac{\xi^2}{2t^*}} - \xi \operatorname{erfc} \frac{\xi}{2\sqrt{t^*}} \right\} \\ -\infty < \xi \leq 0 \end{cases} \quad (9)$$

iar pentru electrod:

$$\begin{cases} u_1(\xi, t^*) = 1 - \gamma_1 \left\{ \frac{1}{2(1+m)} \left[(1+\xi)^2 + 2t^* - \frac{1+3m}{3(1+m)} \right] - 2 \sum_{s=1}^{\infty} a_s(\xi, \theta_s) e^{-\theta_s^2 t^*} \right\} \\ -1 \leq \xi \leq 0 \end{cases} \quad (10)$$

cu $t^* \geq 0$,

unde s-a notat:

$$a_s(\xi, \theta_s) \equiv \frac{\cos \theta_s(1+\xi)}{\theta_s^2[(1+m) \cos \theta_s - m \theta_s \sin \theta_s]} \quad (11)$$

θ_s fiind rădăcinile ecuației transcendente:

$$\operatorname{tg} \theta = -m\theta. \quad (12)$$

Se constată imediat că

$$a_s(0, \theta_s) \equiv \frac{1}{\theta_s^2[(1+m) + m^2 \theta_s^2]} > 0 \quad (13)$$

În vederea rezolvării ec. (12) se fac câteva observații:

$$a) \theta_s \in \left(-s\pi, -\frac{2s-l}{2}\pi \right) \quad (s = 1, 2, \dots)$$

$$\theta_s \rightarrow -\frac{2s-l}{2}\pi \text{ pentru } s \text{ suficient de mare,}$$

b) dacă se pune:

$$\theta_s = -s\pi + \theta_s^* \quad (14)$$

avem

$$\theta_s^* \in \left(0, \frac{\pi}{2} \right)$$

$$\operatorname{tg} \theta_s^* = m(s\pi - \theta_s^*) \quad (s = 1, 2, \dots) \quad (15)$$

c) ținând seama de observațiile de la punctul a) avem.

$$\theta_s = -\frac{2s-l}{2}\pi - \hat{\theta}_s$$

de unde se obține:

$$\begin{cases} \hat{\theta}_s \in \left(0, \frac{\pi}{2} \right) \\ \hat{\theta}_s \rightarrow 0 \text{ pentru } s \rightarrow \infty (s = 1, 2, \dots) \\ \operatorname{tg} \hat{\theta}_s = \frac{1}{m \left[\frac{2s-l}{2}\pi + \hat{\theta}_s \right]} \end{cases} \quad (16)$$

d) rezolvarea ecuațiilor (15) și (16) se poate face numai printr-un procedeu numeric, de exemplu utilizând o metodă iterativă; ținând seama de comportarea asimptotică a cantităților θ_s este comod de a rezolva ec. (16) utilizând o dezvoltare a membrului stâng în serie Taylor în vecinătatea originii, și limitându-ne apoi la un segment de serie. Astfel, problema se reduce la rezolvarea unei ecuații algebrice, care admite o singură rădăcină reală, soluția căutată.

Ne propunem în continuare determinarea unei soluții aproximative, cu alte cuvinte, determinarea unei valori finite $t^* = t_c^*$, așa încît pentru $t^* > t_c^*$ soluția $u_1(\xi, t^*)$ să poată fi aproximată printr-o expresie mai simplă, fără a comite o eroare nepermisă.

Cu notația:

$$\tilde{u}_1(\xi, t^*) = 1 - \frac{\gamma_1}{2(1+m)} \left[(1+\xi)^2 + 2t^* - \frac{1+3m}{3(1+m)} \right] \quad (17)$$

soluția problemei se scrie:

$$u_1(\xi, t^*) = \tilde{u}_1(\xi, t^*) + 2\gamma_1 \sum_{s=1}^{\infty} a_s(\xi, \theta_s) e^{-\theta_s^2 t^*} \begin{cases} -1 \leq \xi \leq 0 \\ t \geq 0 \end{cases} \quad (18)$$

cu mențiunea că:

$$|a_s(\xi, \theta_s)| \rightarrow 0, \text{ pentru } s \rightarrow \infty.$$

Considerăm aproximarea lui $u_1(\xi, t^*)$ care păstrează un singur termen din serie. Determinăm valoarea t_c^* prin condiția:

$$\left| \frac{a_2(0, \theta_2) \cdot e^{-\theta_2^2 t_c^*}}{a_1(0, \theta_1) \cdot e^{-\theta_1^2 t_c^*}} \right| = \varepsilon$$

unde ε este o cantitate precizată, aleasă în funcție de exigențe; de aici obținem în mod explicit valoarea lui $t_c^* = t_c^*(\varepsilon)$:

$$t_c^* = \frac{1}{\theta_2^2 - \theta_1^2} \ln \frac{a_2(0, \theta_2)}{\varepsilon a_1(0, \theta_1)} \quad (19)$$

În concluzie, avem:

$$\begin{cases} u_1(0, t^*) \cong \tilde{u}_1(0, t^*) + 2\gamma_1 a_1(0, \theta_1) e^{-\theta_1^2 t^*} \\ t^* \geq t_c^* \end{cases} \quad (20)$$

unde

$$\tilde{u}_1(0, t^*) = 1 - \frac{\gamma_1}{3(1+m)^2} [1 + 3(1+m)t^*] \quad (21)$$

Relația (20) poate servi la determinarea lui τ^* prin condiția $u_1(0, \tau^*) = 0$. Avem imediat:

$$\alpha \tau^* + \beta = e^{-\theta_1^2 \tau^*} \quad (22)$$

unde s-a notat:

$$\begin{cases} \alpha = \frac{1}{2(1+m) \cdot a_1(0, \theta_1)} \\ \beta = \frac{1}{6(1+m)^2 a_1(0, \theta_1)} - \frac{1}{2\gamma_1 a_1(0, \theta_1)}. \end{cases}$$

Rezolvarea ecuației transcendente (22) se poate face grafic, sau printr-un procedeu iterativ; tehnica analogică se aplică de asemenea fără nici o dificultate.

Pentru $m = m^*$, constant, membrul stîng al ec. (22) în raport cu τ^* reprezintă o familie de drepte paralele. Intersecția lor cu exponențiala $e^{-\theta_1^2 \tau^*}$ determină valoarea timpului de tranziție $\tau^* = \tau^*(\gamma)$.

Dacă $\tau^* \geq t_c^*$, este posibil să determinăm o valoare finită, t_f^* , așa încît:

$$u_1(0, t^*) \approx \tilde{u}_1(0, t^*) \quad (23)$$

pentru $t^* \geq t_f^*$.

Valoarea t_f^* se determină prin condiția ca:

$$\frac{u_1(0, t_f^*) - \tilde{u}_1(0, t_f^*)}{u_1(0, t_f^*)} = \varepsilon^*, \quad \varepsilon^* \text{ precizat,}$$

condiție care se traduce prin:

$$\alpha^* t_f^* + \beta^* = e^{-\theta_1 t_f^*} \quad (24)$$

unde

$$\alpha^* \equiv \frac{1}{2(1+m) \cdot a_1(0, \theta_1)} \cdot \frac{\varepsilon^*}{1-\varepsilon^*} \approx \frac{\varepsilon^*}{2(1+m) \cdot a_1(0, \theta_1)}$$

$$\beta^* \equiv \frac{3(1+m)^2 - \gamma}{6\gamma(1+m)^2} \cdot \frac{\varepsilon^*}{a_1(0, \theta_1)} \approx \frac{3(1+m)^2 - \gamma}{6\gamma(1+m)^2 \cdot a_1(0, \theta_1)} \varepsilon^*.$$

Ținînd seama de dependența:

$$\alpha^* = \alpha^*(m)$$

$$\beta^* = \beta^*(m, \gamma)$$

soluția ecuației transcendente (24) determină valoarea finită $t_f^* = t_f^*(m, \gamma)$.

Dacă $\tilde{u}(0, t_f^*) > 0$, atunci putem determina valoarea timpului de tranziție τ^* prin condiția: $\tilde{u}(0, \tau^*) = 0$; această condiție implică:

$$\tau^* = \frac{1+m}{\gamma} - \frac{1}{3(1+m)} \quad (25)$$

sau transcrisă în mărimi fizice:

$$\tau = \frac{nFC^0(l+K)}{i} - \frac{l^2}{3D(l+K)} \quad (26)$$

Deci dependența $i\tau$ vs. i este liniară:

$$i\tau = nFC^0(l+K) - \frac{l^2}{3D(l+K)} i$$

ca și în cazul difuziei pure în electrod finit [3], panta și ordonata la origină conținînd constanta de echilibru de adsorbție.

Această relație a fost verificată experimental, atît pentru hidrogen cît și pentru denteriu [4].

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., Conf Rep Chime Fizică Generală și Aplicată, București, 1-4 sept 1970, 177
3. Christensen, C. R și Anson, F. C., Anal Chem, **35**, 205 (1963).
4. Bota, F., Bucur, R. V și Covaci, L., Studia Univ Babeş-Bolyai, ser Phys, f 2, 1972

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА, РАСТВОРЕННОГО В ТОНКОМ СЛОЕ ПАЛЛАДИЯ, ПУТЕМ ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ ПОСТОЯННОМ ТОКЕ
(Резюме)

Изложена математическая трактовка вопроса анодного окисления водорода, растворенного в тонком слое палладия, путем электролиза при постоянном токе. Общая реакция обусловлена двумя частичными процессами: диффузией и адсорбцией. Предполагая быстрое равновесие между адсорбированным и абсорбированным водородом, по линейной изотерме, решение дифференциального уравнения диффузии в конечном слое, с начальными и граничными условиями, приводит к установлению зависимости между $i\tau$ и i .

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

The mathematical treatment of the anodic oxidation of the hydrogen contained in a thin palladium layer, by the electrolysis in constant current is presented. The overall reaction is determined by two partial processes: diffusion and adsorption. A rapid equilibrium between adsorbed and absorbed hydrogen is supposed according to a linear isotherm. The solution of differential diffusion equation leads to a linear dependence between $i\tau$ and i .

THE MAGNETIC BEHAVIOUR OF THE ALLOYS WITH HIGH CONCENTRATION OF MANGANESE IN CHROMIUM

IULIU POP, VASILE IUȘAN and ALIN GIURGIU

1. Introduction. The pure metals α -Cr and α -Mn below transition temperature 312 K and 95 K respectively, are antiferromagnetic. Over Néel temperature, chromium has a quadratic temperature dependence of Pauli type paramagnetism, without localized magnetic moments. The magnetic structure below Néel temperature of chromium is of S.D.W type in the conduction electrons system (Wilkinson, Wollan, Koehler and Cable, 1962), while α -Mn below 95 K is an antiferromagnetic with complicated noncollinear magnetic structure, because of his localized magnetic moments distribution in four magnetic nonequivalent positions (Yamagata and Asayama, 1972)

Because of this difference in magnetic structure of the components the chromium-manganese alloys represent a very particular metallic magnetic system which was very intensively investigated in the last years. The most investigated alloys, were the less concentrated chromium-manganese alloys, in which has been studied especially the change in chromium by alloying with manganese (de Vries, 1959, Hamaguchi, Wollan and Koehler, 1965, Bastow, 1966, Koehler, Moon, Trego and Mackintosh, 1966, Suzuki, 1966, Gutman and Stanford 1971).

The study of the magnetic structure by neutron diffraction (Kasper and Waterstrat, 1958, Hamaguchi and Kunitomi, 1964), of the temperature dependence of the electric resistivity (Hamaguchi and Kunitomi, 1964) and of the specific heat (Pepperhoff and Ettwig, 1968) in chromium-manganese alloys pointed out the existence of the antiferromagnetic phase up to equiatomic concentration.

The experimental data existing in literature relative to the temperature dependence of the magnetic susceptibility are somewhat contradictory. Taniguchi, Tebble and Williams (1962) in their study on temperature dependence of the magnetic susceptibility on chromium-manganese alloys containing from 10 to 50%, manganese, have not observed any anomaly corresponding to the Néel temperature, while Wachtel and Bartelt (1964) have obtained a little anomaly (maximum), on the temperature dependence of the magnetic susceptibility up to 16.8% manganese, and Hamaguchi and Kunitomi (1964) up to 25.3% manganese.

2 Experimental procedure. The temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility has been studied for nine samples of chromium-manganese system having the concentrations between 32 and 50 wt% Mn. The magnetic susceptibility has been measured in the temperature range from 100 to 950° K, using a Weiss-Forrer balance (Pop and Chechernicov, 1964)

3. Experimental results and discussions. The temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility $\chi^{-1}(T)$ for chromium-manganese alloys containing from 32 to 50% manganese, is presented in fig. 1 and 2.

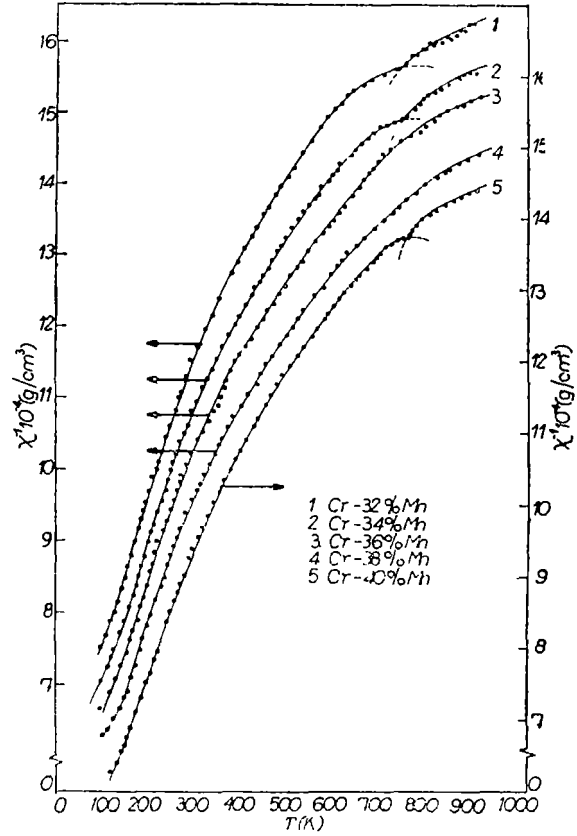


Fig 1 The temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility of Cr-Mn alloys with 32, 34, 36, 38 and 40 wt% Mn concentration

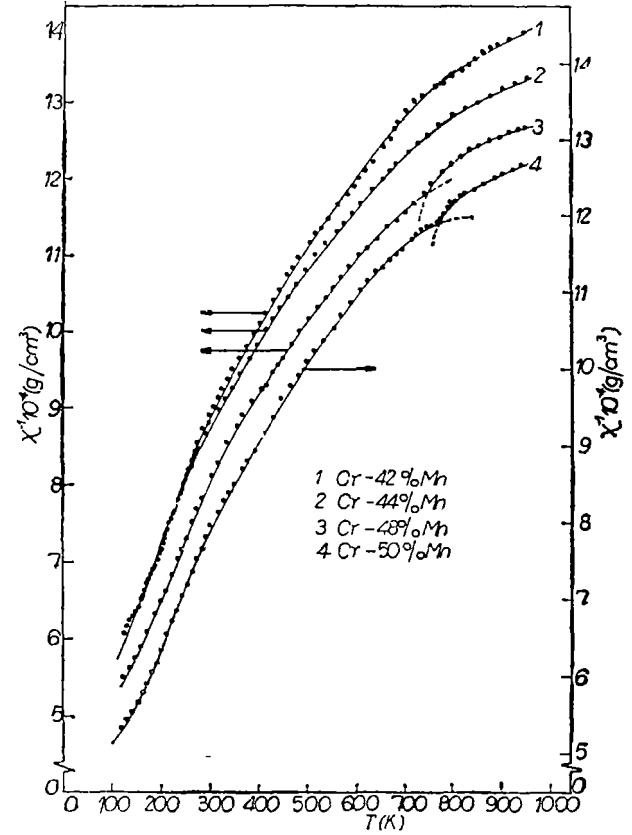


Fig. 2. The temperature dependence of the reciprocal magnetic susceptibility of Cr-Mn alloys with 42, 44; 48 and 50 wt% Mn concentration

From this temperature dependence one can see the presence of the localized magnetic moments. Superposed on Langevin type susceptibility of the localized magnetic moments, appears the ordered magnetic effect of the conduction electrons, marked by curvature to the temperature axis of the curve $\chi^{-1}(T)$. At high temperatures, appears an anomaly on the curves $\chi^{-1}(T)$ marked by dashed line, corresponding to the Néel temperature at about 770 K.

The temperature dependence of the magnetic susceptibility for these alloys between 100 and 950 K, can be described by a Curie-Weiss law

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} + \Delta\chi$$

where $\Delta\chi$ is the part of the magnetic susceptibility containing the anti-ferromagnetic susceptibility of the itinerant electrons, Pauli susceptibility and diamagnetic terms (Landau and orbital).

If we consider in first approximation $\Delta\chi$ as a temperature independent term, but depending on the manganese concentration in alloys, then we can write down that $\Delta\chi = \chi_0$. With this supposition we have represented the temperature dependence of the $(\chi - \chi_0)^{-1}$ obtaining linear dependence for investigated alloys which are shown in fig. 3 and 4. This part of the magnetic susceptibility described the Langevin paramagnetism of the localized magnetic moments.

From the slope of lines we have determined the Curie constant, C , and consequently the effective magnetic moment per alloys atom. Exten-

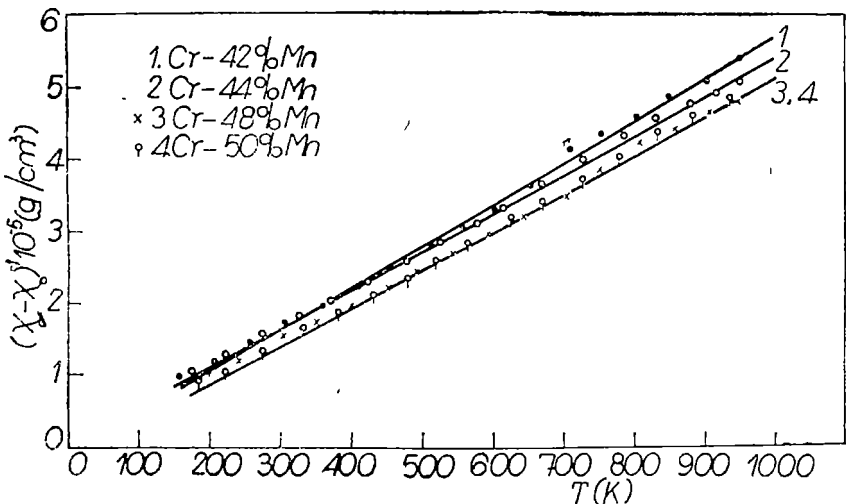


Fig 3. The curves $(\chi - \chi_0)^{-1}$ versus temperature of Cr-Mn alloys with 32, 34, 36, 38 and 40 wt% Mn concentration

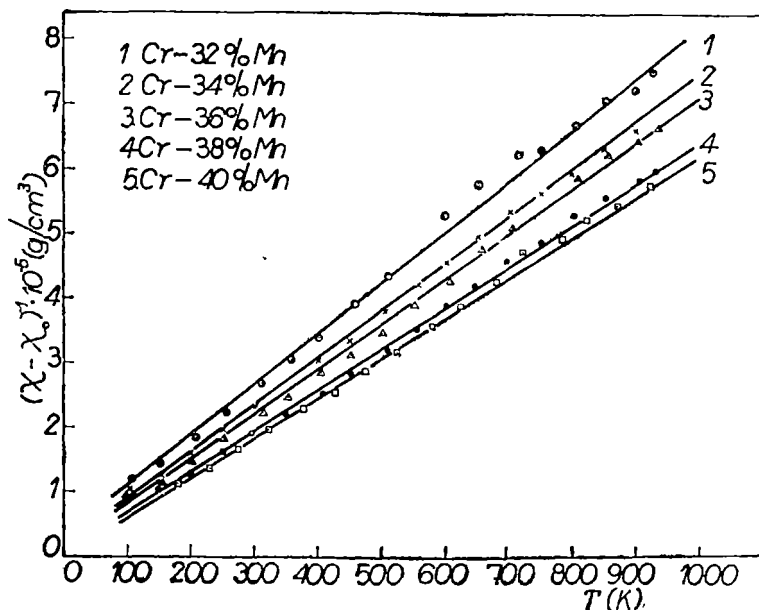


Fig 4 The curves $(\chi - \chi_0)^{-1}$ versus temperature of Cr-Mn alloys with 42, 44, 48 and 50 wt% Mn concentration

ding this procedure over the less manganese concentrated alloys, down to 12% manganese, which were studied in another paper (Iuşan, Pop and Chechernicov, 1973) we can represent the concentration dependence of the effective magnetic moment per alloys atom and per manganese atom as it is showed in fig. 5.

From this figure one can see that with the increasing of the manganese concentration, the effective magnetic moment per alloys atom increases monotonously up to the value 0.90. for the equiatomic concentration. This value is in good agreement with that obtained by neutron diffraction by Kasper and Waterstrat (1958).

Considering that only manganese atoms possess a localized magnetic moment, we have determined the value of the magnetic moment per manganese atom, which decreases linearly with the increasing of the manganese content, as we can see from the fig. 5, line 2.

By extrapolation of the line 2 up to the pure manganese we have obtained the value of the magnetic moment per manganese in good agreement with the average value obtained by neutron diffraction for the α -Mn by Yamagata and Asayama (1972).

On the other hand, the linear decreasing of the magnetic moment per manganese atom in chromium-manganese alloys is in good agreement with the concentration dependence of the hyperfine field at the manga-

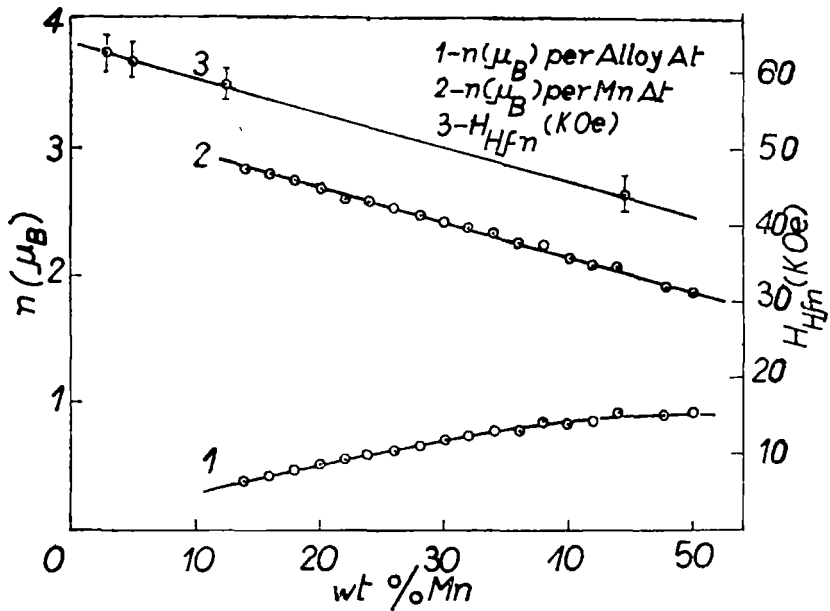


Fig 5. The manganese concentration dependence of the effective magnetic moment per alloy atom and per manganese atom in comparison with the internal field of the manganese nucleus.

nese nucleus, determined by nuclear magnetic resonance by T a k e n a k a and A s a y a m a (1971), as one can see from fig. 5, line 3. It is well known that the hyperfine field and magnetic moment are connected. Thus between the variation of the hyperfine field ΔH expressed in kOe and the variation of the magnetic moment expressed in μ_B we can write the following relation

$$\Delta H_{hf} = a\Delta\mu$$

where „a” is a constant of proportionality, which in this case has the value $17.2 \text{ kOe}/\mu_B$.

Using the proportionality between hyperfine field variation and magnetic moment variation per manganese atom and supposing a linear variation of the magnetic moment against the concentration for less manganese concentration, we have separated from temperature dependence of the magnetic susceptibility a Curie-Weiss term, $C/(T - \theta)$, and a $\Delta\chi$ term. The used procedure is graphically illustrated in fig. 6.

From this figure one can see that the approximation is generally valid at low temperature, below 500 K, for the 22% wt manganese concentration as it is represented in fig. 6. For less concentrated alloys, $\Delta\chi$ is temperature dependent and it has a similar behaviour as pure chromium, as one can see in fig. 7, where are plotted $\Delta\chi(T)$ for the 12; 14; 16

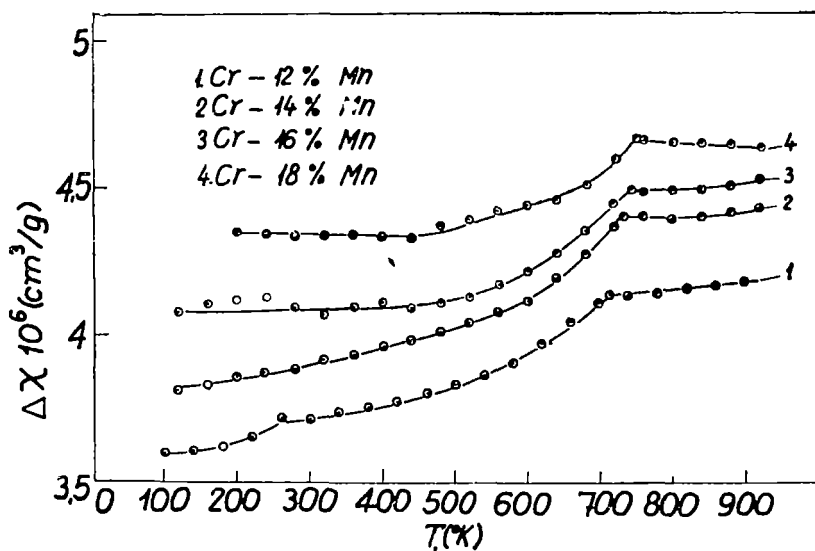


Fig. 6. The temperature dependence of the magnetic susceptibility, Curie-Weiss $C/(T - \theta)$ and $\Delta\chi$ term, for Cr-22 wt% Mn sample.

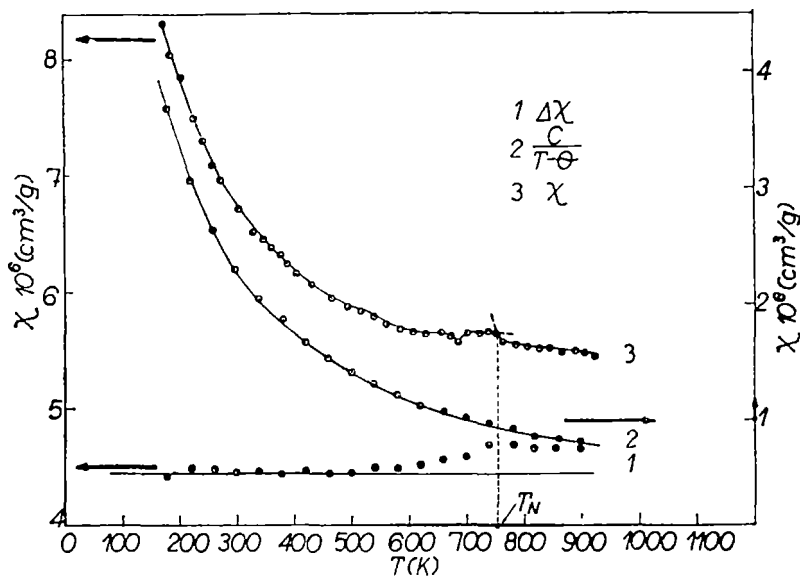


Fig 7. $\Delta\chi$ terms from the magnetic susceptibility versus temperature of samples with 12, 14, 16; and 18 w t% Mn.

and 18% wt. manganese. A similar picture is also obtained for alloys below these concentrations. For the more concentrated alloys than 22% Mn, the approximation $\Delta\chi = \chi_0$ is generally valid and χ_0 is near linearly dependent of the manganese concentration

Representing the concentration dependence of the Néel temperature determined from the magnetic susceptibility anomaly for all chromium-manganese alloys investigated by us (from 2 to 50% manganese) we have obtained the magnetic phase diagram, which is showed in fig. 8.

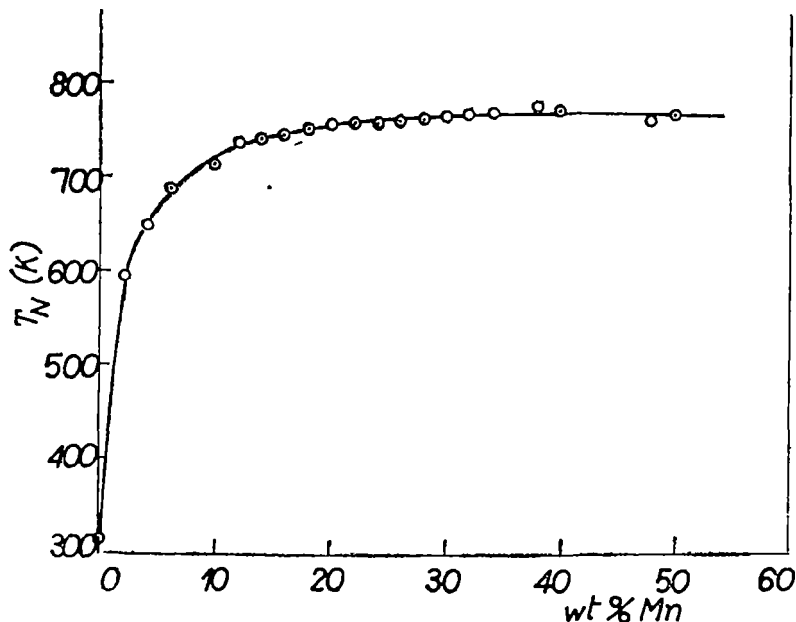


Fig 8 The manganese concentration dependence of the Néel temperature for all, by us investigated, Cr-Mn alloys

This diagram is in qualitative agreement with phase diagram for less concentrated alloys determined by neutron diffraction, specific heat and electric resistivity measurements, which were made by other authors, but in our case the statistic distribution is not so large. From this figure one can see that Néel temperature increases intensively with manganese concentration below 10% manganese from 312 up to 700 K, but for more concentrated alloys increases very slowly up to 770 K corresponding to equiatomic concentration.

4. Conclusions. The study of the temperature dependence of the magnetic susceptibility in a large temperature range allowed us to determine

the transition temperature from the antiferromagnetic domain in the paramagnetic domain, for some chromium-manganese alloys with high manganese concentration.

From the temperature dependence of the magnetic susceptibility, we have separated a Curie-Weiss term, from which we have determined the value of the effective magnetic moment.

Attributing the localized magnetic moment only to the manganese atoms, we have obtained a linear concentration dependence of the magnetic moment, per manganese atom.

The linear concentration decreasing of the magnetic moment per manganese atom is in good agreement with the concentration dependence of the hyperfine field on manganese nucleus, determined from N.M.R. data by Takenaka and Asayama (1971).

Using the linear concentration dependence of the magnetic moment per manganese atom we have separated for the less manganese concentrated alloys, the Curie-Weiss term determined by the localized magnetic moment of manganese, and the $\Delta\chi$ term which was interpreted as a contribution resulting from band antiferromagnetism of itinerant electrons.

From the anomaly of the magnetic susceptibility corresponding to the Néel temperature for all by us investigated chromium-manganese alloys, we have obtained the magnetic phase diagram

(Received March 10, 1974)

REFERENCES

- 1 Bastow, T J, Proc Phys Soc, **88**, 935 (1966)
- 2 Gutman, E J and Stanford, L, Phys Rev B Solid State, **4**, 4026 (1971).
- 3 Hamaguchi, Y and Kunitomi, N, J Phys Soc Jap, **19**, 1849 (1964)
- 4 Hamaguchi, Y Wollan, E O and Koehler, W C, Phys Rev, **138** A, 737 (1965)
- 5 Inşan, V, Pop, I and Chechernicov, V I, Physica Status Solidi (b), **58**, 785 (1973)
- 6 Kasper, J S and Waterstrat, R M, Phys Rev, **109**, 1551 (1958)
- 7 Koehler, W. G, Moon, R M, Trego, A and Mackintosh, A R, Phys Rev, **151**, 405 (1966)
- 8 Pepperhoff, W and Ettwig, H, Z Angew, Phys, **24**, 88 (1968)
9. Pop, I, Chechernicov, V I, Pribori i Tehnica Experimenta, **5**, 180 (1964)
10. Suzuki, T, J Phys Soc Jap, **21**, 442 (1966)
11. Takenaka, H and Asayama, K, J Phys Soc Jap, **31**, 299 (1971)
- 12 Taniguchi, S, Tebble, R S and Williams, D E G, Proc of the Royal Soc, **265**, 502 (1962)
- 13 De Vries, G, Le journal de Physique et le Radium, Tom **20**, 438 (1959)
- 14 Wachtel, E and Bartelt, C, Z fur Metallkunde, **53**, 29 (1964)
- 15 Wilkinson, C R, Wollan, E O, Koehler, W C and Cable, R, Phys. Rev, **127**, 2080 (1962)
16. Yamagata, H. and Asayama, K, J Phys Soc Jap, **33**, 400 (1972)

PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE ALIAJELOR CU MARE CONCENTRAȚIE DE MANGAN ȘI CROM

(R e z u m a t)

Prin studiul dependenței de temperatură a susceptibilității magnetice a unor aliaje de crom-mangan, cu concentrație ridicată de mangan (32—50% Mn), s-a pus în evidență coexistența antiferomagnetismului de bandă și a paramagnetismului de tip Langevin al momentelor magnetice localizate de mangan. S-a stabilit o corelație între momentele magnetice pe atom de mangan și câmpul hiperfin pe nucleul de mangan determinat prin rezonanța nucleară.

În intervalul de temperatură 100—950 K s-a stabilit că electronii de conductibilitate sînt ordonați magnetic sub forma undelor de densitate de spin, iar momentele magnetice localizate ale atomilor de mangan sînt dezordonate, cauzînd un paramagnetism de tip Langevin.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ С БОЛЬШОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ МАРГАНЦА В ХРОМЕ

(Резюме)

Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости некоторых хром-марганцевых сплавов, с высокой концентрацией марганца (32 — 50% Mn), выявило существование полосного антиферромагнетизма и парамагнетизма типа Ланжевена локализованных магнитных моментов марганца. Установлена корреляция между магнитными моментами атома марганца и сверхтонким полем ядра марганца, определенным путем ядерного резонанса.

В температурном интервале 100 — 950 К установлено, что электроны проводимости магнитно упорядочены в виде волн спиновой плотности, а локализованные магнитные моменты атомов марганца являются беспорядочными, вызывая парамагнетизм типа Ланжевена.

DEPENDENȚA DE SPIN A FORȚELOR NUCLEARE

NICOLAE IONESCU—PALLAS*

Problema dependenței de spin a energiei de interacțiune dintre nucleoni este de o deosebită importanță în fizica nucleară. O dată această dependență cunoscută, se pot face calcule de structură, adoptînd pentru potențialele radiale expresii empirice dependente de anumiți parametri ce pot fi optimizați. Deoarece nu există în manualele de fizică nucleară o demonstrație simplă și completă pentru explicitarea respectivei dependențe, redăm mai jos o demonstrație propusă de noi.

Operatorul energiei de interacțiune dintre doi nucleoni trebuie să fie o funcțiune scalară de cei trei invarianți clasici față de rotațiile și oglinzirea sistemului de referință

$$r_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|, \quad X = \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2, \quad Y = 3(\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{n})(\vec{\sigma}_2 \cdot \vec{n}) - \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2$$

($\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2$ sînt operatorii de spin ai nucleonilor).

Operatorul Y ține seama de caracterul „tensorial” al forțelor nucleare și este astfel construit încît $\vec{Y} = 0$. Această proprietate se poate verifica direct ținînd seama că

$$\vec{n} = \frac{\vec{r}_{12}}{r_{12}} \text{ și că } \bar{x}_{12}^2 = \bar{y}_{12}^2 = \bar{z}_{12}^2 = \frac{1}{3} r_{12}^2.$$

Să considerăm în consecință următoarea expresie

$$U_{12} = F(r_{12}, X, Y).$$

Admitem că funcțiunea F este analitică de clasă nespecificată, în raport cu toate cele trei variabile. În demonstrația care urmează nu vom mai scrie explicit dependența de r_{12} . Ne propunem să aflăm dependența de variabilele operaționale X, Y . În acest scop, vom deduce mai întîi cîteva teoreme importante privind mărimile X și Y .

Prin calcul direct în care se ține seama de următoarele proprietăți ale matricilor σ

$$[\sigma_{1\alpha}, \sigma_{1\beta}] \neq 0, \quad [\sigma_{2\alpha}, \sigma_{2\beta}] \neq 0, \quad [\sigma_{1\alpha}, \sigma_{2\beta}] = 0$$

$\sigma_{1\alpha} \sigma_{1\beta} = i\sigma_{1\gamma}$; $\sigma_{2\alpha} \sigma_{2\beta} = i\sigma_{2\gamma}$, (α, β, γ) perm cicl. (1, 2, 3) se poate calcula pătratul lui X . Rezultatul este

$$X^2 = 3I - 2X$$

unde prin I am notat matricea unitate care acționează în spațiul coordonatelor celor doi nucleoni. Înmulțind relația de mai sus cu X și ținînd seama de expresia lui X^2 în funcție de X și I ajungem la concluzia că

* Institutul de fizică atomică, București

și X^3 este funcție liniară de aceste din urmă mărimi. Din aproape în aproape, se demonstrează rezultatul următor

$$X^N = a_N I + (1 - a_N)X$$

(S-a folosit observația că suma coeficienților din expresia liniară a lui X^k este întotdeauna 1.) Pentru a determina expresiile coeficienților a_N folosim următorul procedeu. Înmulțim relația de mai sus cu X iar rezultatul acestei operații

$$X^{N+1} = 3(1 - a_N) I + [1 - 3(1 - a_N)]X$$

îl identificăm cu

$$X^{N+1} = a_{N+1} I + (1 - a_{N+1})X.$$

Rezultă următoarea ecuație funcțională

$$a_{N+1} = 3(1 - a_N)$$

pentru a cărei rezolvare procedăm prin iterații succesive

$$\begin{aligned} a_{N+1} &= 3 - 3a_N = 3 - 3^2 + 3^2 a_{N-1} = \dots \\ &= 3 - 2^2 + \dots + (-1)^{p-1} \cdot 3^p - [1 - a_{N+1-p}]. \end{aligned}$$

Obținem în acest fel

$$a_N = -\frac{3}{4} [(-3)^p - 1] + (-3)^p a_{N-p}$$

Din identitatea $X^1 = X$ rezultă că $a_1 = 0$. Făcînd în expresia de deasupra a lui a_N , $p = N - 1$, obținem rezultatul dorit sub forma

$$a_N = \frac{3}{4} + \frac{1}{4} (-3)^N.$$

În consecință

$$X^N = \frac{1}{4} [3 + \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2] + \frac{1}{4} (-3)^N [1 - \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2].$$

Dacă facem în această expresie $N = 0$ obținem pentru puterea zero a lui X matricea unitate

$$X^0 = I.$$

Cunoașterea expresiei care dă puterea $N - a$ a lui X ne permite să scriem explicit expresia oricărei funcții $f(X)$. Într-adevăr, se obține ușor rezultatul

$$f(X) = \sum_{0 \leq k}^{\infty} f_{(0)}^{(k)} \frac{X^k}{k!} = \frac{1}{4} [3 + \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2] f(1) + \frac{1}{4} [1 - \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2] f(-3)$$

care poate fi pus sub forma alternativă

$$f(X) = \frac{1}{4} [3 f(1) + f(-3)] I + \frac{1}{4} [f(1) - f(-3)] X.$$

Să calculăm acum produsul operatorilor X și Y . Obținem succesiv

$$\begin{aligned} XY &= [3 (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{n})(\vec{\sigma}_2 \cdot \vec{n}) - \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2] (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) = 3(\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{n})(\vec{\sigma}_2 \cdot \vec{n})(\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) - \\ &- (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2)^2 = 3[(\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{n}) \vec{\sigma}_1] \cdot [(\vec{\sigma}_2 \cdot \vec{n}) \vec{\sigma}_2] - [3 - 2\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2] \end{aligned}$$

Pentru transformarea ultimelor paranteze ne folosim de proprietățile matricilor σ date la începutul acestei secțiuni. Rezultă următoarele identități

$$\begin{aligned} [(\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{n}) \vec{\sigma}_1] \cdot [(\vec{\sigma}_2 \cdot \vec{n}) \vec{\sigma}_2] &\equiv [I\vec{n} - i(\vec{n} \times \vec{\sigma}_1)] \cdot [I\vec{n} - i(\vec{n} \times \vec{\sigma}_2)] \\ &\equiv I - i [\vec{n}(\vec{n} \times \vec{\sigma}_2) + (\vec{n} \times \vec{\sigma}_1)\vec{n}] - (\vec{n} \times \vec{\sigma}_1)(\vec{n} \times \vec{\sigma}_2) \\ &\equiv I - (\vec{n} \times \vec{\sigma}_1)(\vec{n} \times \vec{\sigma}_2). \end{aligned}$$

Produsul YX devine acum

$$YX = 2 \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 - 3 (\vec{n} \times \vec{\sigma}_1)(\vec{n} \times \vec{\sigma}_2) = -\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 + 3 (\vec{n} \vec{\sigma}_1)(\vec{n} \vec{\sigma}_2) = Y.$$

Produsul celor doi factori în ordine inversă, adică XY va avea aceeași expresie

$$\begin{aligned} XY &= -3 + 2\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 + 3[\vec{\sigma}_1(\vec{n} \vec{\sigma}_1)][\vec{\sigma}_2(\vec{n} \vec{\sigma}_2)] = \\ &= -3 + 2\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 + 3[(\vec{n} \vec{\sigma}_1) \vec{\sigma}_1][(\vec{n} \vec{\sigma}_2) \vec{\sigma}_2] = YX. \end{aligned}$$

Din aproape în aproape se ajunge la următorul rezultat general

$$X^N Y = Y X^N = Y.$$

Din acesta rezultă imediat un altul pe care-l vom folosi mai departe

$$X^p Y^q = Y^q X^p = Y^q.$$

Pentru explicitarea funcțiunii F în raport cu variabilele XY ne mai trebuie încă să cunoaștem expresia lui Y^N . Vom proceda ca și pînă acum, prin inducție. Calculăm mai întîi Y^2

$$\begin{aligned} Y^2 &= [3(\vec{\sigma}_1 \vec{n})(\vec{\sigma}_2) - \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2] \cdot [3(\vec{\sigma}_1 \vec{n})(\vec{\sigma}_2 \vec{n}) - \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2] = \\ &9(\vec{\sigma}_1 \vec{n})^2 (\vec{\sigma}_2 \vec{n})^2 - 3\{[(\vec{\sigma}_1 \vec{n})(\vec{\sigma}_2 \vec{n})](\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2) + (\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2)[(\vec{\sigma}_1 \vec{n})(\vec{\sigma}_2 \vec{n})]\} + (\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2)^2 \\ &= 9 - 2\{Y + \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2\}(\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2) + (\vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2)^2 = 6 - 2Y + 2X. \end{aligned}$$

Prin înmulțiri succesive, obținem primele puteri ale lui Y

$$\begin{aligned} Y^2 &= +6I + 2X - 2Y \\ Y^3 &= -12I - 4X + 12Y \\ Y^4 &= +72I + 24X - 40Y. \\ \dots & \quad \dots \quad \dots \quad \dots \end{aligned}$$

Este limpede că orice putere a lui Y va fi o combinație liniară între matricea unitate I și cei doi operatori X și Y . De asemenea este evidentă alternanța semnelor. Putem deci scrie într-un mod general

$$Y^N = (-1)^N \{a_N I + b_N X - c_N Y\}.$$

Din inspectarea primelor puteri ale lui Y rezultă însă că între coeficienții a_N și b_N are loc relația

$$b_N = \frac{1}{3} a_N$$

care ne permite reducerea ordinului sistemului de ecuații recurente. Avem prin urmare de determinat numai doi coeficienți din formula

$$Y^N = (-1)^N \left\{ a_N \left(I + \frac{1}{3} X \right) - c_N Y \right\}$$

Prin înmulțirea cu Y rezultă expresia

$$Y^{N+1} = (-1)^{N+1} \left\{ 6c_N \left(I + \frac{1}{3} X \right) - \left(\frac{4}{3} a_N + 2c_N \right) Y \right\}$$

care trebuie identificată în

$$Y^{N+1} = (-1)^{N+1} \left\{ a_{N+1} \left(I + \frac{1}{3} X \right) - c_{N+1} Y \right\}$$

Din identificare se obține un sistem de două ecuații recursive între mărimile a și b

$$\begin{aligned} 6c_N &= a_{N+1} \\ 6c_{N+1} &= \frac{4}{3} a_N + 2c_N. \end{aligned}$$

Eliminând pe c , obținem pentru a ecuația de ordinul 2

$$a_{N+2} - 2a_{N+1} - 8a_N = 0$$

care trebuie rezolvată în condițiile $a_1 = 0$, $a_2 = 6$. În acest scop să considerăm următoarea funcție

$$f(x) = \sum_1^{\infty} a_k x^k$$

pentru care admitem că există un anumit domeniu de convergență în jurul originii.

Se găsește fără dificultate că $f(x)$ satisface identitatea

$$f(x) \left[\frac{1}{x^2} - \frac{2}{x} - 8 \right] - 6 \equiv \sum_{k=1}^{\infty} [g_{k+2} - 2a_{k+1} - 8a_k] x^k.$$

Anulînd membrul drept al identității de mai sus, găsim funcțiunea generatoare a coeficienților a

$$f(x) = \frac{6x^2}{(1+2x)(1-4x)} \equiv x \left[\frac{1}{1-4x} - \frac{1}{1+2x} \right].$$

Din dezvoltarea în serie a fracțiilor algebrice rezultă, prin comparare cu expresia inițială a funcțiunii $f(x)$, formula căutată pentru coeficienții a

$$a_N = [4^{N-1} + (-1)^N 2^{N-1}].$$

Rezultatul așteptat se exprimă acum prin formula

$$Y^N = (-1)^N \left\{ [4^{N-1} + (-1)^N 2^{N-1}] \left(I + \frac{1}{3} X \right) - \frac{1}{6} [4^N - (-1)^N 2^N] Y \right\}.$$

O funcțiune analitică arbitrară de variabilă Y se explicităză sub forma

$$f(Y) = \left[\frac{1}{4} f(-4) + \frac{1}{2} f(2) \right] \left(I + \frac{1}{3} X \right) - \frac{1}{6} [f(-4) - f(2)] Y.$$

Un pic de atenție trebuie acordat cazului $N = 0$ în formula puterilor la Y . În acest caz nu se ajunge la matricea unitate ci la operatorul idempotent

$$A = Y^0 = \frac{3}{4} + \frac{1}{4} X$$

Se poate arăta simplu că $A^N = A$ și că $\ln A = 0^*$ complementul lui A în raport cu matricea unitate este de asemenea un operator idempotent

$$B = I - Y^0 = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} X.$$

Produsul operatorilor A și B este nul, astfel că ei pot fi considerați ca divizori ai lui zero.

Cunoscînd acum proprietățile intrinseci și reciproce ale operatorilor X și Y sîntem în măsură să explicităm o funcție arbitrară, analitică în

* Orice operator idempotent satisface o ecuație de forma $f(A) = Af(1)$, de unde $\ln A = A \ln(1) = 0$

raport cu aceste mărimi. Prin același procedeu de dezvoltare în serie, obținem de data aceasta

$$\begin{aligned} g(X, Y) &= g(0, 0) + \frac{1}{1!} [Xg_X^I(0, 0) + Yg_Y^I(0, 0)] + \\ &+ \frac{1}{2!} \{X^2g_{X^2}^{II}(0, 0) + 2Yg_{XY}^{II}(0, 0) + Y^2g_{Y^2}^{II}(0, 0)\} + \\ &+ \frac{1}{3!} \{X^3g_{X^3}^{III}(0, 0) + 3Yg_{X^2Y}^{III}(0, 0) + 3Y^2g_{XY^2}^{III}(0, 0) + Y^3g_{Y^3}^{III}(0, 0)\} + \dots \end{aligned}$$

(În dezvoltarea de mai sus s-a ținut seama de proprietățile produselor de forma X^pY^q) Ordonăm seria după puterile operatorului Y .

$$\begin{aligned} g(X, Y) &= g(X, 0) + \frac{Y}{1!} \left[g_Y^I(0, 0) + \frac{1}{1!} g_{YX}^{II}(0, 0) + \frac{1}{2!} g_{YX^2}^{III}(0, 0) + \dots \right] + \\ &+ \frac{Y^2}{2!} \left[g_{Y^2}^{II}(0, 0) + \frac{1}{1!} g_{Y^2X}^{III}(0, 0) + \frac{1}{2!} g_{Y^2X^2}^{IV}(0, 0) + \dots \right] + \dots = \\ &= g(X, 0) + \frac{Y}{1!} g_Y^I(1, 0) + \frac{Y^2}{2!} g_{Y^2}^{II}(1, 0) + \dots \end{aligned}$$

Seria obținută încă se mai poate restrînge pentru a conduce la rezultatul final

$$g(X, Y) = g(X, 0) + g(1, Y) - g(1, 0).$$

În baza acestui rezultat important, precum și a celorlalte două anterioare privind expresiile unor funcții arbitrare $f(X)$ și $f(Y)$, operatorul interacției între doi nucleoni capătă forma explicită căutată.

$$\begin{aligned} U_{12}(r, X, Y) &= \frac{1}{4} \{-F(r, 1, 0) + F(r, -3, 0) + F(r, 1, -4) + 2F(r, 1, 2)\} I \\ &+ \frac{1}{4} \left\{ +F(1, r, 0) - F(r, -3, 0) + \frac{1}{3} F(r, 1, -4) + \frac{2}{3} F(r, 1, 2) \right\} X \\ &- \frac{1}{6} \{F(r, 1, -4) - F(r, 1, 2)\} Y. \end{aligned}$$

Sub o formă concentrată, rezultatul de mai sus poate fi scris astfel

$$U_{12} = V_1(r) I + V_2(r) X + V_3(r) Y \quad \text{Q.E.D.}$$

(Intrat în redacție la 3 octombrie 1973)

СПИНОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЯДЕРНЫХ СИЛ
(Резюме)

В статье дается простое и полное доказательство для объяснения спиновой зависимости энергии взаимодействия нуклеонов.

SPIN DEPENDENCE OF THE NUCLEAR FORCES
(Summary)

The explicit expression of the nuclear two body potential energy operator, in terms of the spin invariants, is obtained under the most general assumptions, resorting solely to the intrinsic and reciprocal properties of the mentioned invariants and to some analytic properties of the potential function.

DISPOZITIV SIMPLU PENTRU MĂSURĂTORILE ELECTRICE LA TEMPERATURI ÎNTRE 5°K și 300°K

L. STĂNESCU, GH. CRISTEA, I. ARDELEAN și T. CHEREBETIU

Se descrie un dispozitiv foarte simplu cu ajutorul căruia se pot face măsurători de rezistență electrică și forță termoelectromotoare de la temperatura camerei pînă la cea a heliului lichid.

Cele mai importante caracteristici ale dispozitivului sînt:

- a) domeniul foarte larg de variație a temperaturii probei de studiat,
- b) se asigură consum minim de heliu, ceea ce asigură efectuarea unui număr mare de măsurători,
- c) oferă posibilitatea recuperării heliului evaporat cu o pierdere neglijabilă,
- d) folosește în calitate de criostat însuși vasul Dewar de păstrare a heliului lichid anexat instalației de lichefiere.

Descrierea instalației. Schema generală a instalației este redată în fig. 1. Instalația constă din următoarele părți principale: 1. incinta port probei, care poate fi vidată, 2. port probă și 3. circuitul de recuperare a heliului.

1. Incinta port probei (vezi fig. 1) constă dintr-un tub de oțel inoxidabil închis la unul din capete iar la celălalt capăt este prevăzut cu un șlif conic. Lungimea tubului este astfel aleasă încît capătul lui inferior să ajungă pînă la adîncimea maximă permisă de vasul Dewar. Diametrul exterior al tubului este de ≈ 10 mm și este determinat de diametrul gîtului vasului Dewar [1]. Grosimea peretelui tubului este de $\approx 0,2$ mm.

În partea superioară, tubul este prevăzut cu o ramificație pentru vidarea lui și introducerea gazului de schimb (He^4) la presiunea dorită [2]. Prin intermediul șlifului de la capătul superior, la tub se atașează un cap cu șlif din sticlă pentru treceri electrice. Toate legăturile electrice în lungul tubului de oțel inoxidabil sînt trecute printr-un tub din sticlă care are fixată la capătul inferior port proba.

2. Port proba pentru măsurarea rezistenței electrice este redată în fig. 2, iar cea pentru măsurarea forței termoelectromotoare în fig. 3.

Partea comună a celor două dispozitive constă dintr-un cuptoraș (9-fig. 2 și 10-fig. 3) de forma și dimensiunile unei țigări în care este introdus dispozitivul de măsură propriu-zis, din teflon.

Electrozii de curent 2 și 6, respectiv I și IV (vezi fig. 2), sînt făcuți din cupru iar contactul cu proba de studiat se realizează folosind pastă de argint. Sondele II și III se folosesc pentru măsurarea căderii de tensiune. Arcul 8 asigură contactele probă-electrod în timpul coborîrii temperaturii. Temperatura din incintă se poate măsura fie cu ajutorul unui termocuplu cupru-constant (peste 20°K) prin ieșirile I și IX, fie cu ajutorul unui criorezistor de germaniu (sub 20°K) [3] folosind metoda sondelor (V, VI, VII și VIII).

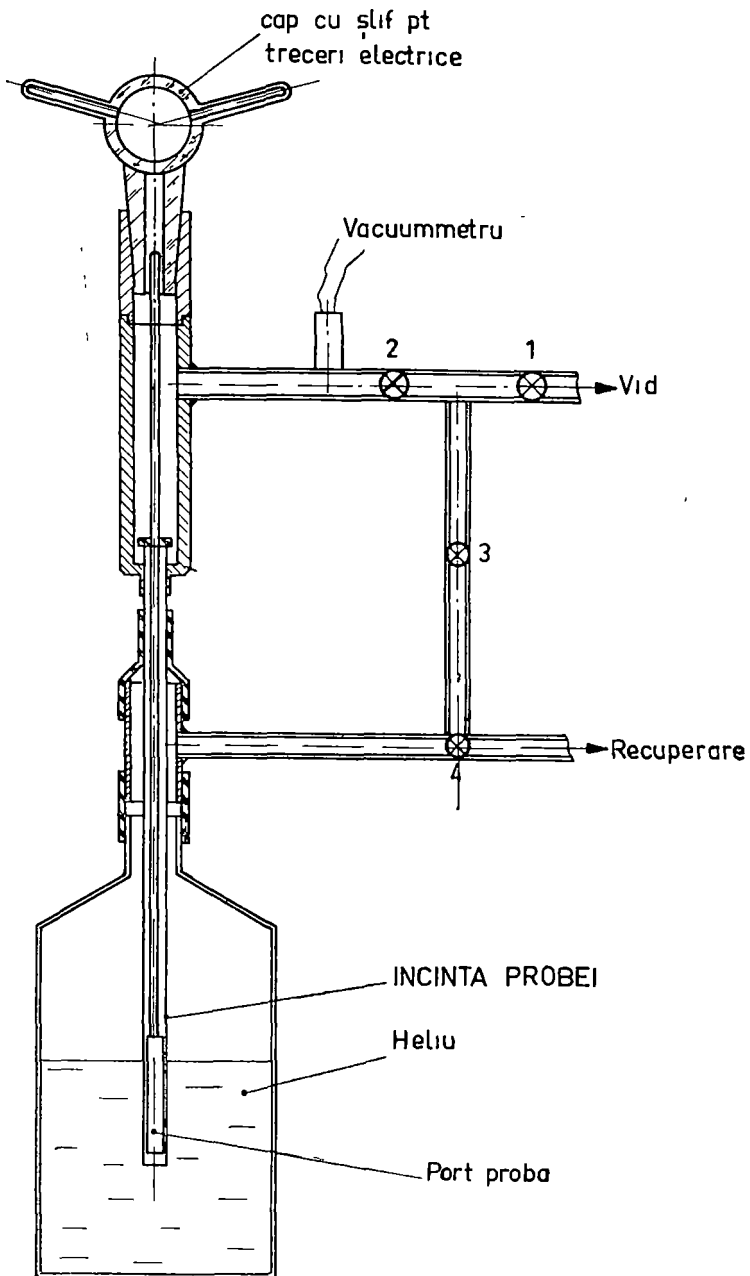


Fig 1.

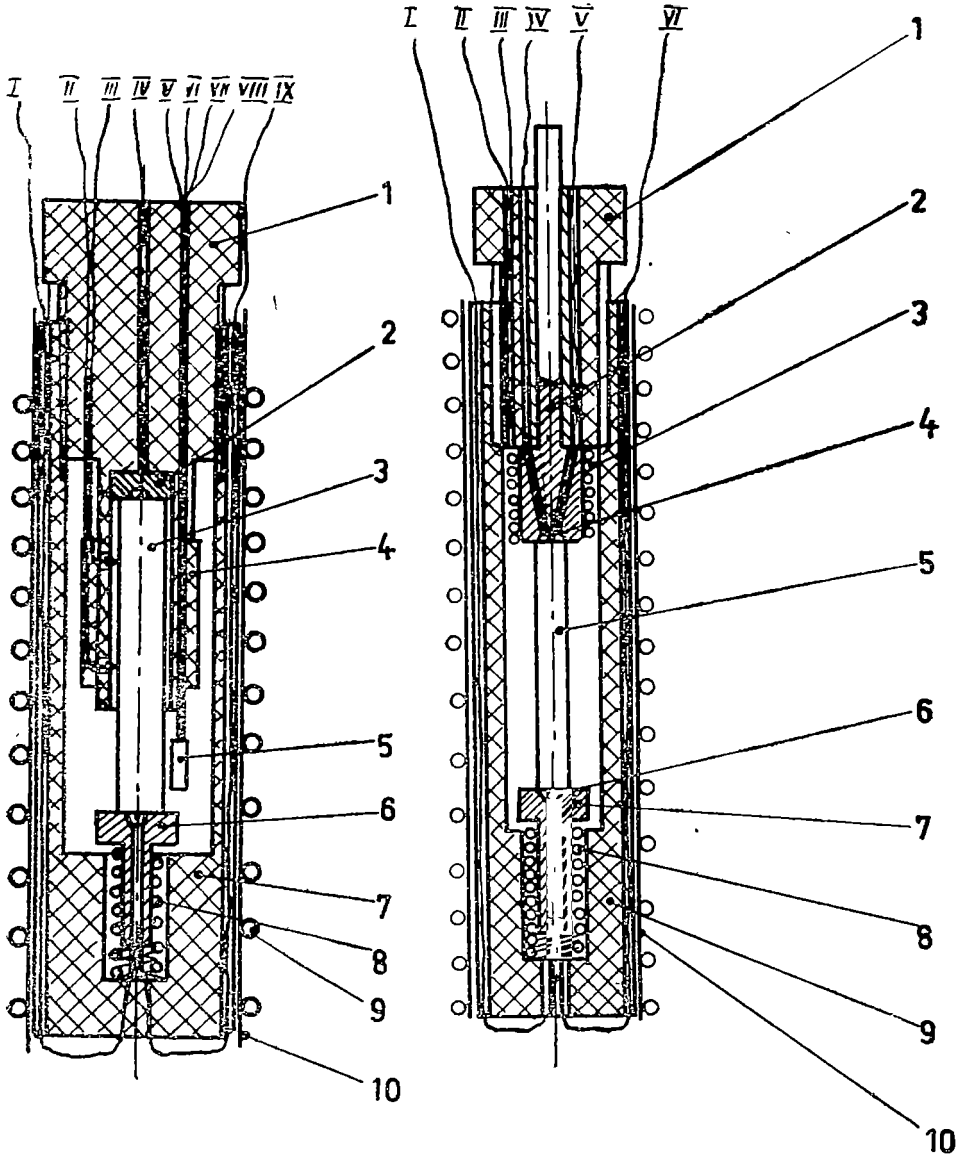


Fig. 2. 1 — cap teflon; 2 — electrod; 3 — probă; 4 — manșon; 5 — criorezistor; 6 — electrod; 7 — cap inferior din teflon; 8 — arc; 9 — înfășurarea cuptorului; 10 — tub alamă.

Fig 3. 1 — cap teflon; 2 — electrod; 3 — micro-cuptor; 4-6 — termocuple; 5 — probă; 7 — electrod; 8 — arc; 9 — cap inferior din teflon; 10 — cuptor.

Port proba pentru măsurarea forței electromotoare (vezi fig. 3) se deosebește de cea pentru măsurarea rezistenței doar în partea sa superioară, unde are un microcuptor 3 (ieșirile II și III) pentru asigurarea diferenței de temperatură între cele două capete ale probei și un termocuplu 4 pentru măsurarea celei de a doua temperaturi prin ieșirile IV și V. Temperatura capătului de jos al probei se măsoară cu ajutorul termocuplului avînd ieșirile I și VI.

3. Circuitul de recuperare al heliului este redat în fig. 1. La introducerea tubului de oțel inoxidabil în dewarul cu heliu lichid, acesta se racordează etanș la gîtul dewarului prin intermediul a două manșoane de cauciuc. Între manșoane se află o ramificație laterală pentru recuperare. Între conducta de evacuare (vidare) și cea de recuperare se face o legătură prin intermediul unui robinet 3 în vederea introducerii heliului în incinta de măsură [2].

Modul de funcționare al sistemului este următorul: vidul în incinta de măsură se face ținînd deschise robinetele 1 și 2, iar robinetul 3 închis. În acest timp robinetul 4 este ținut deschis pentru recuperare. La introducerea heliului în incinta de măsură se închide robinetul 1 și se deschide robinetul 3, punînd robinetul 4 în poziția corespunzătoare. Gazul de schimb (heliul) se introduce în incinta de măsurare pentru a evita condensarea aerului la răcirea sistemului.

Realizarea și măsurarea temperaturii variabile. Variația temperaturii între 300°K și 5°K se realizează prin introducerea treptată a tubului în dewarul cu heliu lichid și cu ajutorul cuptorașului (9-fig. 2 și 10-fig. 3). Introducerea treptată a tubului în dewar asigură o variație brută a temperaturii, iar cu ajutorul cuptorului se obține temperatura dorită prin variația fină. În acest fel noi am reușit să obținem temperatura minimă de $5,057^{\circ}\text{K}$ atunci cînd capătul inferior al tubului era situat în heliu.

Pentru măsurarea temperaturii am folosit un criorezistor de tipul S/N 773 calibrat cu precizia de 10^{-3}°K între $1,5$ și 39°K . Pentru măsurarea temperaturilor mai ridicate am folosit termocuplul cupru-constantan [4].

Am etalonat în calitate de termometru o rezistență de carbon obișnuită de tipul Allen-Bradley. Rezistența acesteia era de 200Ω la 300°K și de 5000Ω la 5°K , dar rezultatele sînt reproductibile în limita a $\pm 0,3^{\circ}\text{K}$. Prin urmare în experiențele unde precizia necesară pentru măsurarea temperaturii nu depășește $\pm 0,3^{\circ}\text{K}$ aceste rezistențe pot fi folosite cu succes avînd în vedere că dimensiunile acestora sînt $3 \times 1 \times 1$ mm și sînt dispozitive ușor accesibile.

Cele două sonde de tensiune ale criorezistorului de germaniu au fost lipite cu ajutorul unui aliaj special, fără tensiunea termoelectromotoare.

Pentru asigurarea unei temperaturi uniforme în timpul etalonărilor, toți senzorii de temperatură au fost dispuși la același nivel, iar contactul termic s-a asigurat printr-o folie de cupru.

În asigurarea unui regim termic stabil al probei în timpul măsurărilor un rol important îl joacă mantaua de teflon care prin inerția sa termică asigură „amortizarea” micilor variații de temperatură ce apar în urma fierberii neuniforme a heliului, atunci când capătul inferior al tubului de oțel inoxidabil se află în vecinătatea heliului lichid sau este scufundat în el.

Concluzii. 1. Efectuarea măsurărilor nu necesită construcția unui criostat, având în vedere că ele se realizează direct în vasul Dewar de păstrare a heliului lichid.

2. Dispozitivul prezentat oferă posibilitatea efectuării măsurărilor electrice într-un domeniu larg de temperatură.

3. Deoarece tubul de oțel inoxidabil nu intră efectiv în heliul lichid decât atunci când dorim să obținem temperatura cea mai joasă, consumul de heliu este extrem de redus.

4. Heliul rezultat prin evaporare poate fi recuperat aproape în întregime.

(Intrat în redacție la 19 februarie 1974)

BIBLIOGRAFIE

- 1 Wexler, A. and Jacket, M. S., Rev. Scient.-Inst., **22**, 282 (1951).
- 2 Thomas, L. B. and Schofield, J. C. I. Chem. Phys., **23**, 861 (1955)
- 3 Kunzler, J. E., Geballe, T. H. and Hull, G. W., Rev. Scient.-Inst., **28**, 96 (1957).
- 4 Powell, R. L., Bunch, M. D. and Cornuccini, R. J., Cryogenics, **1**, 139 (1961); Berman, R., Brock, J. C. F. and Huntley, D. J., Cryogenics, **4**, 233 (1964).

ПРОСТОЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ МЕЖДУ 5°K И 300°K

(Резюме)

Описано очень простое устройство, при помощи которого можно совершить измерения электрического сопротивления и термоэлектродвижущей силы от комнатной температуры до температуры жидкого гелия.

Основные характеристики устройства следующие:

1. Использует в качестве криостата сосуд дюар для сохранения жидкого гелия, приложенный к установке для разжижения.

2. Имеет очень широкую область изменения температуры изучаемой пробы.

3. Обеспечивает минимальное потребление гелия, что позволяет проведение большого количества измерений.

4. Дает возможность рекуперации испаренного гелия с незначительной потерей.

A SIMPLE DEVICE FOR ELECTRICAL MEASUREMENTS AT TEMPERATURES
BETWEEN 5°K AND 300°K

(S u m m a r y)

A simple device for electric conductivity and thermoelectric power measurements between room temperature and liquid helium temperature is described. The most important features of the present device are.

1. It uses as liquid helium cryostat the liquid helium storage dewar of the helium liquefier.

2. It provides the possibility of carrying the measurements in a large range of temperature.

3. The liquid helium consumption, during the measurements is minimal and as a result a lot of measurements can be done with a single filling.

4. It offers the possibility of recovering the liquid helium at a high rate, the losses being negligible.

PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE PENTRU PREPARAREA ALIAJELOR

V. IUȘAN și T. CHEREBEȚIU

Procedeul prin care se obțin aliajele depinde de proprietățile fizice și chimice ale acestora, de diagrama de echilibru a fazelor și, evident, de condițiile tehnice de care se dispune.

Așa după cum rezultă din literatura de specialitate, cel mai des folosită este metoda de obținere a aliajului prin topire în arc electric, curenți de înaltă frecvență sau cuptoare Tamann cu electrozi de grafit.

Necesitatea obținerii unor aliaje cu punct de topire ridicat, cum sînt aliajele pe bază de crom, ne-a determinat să proiectăm și să realizăm o instalație pentru prepararea aliajelor în arc electric sub atmosferă controlată de argon, care este descrisă mai jos.

În fig. 1 poate fi urmărită schema de ansamblu a instalației, în secțiune verticală. Partea principală a instalației o constituie electrozii între care urmează să se realizeze descărcarea electrică în arc, care va asigura temperatura necesară topirii aliajului.

Unul din electrozi (9) este format dintr-un cilindru de cupru prin interiorul căruia circulă un curent de apă pentru răcire. În partea de sus a cilindrului, în centrul bazei, este realizat locașul sub forma de emisferă (11) în care se pune amestecul componentilor din care urmează să se prepare aliajul.

Al doilea electrod (6) este sub formă de bară din wolfram sau grafit de puritate spectroscopică. Menționăm că în cazul multor aliaje, cum sînt de exemplu aliajele pe bază de fier, nu poate fi folosit electrodul de grafit din cauza impurificării pe care o produce. Electroful (6) este fixat cu ajutorul unei mandrine (13) în suportul port-electrod (1) prin care circulă un curent de apă pentru răcire (14). Pentru reglarea distanței dintre electrozi, în scopul amorsării și realizării optime a arcului electric, electrodul (6) se poate mișca pe verticală împreună cu suportul lui cu ajutorul cremalierii antrenată de roata dințată (2). Între suportul electrodului și partea fixă a instalației care formează peretele superior al incintei închise se asigură etanșarea prin sistemul de garnituri (3).

Topirea aliajelor trebuie realizată într-o incintă închisă ermetic, vidată sau sub atmosfera controlată de argon, care să asigure condiții pentru evitarea impurificării.

Datorită faptului că sînt unele aliaje ai căror componenți au puncte de topire mult diferite și la care tensiunea de vaporii a unuia din componenți diferă mult de a celuilalt, cum este cazul aliajelor de crom-mangan, pentru a evita evaporarea în timpul topirii, am ales procedeul de preparare a aliajului în atmosferă controlată de argon sub presiune. De aceea incinta închisă în care se face topirea aliajului a fost proiectată pentru acest scop.

Partea superioară a incintei, sub formă de disc, este făcută din cupru și este fixată pe cadrul instalației. Într-un locaș circular cu garnitură, practicat în acest disc, se introduce cilindrul (4) de sticlă, sau metalic cu vizor, care formează peretele lateral al incintei prin care se poate

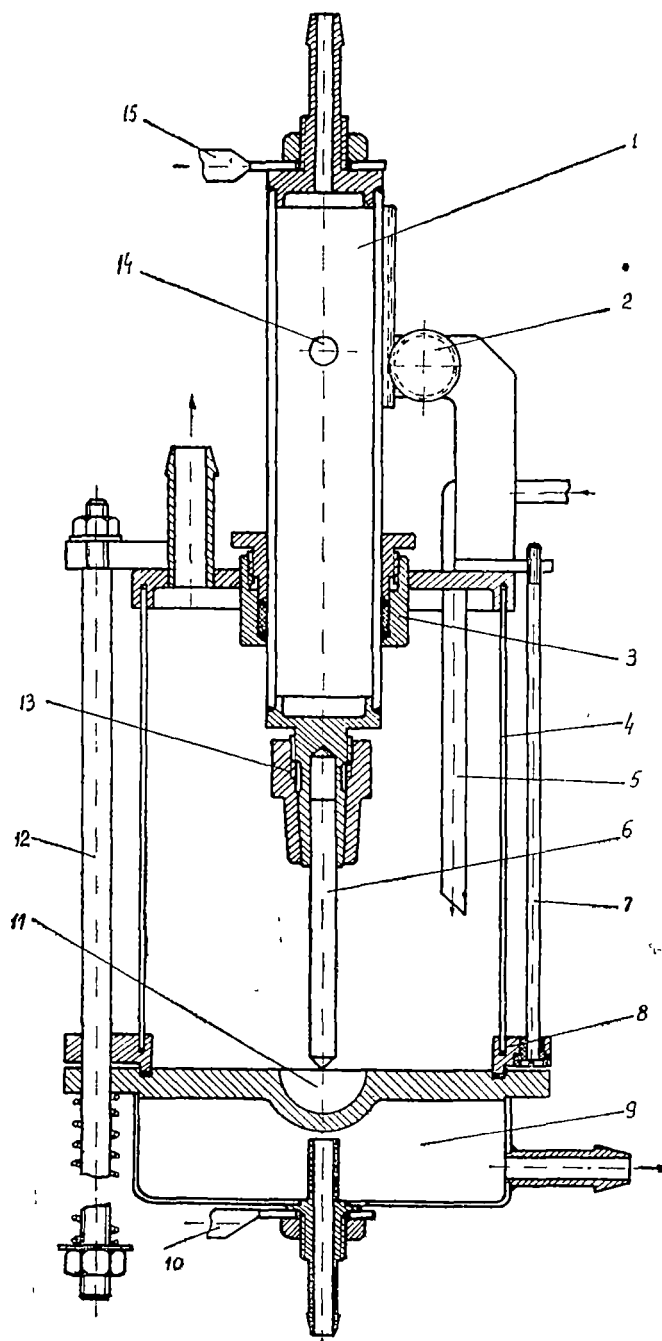


Fig 1. Secțiunea verticală prin instalația de topire a aliajelor în arc electric sub atmosferă controlată de argon.

urmări topirea aliajului. În partea de jos cilindrul de sticlă este fixat într-un locaș circular cu garnitură, practicat în partea superioară a inelului de cupru (8), care este fixat de discul superior al incintei prin intermediul a trei bare verticale filetate cu șuruburi. Cu ajutorul acestor șuruburi se poate asigura etanșeitatea între partea de sticlă și cea metalică a incintei, precum și rezistența mecanică la presiune. Incinta se închide în partea de jos direct de către electrodul (9) pe care este practicat un locaș circular de etanșare cu garnitură și în care intră inelul de cupru.

Electrodul (9) constituie partea mobilă a incintei închise și se poate deplasa pe verticală, ghidat de trei tije cu arcuri (12) cu ajutorul unei pîrghii. Tensiunea din arcuri poate fi reglată cu ajutorul șuruburilor de la capetele tijelor de ghidare, astfel încît să se asigure o închidere etanșă a incintei în care se face topirea aliajului. Sistemul care asigură deplasarea electrodului (9) pe verticală este astfel realizat încît să asigure o deplasare rapidă și ușoară a acestuia, permițînd astfel accesul la locașul în care se prepară aliajul.

Atmosfera controlată în timpul topirii aliajului se asigură printr-un curent de argon, care este introdus în incinta închisă, după o vidare preliminară a acesteia, prin țeava (5) la o presiune stabilită dinainte, în funcție de specificul aliajului care urmează a se prepara.

Alimentarea cu energie electrică a instalației se face de la o sursă corespunzătoare scopului propus, la electrozi prin intermediul bornelor (10), respectiv (15). Toate legăturile mecanice între partea superioară a instalației și inelul (8), respectiv electrodul (9) sînt astfel făcute încît să asigure izolarea electrică între cele două părți ale instalației.

Astfel proiectată, instalația se poate manevra ușor și repede asigurînd în același timp condiții optime pentru prepararea aliajelor prin topire în arc electric sub atmosferă controlată de argon.

Realizarea acestei instalații a permis rezolvarea problemelor pentru care ea a fost proiectată. În primul rînd, am obținut o temperatură ridicată în locul unde se prepară aliajul, ceea ce ne-a permis să obținem aliaje pe bază de crom, aliaje care nu puteau fi obținute cu ajutorul cuptorului Tamann. În al doilea rînd, folosirea electrodului de wolfram a asigurat condiții pentru prepararea unor aliaje care ar putea fi impurificate cu carbon. O asemenea situație este întîlnită la aliajele pe bază de fier, care în cuptorul Tamann cu electrozi de grafit nu pot fi preparate din cauză că se obțin oțeluri. În sfîrșit, în al treilea rînd, alegerea procedurii de topire sub atmosferă controlată de argon a permis prepararea unor aliaje ai căror componenți au puncte de topire mult diferite, ceea ce împiedică topirea lor în vid. Un asemenea exemplu îl constituie aliajele de Cr—Mn.

Performanțele acestei instalații sînt foarte bune. Cu ajutorul ei am obținut aliaje de Cr—Mn, Cr—Fe, Cr—Co, precum și alte aliaje de o puritate și omogenitate bună, ceea ce ne-a permis să măsurăm unele mărimi fizice, cum este susceptibilitatea magnetică, în condiții optime.

Pentru prețioasele sugestii date în timpul proiectării instalației aducem sincere mulțumiri prof. dr. doc. Iuliu Pop.

МЕТОД И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ

(Резюме)

В статье изложен метод получения сплавов путем плавления в электрической дуге под атмосферой аргона, и описано устройство, спроектированное авторами с этой целью

PROCEDURE AND INSTALLATION FOR ALLOYS PREPARATION

(Summary)

The paper presents a procedure for the alloy preparation through melting in electric arc under controlled argon atmosphere, as well as an installation designed by the authors on this purpose



I P Cluj 357/1974



În cel de al XIX-lea an de apariție (1974) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* cuprinde seriile :

matematică—mecanică (2 fascicule) ;
fizică (2 fascicule) ;
chimie (2 fascicule) ;
geologie—mineralogie (2 fascicule) ;
geografie (2 fascicule) ;
biologie (2 fascicule) ;
filozofie ;
sociologie ;
științe economice (2 fascicule) ;
psihologie—pedagogie ;
științe juridice ;
istorie (2 fascicule) ;
lingvistică—literatură (2 fascicule).

На XIX году издания (1974) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* выходит следующими сериями :

математика—механика (2 выпуска) ;
физика (2 выпуска) ;
химия (2 выпуска) ;
геология—минералогия (2 выпуска) ;
география (2 выпуска) ;
биология (2 выпуска) ;
философия ;
социология ;
экономические науки (2 выпуска) ;
психология—педагогика ;
юридические науки ;
история (2 выпуска) ;
языкознание—литературоведение (2 выпуска).

Dans leur XIX-e année de publication (1974) les *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* comportent les séries suivantes :

mathématiques—mécanique (2 fascicules) ;
physique (2 fascicules) ;
chimie (2 fascicules) ;
géologie—minéralogie (2 fascicules) ;
géographie (2 fascicules) ;
biologie (2 fascicules) ;
philosophie ;
sociologie ;
sciences économiques (2 fascicules) ;
psychologie—pédagogie ;
sciences juridiques ;
histoire (2 fascicules) ;
linguistique—littérature (2 fascicules).