

# STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

PHYSICA

2

1980

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR ȘEF: Prof. I. VLAD

REDACTORI ȘEFI ADJUNCȚI: Prof. I. HAIDUC, prof. I. KOVÁCS, prof. I. A. RUS

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

# STUDIA

## UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

### PHYSICA

#### 2

---

Redacția 3400 CLUJ-NAPOCA, str. M. Kogălniceanu, 1 • Telefon 1 34 50

---

#### SUMAR — CONTENTS — SOMMAIRE

J KARÁCSONY, Return current excited low frequency oscillations in a relativistic electron beam-plasma system • Oscilații de frecvențe joase excitate de curentul invers în sistemul fascicul de electroni relativisti-plasma . . . . .	3
A AUSLANDER, D AUSLANDER, L'absorption ultrasonique de relaxation de l'équilibre de dissociation • Absorbția structurală a relaxării de disociere . . . . .	5
D. DĂDĂRLAT, M. CRIȘAN, AL ANGHEL, The effect of the incommensurate-spin-density waves on the critical behaviour of the electrical resistivity of the itinerant electron anti-ferromagnet • Efectul I S D W. asupra comportării critice a rezistenței electrice anti-feromagnetului de bandă . . . . .	9
I MASTAN, V MERCEA, Determination of the rate constants and cross sections for the consecutive metastable dissociation of molecular ions (III) Two steps consecutive dissociations • Determinarea constantelor de viteză și a secțiunilor eficace pentru disocierea metastabilă consecutivă a ionilor moleculari (III) Disocieri consecutive în doi pași . . . . .	14
I MASTAN, V MERCEA, Consecutive metastable dissociations in methane mass spectrum • Disocieri metastabile consecutive în spectrul de masă al metanului . . . . .	18
V. ZNAMIROVSKI, A PANTELICĂ, C NICOLAU, O COZAR, I MĂRZA, Determinarea unor pământuri rare în monazit și titanit prin activare cu neutroni • Determination of some rare earths in monazite and titanite by neutron activation . . . . .	25
R V BUCUR, F BOTA, Echilibrul de transfer la interfața electrodului (Pd-H) electrolit • Transfer equilibrium at (Pd-H) electrode/electrolyte interface . . . . .	30
T PORUMB, H. PORUMB, Theoretical simulations of the birefringence of partially oriented biological polymers • Simulări teoretice ale birefrinței unor polimeri biologici parțial orientați . . . . .	34
S. SIMON, AL NICULA, Study of some soda-borate glasses with copper and titanium • Studiul unor sticle boro-sodice cu cupru și titan . . . . .	39
M CULEA, I ARDELEAN, L STĂNESCU, Conductibilitatea în curent alternativ a sticlelor din sistemul $xV_2O_5$ , $(1-x)$ . $As_2O_3$ • A. C conductivity of $xV_2O_5$ , $(1-x)$ $As_2O_3$ glass system . . . . .	46

K. BONDOR, E. TĂȚĂRĂR, Source de courant continu pour photomultiplicateurs ● Sursă de curent continuu pentru fotomultiplicatoare. . . . .	49
O. COZAR, I. ARDELEAN, M. COLDEA, R. PEȚĂ a ionilor $\text{Cu}^{2+}$ în sticle din sistemul $x\text{CuO}$ $(1-x)$ $[\text{2B}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}]$ ● E.P.R. of $\text{Cu}^{2+}$ ions in $x\text{CuO}$ . $(1-x)$ $[\text{2B}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}]$ glass system	52
I. ARDELEAN, V. SIMON, S. SIMON, E. TĂȚĂRĂR, Studiul unor proprietăți optice ale sticlelor din sistemul $x(\text{TiO}_2, \text{SrO})$ $(1-x)$ $[\text{3SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}]$ la marginea benzii de absorbție ● Study of some optical properties of $x(\text{TiO}_2, \text{SrO})$ $(1-x)$ $[\text{3SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}]$ glass system at the absorption edge. . . . .	57
C. COSMA, F. KOCH, Măsurarea radiației $\gamma$ a apelor de la Băile Someșeni ● Gamma radiation measurement of water from the Someșeni Springs . . . . .	64
M. VASIU, Self-gravitational instability of a composite viscous rotating plasma in the presence of finite larmor radius ● Instabilitatea self-gravitațională a unei plasmă compuse, viscoase, în rotație, în prezența razei larmor finite. . . . .	68
TR. PENCIUC, The study of main volume resonance for violins ● Studiul rezonanței principale de volum la violi. . . . .	74
 Recenzii — Books — Livres parus	
I. Ursu, Rezonanța magnetică în compuși cu uraniu (AL. NICULA) . . . . .	79

## RETURN CURRENT EXCITED LOW FREQUENCY OSCILLATIONS IN A RELATIVISTIC ELECTRON BEAM-PLASMA SYSTEM

J. KARÁCSONY

The collective interaction of a relativistic beam with a plasma is of importance for many applications, and especially in problems of plasma heating [1]. The linear theory of a relativistic electron beam propagating parallel to an external magnetic field in an infinite geometry has been worked out by Godfrey et al [2]. However, in their calculations the above authors neglect the presence of the return current and are concerned only with the high frequency oscillations.

This note attempts to demonstrate that in a relativistic electron beam-plasma system there can be excited low frequency electrostatic oscillations due to the induced return current. Since we are concerned with those waves for which the phase velocity is much less than the speed of light, a quasistatic treatment of the dispersion properties of the system will be appropriate. In this approximation the dispersion relation can be written as.

$$1 - \frac{\omega_{pe}^2 \cos^2 \theta}{(\omega - \vec{k} \cdot \vec{V}_p)^2} - \frac{\omega_{pe}^2 \sin^2 \theta}{(\omega - \vec{k} \cdot \vec{V}_p)^2 - \omega_{ce}^2} - \frac{\omega_{pi}^2 \cos^2 \theta}{\omega^2} - \frac{\omega_{pi}^2 \sin^2 \theta}{\omega^2 - \omega_{ci}^2} - \frac{n_b}{n_p} \omega_{pe}^2 \left[ \frac{(1 - \beta^2)^{3/2} \cos^2 \theta}{(\omega - \vec{k} \cdot \vec{V}_b)^2} - \frac{(1 - \beta^2)^{1/2} \sin^2 \theta}{(\omega - \vec{k} \cdot \vec{V}_b)^2 - \omega_{ce}^2 (1 - \beta^2)} \right] = 0 \quad (1)$$

Here the following symbols have been used:

$$\omega_{pe}^2 = 4\pi n_p e^2 / m, \quad \omega_{pi}^2 = 4\pi n_p e^2 / M,$$

$$\omega_{ce} = \frac{|e| B_0}{mc}, \quad \omega_{ci} = \frac{|e| B_0}{Mc}, \quad \beta = \frac{V_b}{c}.$$

The quantities  $\omega_{pe}$  and  $\omega_{pi}$  represent the electron and ion plasma frequencies while  $\omega_{ce}$  and  $\omega_{ci}$  are the electron and ion gyrofrequencies, respectively. With  $n_p$  has been noted the plasma electron and with  $n_b$  the beam electron density.

To derive the electrostatic dispersion relation we have considered a beam propagating along a magnetic guide field  $\vec{B}_0$  in a charge- and current-neutralized equilibrium. The return current is carried by plasma electrons with nonrelativistic equilibrium drift velocity  $\vec{v}_p = - (n_b/n_p) \vec{v}_b$ , where  $\vec{v}_b$  is the relativistic beam electron velocity.

For the high frequency oscillations, when the ion terms in (1) are neglected, it can be shown [3] that the effect of the return current consists only in a Doppler shift of the excited wave frequencies. Electrostatic dispersion equation with ion terms, but with neglected return current, has been investigated in [4]. However, the presence of the return current in the plasma determines a Buneman instability in the low frequency spectrum. For beams of small density, unless the quantity within the brackets is very large, the last term in the dispersion equation (1) is

very small and consequently negligible. This happens if we consider waves (with  $\omega > 0$ ) for which the angle formed by the wave vector  $\vec{k}$  and the direction of the relativistic electron beam is greater than  $\pi/2$ . For these waves the dispersion equation (1) can be written as

$$1 - \frac{\omega_{pe}^2 \cos^2 \theta}{(\omega - \vec{k} \cdot \vec{V}_p)^2} - \frac{\omega_{pe}^2 \sin^2 \theta}{(\omega - \vec{k} \cdot \vec{V}_p)^2 - \omega_{ce}^2} - \frac{\omega_{pi}^2 \cos^2 \theta}{\omega^2} - \frac{\omega_{pi}^2 \sin^2 \theta}{\omega^2 - \omega_{ci}^2} = 0 \quad (2)$$

Considering  $\vec{k}v_p \gg \omega \gg \omega_{ci}$ , we obtain

$$\omega = \pm \omega_{p\pm} \left\{ \frac{(\vec{k} \cdot \vec{V}_p)^2 [(\vec{k} \cdot \vec{V}_p)^2 - \omega_{ce}^2]}{[(\vec{k} \cdot \vec{V}_p)^2 - \omega_{+}^2][(\vec{k} \cdot \vec{V}_p)^2 - \omega_{-}^2]} \right\}^{1/2} \quad (3)$$

where

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} (\omega_{pe}^2 + \omega_{ce}^2) \left[ 1 \pm \left( 1 - \frac{4\omega_{pe}^2 \omega_{ce}^2 \cos^2 \theta}{(\omega_{pe}^2 + \omega_{ce}^2)^2} \right)^{1/2} \right] \quad (4)$$

Instability occurs for wave vectors which satisfy either  $\vec{k}v_p < \omega_{-}$  or  $\omega_{ce} < \vec{k}v_p < \omega_{+}$ .

If  $\vec{k}v_p$  is in the neighborhood of the frequencies  $\omega_{\pm}$ , i.e.  $\vec{k}v_p \approx \omega_{\pm}$ , the above result is not valid. In this case the solution of (2) becomes:

$$\omega = \frac{1 \pm i\sqrt{3}}{2^{1/2}} \frac{\omega_{pi}^{2/3}}{(\vec{k} \cdot \vec{V}_p)^{1/2}} \left[ \frac{\omega_{pe}^2 \cos^2 \theta}{(\vec{k} \cdot \vec{V}_p)^4} + \frac{\omega_{pe}^2 \sin^2 \theta}{[(\vec{k} \cdot \vec{V}_p)^2 - \omega_{ce}^2]^2} \right]^{-1/2} \quad (5)$$

In the limit  $\omega_{pe} < \omega_{ce}$ , when  $\omega_{+} \approx (\omega_{pe}^2 + \omega_{ce}^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$ , (5) yields

$$\omega = \frac{1 \pm i\sqrt{3}}{2^{1/2}} \left( \frac{M}{m} \right)^{1/2} \omega_{p\pm} \left( 1 + \frac{\omega_{ce}^2}{\omega_{pe}^2} \sin^2 \theta \right)^{-1/2} \quad (6)$$

which determines the frequency and growth rate of order  $\omega_{p\pm}$ .

(Received September 8, 1979)

#### REFERENCES

- 1 B N. Brejzman and D. D. Ryutov, Nucl Fusion, **14**, 873 (1974)
- 2 B B Godfrey, W R Shanahan and L E Thode, Phys Fluids, **18**, 346 (1975)
- 3 J Karacsony, to be published
- 4 H. Wright, C L Wington, and J Neufeld, Phys Fluids, **8**, 1375 (1965).

#### OSCILAȚII DE FRECVENȚE JOASE EXCITATE DE CURENTUL INVERS ÎN SISTEMUL FASCICUL DE ELECTRONI RELATIVIȘTI-PLASMA

(Rezumat)

Se arată că în sistemul fascicul de electroni relativisti-plasma curentul invers indus de fascicul poate excita oscilații de frecvențe joase. Se găsește că frecvența și coeficientul de creștere sînt de ordinul  $\omega_p$ .

## L'ABSORPTION ULTRASONIQUE DE RELAXATION DE L'ÉQUILIBRE DE DISSOCIATION

A. AUSLÄNDER, D. AUSLÄNDER

L'absorption structurale de l'ultrason dans les liquides — causée par différents types de processus de relaxation — s'exprime par la relation :

$$\frac{\alpha}{f^2} = \sum_{p=1}^N \frac{A_p}{1 + (f/f_p)^2} + B \quad (1)$$

où  $f$  est la fréquence de l'ultrason,  $f_p$  la fréquence de relaxation et  $B$  le terme d'absorption caractérisé par l'absence de phénomènes de relaxation. Dans le cas des solutions ioniques, l'une des composantes de l'absorption d'excès provient de la relaxation de l'équilibre de dissociation, dont la séparation constitue l'objet de cette communication, le matériel d'étude étant la solution aqueuse de glycine. [1], [2], [3], [4]

**Partie expérimentale.** On a calculé, pour la température constante de 25 °C, l'absorption de l'ultrason dans l'eau et dans des solutions à concentrations variables jusqu'à la valeur de 1 kmol/kg en déterminant, par voie expérimentale, la densité  $\rho$ , la viscosité  $\eta$  et la vitesse de propagation de l'ultrason  $c$  sur la base de la composante Stokes de la relation .

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho c^3} \left( \eta_v + \frac{4}{3} \eta \right) \quad (2)$$

où  $\eta_v$  représente la viscosité de volume.

On a mesuré en se servant de la méthode de l'impulsion à distance fixe, par le truchement d'échos répétés, les coefficients d'absorption de l'ultrason de 10 MHz dans l'eau et dans les solutions de glycine, les conditions étant les mêmes que pour les déterminations antérieures.

Pour établir la contribution des équilibres de dissociation, correspondants aux deux groupes de l'acide aminé, à l'absorption, on a bloqué alternativement ces derniers à l'aide de solutions acides, respectivement basiques. Pour éviter la modification de l'absorption propre à la solution aqueuse de glycine, on a effectué des déterminations de l'absorption dans des solutions aqueuses de HCl et de KOH à concentrations variables, ce qui a mené à la constatation qu'au-dessous de 0,2 M l'atténuation ne diffère pas de celle de l'eau. Le résultat en a été l'exploration, pour ce qui est de l'absorption, des solutions de HCl 0,1 M et respectivement de KOH 0,1 M de glycine à concentrations variables.

**Résultats et discussion.** Les résultats, portés sur le tableau no. I, relèvent l'apparition d'une différence entre les absorptions d'excès en fonction du pH du solvant.

Valeurs d'absorption à différentes concentrations

Sol	$\alpha/f^2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2 \text{ s}^1$						
	C mol/l	0,0625	0,125	0,25	0,5	0,75	1
Glyc - H <sub>2</sub> O		31,38	31,74	31,97	32,97	33,08	34,53
Glyc - HCl 0,1 M		30,00	30,20	30,54	31,45	32,29	33,44
Glyc - KOH 0,1 M		42,19	57,83	42,28	—	—	41,23
Glyc - H <sub>2</sub> O (Stokes)		7,71	7,71	7,74	7,80	7,85	7,86

Dans la solution aqueuses de glycine, l'excès d'absorption se caractérise par une croissance remarquable dans le domaine des dilutions plus grandes alors qu'il est à peu près stable pour des concentrations plus élevées. Le blocage, respectivement la régression de la dissociation acide dans des solutions de HCl 0,1 M de glycine est reflété par la diminution de l'absorption rapportée à la solution neutre, par la disparition du saut [pour les degrés faibles de concentration, presque parallèle avec l'absorption classique de Stokes.

Dans le cas des solutions de KOH 0,1 M, la dissociation du groupe acide détermine des valeurs d'excès de l'absorption de beaucoup supérieures à celles des autres solutions. On constate une vive croissance de  $\alpha_{\text{exp}}$  qui atteint le maximum avec la concentration 0,187 M, une diminution brusque s'en ensuivant jusqu'à 0,5 M continuée par une pente négative, plus faible, dans tout l'intervalle de la concentration étudiée.

Par conséquent, la perturbation de l'équilibre de dissociation amène des phénomènes de relaxation dont les contributions à la valeur d'absorption d'excès diffèrent. On constate en même temps l'apparition d'une différence entre les fréquences de relaxation de l'équilibre de dissociation acide, respectivement basique, ce qui, dans les conditions expérimentales données, se manifeste par la valeur supérieure de l'absorption de dissociation acide.

Sur la base d'un modèle simplifié d'additivité, on a calculé les absorptions d'excès par l'unité de concentration :

$$A = \Delta\alpha_{\text{exp}}/C \cdot f^2,$$

où :

$$\Delta\alpha_{\text{exp}} = \alpha_{\text{solution}} - \alpha_{\text{solvant}}$$

Les résultats obtenus, illustrés par la figure no.1, ne reflètent pas les modifications d'absorption du solvant, causées par suite de l'interaction avec le soluté, ce qui va dans le sens de nos conclusions ci-dessus [5], [6].

Utilisant la relation (2), on a calculé — des données expérimentales de la viscosité, de la constante d'atténuation, de la densité et de la vitesse de propagation de l'ultrason — les viscosités de volume des systèmes étudiés, dont les dépendances de concentration sont présentées dans la figure no. 2.



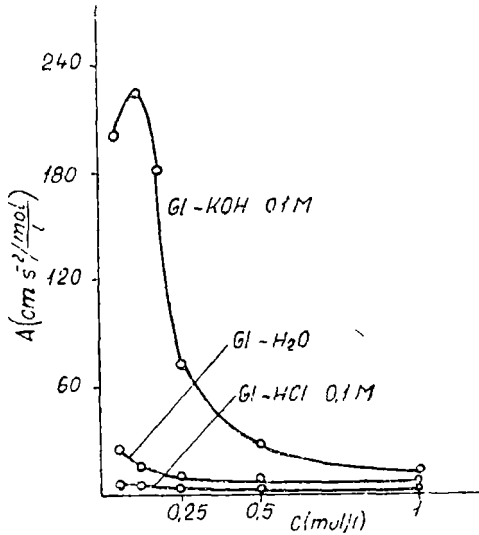


Fig. 1 Dépendance de concentration de l'absorption d'excès par l'unité de concentration.

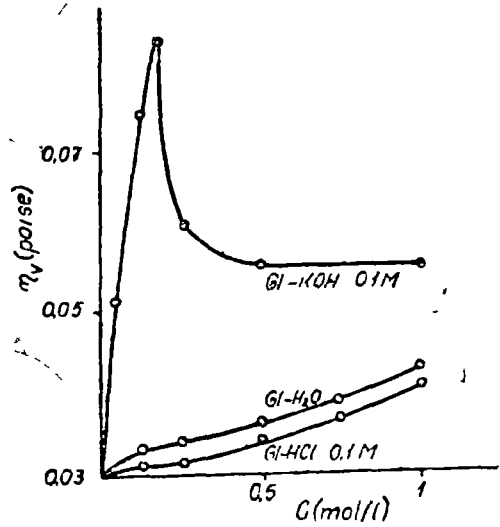


Fig. 2. Variations des viscosités de volume avec la concentration.

Les courbes relèvent les écarts de l'absorption par rapport aux valeurs classiques, ce qui veut dire qu'elles correspondent aux absorptions d'excès [7], [8].

Le module de compressibilité adiabatique  $K_{ad}$  et la viscosité de volume  $\eta_v$  reflètent les processus d'échange d'énergie entre les degrés extérieurs et intérieurs de liberté, y compris ceux qui correspondent aux modifications structurales, caractérisés par la fréquence de relaxation de la viscosité

$$\omega = k_{ad} / \eta_v, \text{ où : } k_{ad} = \frac{1}{\beta_{ad}},$$

$$\beta_{ad} = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{1}{\rho c^2}$$

Les fréquences de relaxation de viscosité, présentées dans la figure no. 3, ont été calculées des valeurs expérimentales, étant différenciées d'après le critère de l'équilibre de dissociation dans le domaine :  $2,1 \cdot 10^{11} \text{ Hz} - 4 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$ .

**Conclusions.** Les absorptions de relaxation de viscosité des processus d'équilibre de dissociation de la solution aqueuse de glycine constituent des composantes de l'absorption structurale d'excès. Pour la fréquence de 10 MHz de l'ultrason, le terme de l'absorption de dissociation acide a une valeur supérieure à celle de l'absorption de dissociation basique.

(Manuscrit reçu le 11 décembre 1979)

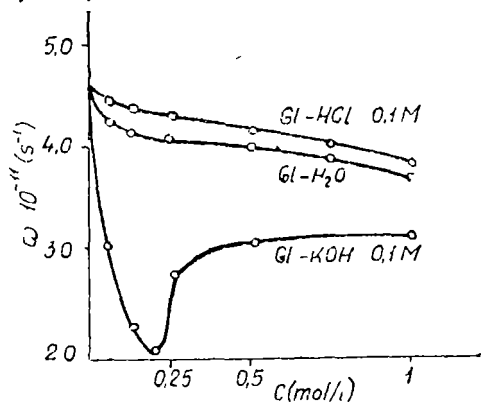


Fig. 3 Dépendance de concentration de la fréquence de relaxation de viscosité.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 F Eggers, Th Funck, E Grell, 7-th Int Congr Ac IV, 129 (1971)
- 2 I E Elpiner, F I Brogyńskaia, O M Zorina, 7-th Int Congr Ac IV, 153 (1971)
- 3 C Abad, R Zana, L Lang, 9-th Int Congr Ac, 696 (1977)
- 4 O Nomoto, J Phys Soc Jap, **II**, 8, 827 (1956)
- 5 O Nomoto, H Endo, Bull Chem Soc Jap, **44**, 1519 (1971)
- 6 L W Kessler, W D O'Brien, F Dunn, J Phys Chem, **74**, 4096 (1970)
- 7 S A Hawley, L W Kessler, F Dunn, J Ac. Soc Am, **38**, 4, 521 (1965)
- 8 L W Kessler, F. Dunn, J Phys Chem, **73**, 4256 (1969)

## ABSORBȚIA STRUCTURALĂ A RELAXĂRII DE DISOCIERE

(Rezumat)

Au fost mășurați parametri necesari calculării constantei de atenuare de viscozitate în soluții apoase de glicină care, pe baza determinării absorbției experimentate, a permis evaluarea absorbției de exces.

Prin blocarea alternativă a grupelor disociabile au fost, separate componentele corespunzătoare ale absorbției structurale

THE EFFECT OF THE INCOMENSURATE-SPIN-DENSITY WAVES ON  
THE CRITICAL BEHAVIOUR OF THE ELECTRICAL RESISTIVITY  
OF THE ITINERANT ELECTRON ANTIFERROMAGNET

D. DĂDĂRLAT, M. CRIȘAN, AL. ANGHEL

1. Introduction Recently, the study of the transport properties near the critical point has received a great attention in connection with the fluctuation theory of the second order phase transition. Microscopic theories of the phase transition in the itinerant — electron systems, generally use the random-phase approximation (R P A) or the mean-field approximation (M.F A).

The temperature derivative of the electrical resistivity ( $1/\rho \, d\rho/(dT)$ ) for the itinerant-electron ferromagnet was discussed by Fisher and Langer [1], Takada [2], and recently by Geldart and Richard [3]

Critical behaviour of the electrical resistivity of the itinerant-electron antiferromagnet is still unclear, because of the experimental data of the critical exponents which are often contradictory.

The situation of the theory for critical behaviour of the electrical resistivity of the itinerant-electron antiferromagnet is unsatisfactory but this is due to the difficulty of the problem. Ausloos [4] pointed out recently that in a consistent treatment of the critical behaviour of the electrical resistivity, the influence of the fluctuations to be considered on the relaxation time  $T_R^{-1}$  as well as on the effective number of conduction electrons. We have to remark that for the itinerant-electron antiferromagnet, the problem of the electron-fluctuation scattering is more complicated because we have to take into consideration the effect of the incommensurate-spin-density-waves (I.S.D W.) on the resistivity. A similar problem for the paramagnetic susceptibility and ultrasonic attenuation was treated by Maki and Nakanishi [5].

In this paper we start with the following hypothesis:

a) Experimental results for chromium obtained by Muir and Strom-Olsen [6] and Arays et al [7] pointed out for the electrical resistivity a critical coefficient which is in agreement with the „mean — field” behaviour

b) Specific heat which was recently measured [8] presents a  $\lambda$  — transition and thus  $\alpha \rightarrow 0$ .

The contribution to the electrical resistivity of the electron-fluctuation scattering was calculated [9] and it is found, in the mean-field approximation

$$\rho(\tau) = \text{const} (\tau)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

where

$$\tau = \frac{T - T_N}{T_N}$$

This mean-field approximation can be improved by a „scaling theory” The scaling theory was applied for the first time by Takada [2] in order to obtain the contributions of the short-range and long-range correlations.

It is to remark that the result of the scaling theory [9,10]

$$\rho(\tau) = \text{const} \cdot \tau^{\left[1 - \frac{\alpha + \gamma}{2}\right]} \quad (2)$$

where  $\alpha$  and  $\gamma$  are the usual critical indices, is reduced to the mean-field result when  $\alpha \rightarrow 0$  and  $\gamma = 0.86$ .

Another improvement of this theory is to consider the contribution of the effective number of conduction electrons. Using the general method of A u s l o o s [4] the authors [10] have found for the itinerant electron antiferromagnet

$$n_{ef} = n_0(1 + C\tau^{-\gamma+3\nu})^{-1}$$

$$\rho(\tau) = \text{const} (1 + C\tau^{-\gamma+3\nu}) \cdot \tau^{\left[1 - \frac{\alpha + \gamma}{2}\right]} \quad (3)$$

where

$$C = \frac{4m}{g_0^2} \left( \frac{g_0}{g} - 1 \right) = \begin{cases} C_+, & \epsilon < \epsilon_0 \\ C_-, & \epsilon > \epsilon_0 \end{cases} \quad (4)$$

$\epsilon_0$  and  $g_0$  being quantities at the Fermi level.

Starting from these results this paper analyses the influence, of the incommensurate-density-waves (I.S.D.W.) on the critical fluctuations (section 2) and on the effective number of conduction electrons (section 3)

**2. The Influence of I.S.D.W. on the Critical Fluctuations.** In the itinerant-electron antiferromagnet the portions of the Fermi surface which do not give the contribution to the electron-hole pairs act similar acts as the Fulde-Ferrel state in superconductors [11].

In the critical region we are expecting an important contribution of this Fulde-Ferrel (I.S.D.W) states in the electrical resistivity. The mathematical aspects of calculation taking into consideration the Fulde-Ferrel states in superconductors was given by T a k a d a and I z u y a m a [12] and for magnetic susceptibility of the itinerant-electron antiferromagnet by C r i ș a n and A n g h e l [13]. In order to take this effect into consideration we reconsider the renormalized quantity  $\tilde{\tau}$  defined by

$$\tilde{\tau} - \tau = - \frac{\delta H}{N_0} = 2BTN_0^{-1} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{1}{\tilde{\tau} + \xi^2 q^2} \quad (5)$$

where the notations from [9] have been used.

Following the method from [12], the relation (5) becomes:

$$\tilde{\tau}_{FF} - \tau = 2BTN_0^{-1} \left[ \sum_q - \sum_{\epsilon(q) < 0} \right] \frac{1}{\tilde{\tau} + \xi^2 q^2} \quad (6)$$

where  $\epsilon(q) < 0$  denotes the „blocking-states” of electron-hole pairs. The perfect analogy of this model with the superconductor was demonstrated in [13].

From (6) we get

$$\tilde{\tau}_{FF} - \tilde{\tau} = - 2BTN_0^{-1} \sum_{\epsilon(q) < 0} \frac{1}{\tilde{\tau} + \xi^2 q^2} \quad (7)$$

and this relation will be transformed into an integral as in [12]  $\tilde{\tau}_{FF}$  and  $\tilde{\tau}$  denote the renormalized quantities in the Fulde-Ferrel and respectively in the pure antiferromagnetic state.

Performing the integral in (7), we get

$$\tilde{\tau}_{FF} - \tilde{\tau} = \text{const } \xi^{-2} [(\bar{q} + 1) x_1 + (\bar{q} - 1) x_2] \quad (8)$$

where [12]  $\xi$  is the correlation length and

$$\begin{aligned} q &= \bar{q}(k_{01} - k_{02}) \\ x_{1,2} &= \left[ 1 - \frac{\Delta_q}{h(\bar{q} \pm 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (9)$$

and the two band model has different Fermi radius [13],  $k_{01} \neq k_{02}$

If we take  $\xi(\tau)$  as  $\xi(\tau) = \tilde{\tau}^{-\gamma}$ , following the method from [9] we get from the resistivity.

$$\rho(\tau) = \text{const } \{ \tau^\gamma + \text{const } \tilde{\tau}^{2\gamma} [(\bar{q} + 1) x_1 + (\bar{q} - 1) x_2] \}^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

which for  $x_1 = x_2 = 0$  is identical with (2).

For  $x_1 = x_2 = 1$  ( $\Delta = 0$ ) we get

$$\rho(\tau) = \text{const } [ \tau^\gamma + \text{const } \bar{q} \tilde{\tau}^{2\gamma} ]^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

and this expression is identical with (2) if  $\bar{q} = 0$ .

**3. The Influence of I.S.D.W. on the Effective Number of Conduction Electrons.** Following [12] the number of conduction electrons which are blocked and give not contribution to the electron-hole pairs can be obtain performing a summation over all the Fulde-Ferrel state

$$n_{be} = \sum_{F.F.} n_{\sigma \vec{k} + \frac{\vec{q}}{2}, \sigma} \quad (12)$$

where

$$n_{\sigma \vec{k} + \frac{\vec{q}}{2}, \sigma} = u_k^2 f[E_\sigma(\vec{k})] + v_k^2 [1 - f[E_{-\sigma}(\vec{k})]] \quad (13)$$

the other notation being the same as in [12].

We are studying as in section 2 the general case when  $\bar{q} > 1$  and when can be blocked electrons with "up" and "down" spin too

The blocking regions are given by

$$\begin{aligned} -1 &\leq x \leq \Phi^-(\xi) \\ -(\bar{q} + 1) h x_1 &\leq \xi(\vec{k}) \leq (\bar{q} + 1) h x_1 \end{aligned} \quad (14)$$

for up spin electrons, and

$$\begin{aligned} \Phi^+(\xi) &\leq x \leq 1 \\ -(\bar{q} - 1)\hbar x_2 &\leq \xi(\vec{k}) \leq (\bar{q} - 1)\hbar x_2 \end{aligned} \quad (15)$$

for down spin electrons

$$\Phi^\pm[\xi(\vec{k})] = \frac{\hbar \pm \sqrt{\xi^2(\vec{k}) + \Delta_q^2}}{\bar{q}\hbar} \quad (16)$$

where the notations from [12] have been used.

In order to calculate  $n_{be}$  we consider

$$\left| \frac{[(\bar{q}\vec{x} - 1)\hbar + \sqrt{\xi^2(\vec{k}) + \Delta_q^2}]}{T} \right| \ll 1 \quad (17)$$

approximation which is valid for the critical region of the itinerant electron antiferromagnets

Using (12) – (17) we can express  $n_{be}$  as a function of blocking parameters .

$$n_{bi} = n_{bi}^+ + n_{bi}^- = \text{const} [(\bar{q} + 1)^2 x_1 + (\bar{q} - 1)^2 x_2] \quad (18)$$

expression which is temperature independent

When  $x_1 = x_2 = 0$  we get  $n_{bi} = 0$  and there is no blocking.

This number of blocked electrons must be added to the initial number of conduction electrons because, being blocked, they do not form electron-hole paires and in conclusion they participate to the conduction

Using the result from [10] for the pure antiferromagnetic state

$$n'_{ef} = n_0 (1 + c\tau^{-\gamma+3\nu})^{-1} \quad (19)$$

we get for our case

$$n_{ef} = n_0 (1 + C\tau^{-\gamma+3\nu})^{-1} + n_{bi} \quad (20)$$

and using (10), (18) and (20) in the general expression for the resistivity (14)

$$\rho = \frac{m}{n_{ef} e^2} T_r^{-1} \quad (21)$$

where  $T_r$  is the relaxation time for electron-fluctuation scattering, we get .

$$\rho(\tau) = \text{const} \frac{\{\tau^\gamma + \text{const} \tau^{2\nu} [(\bar{q} + 1)x_1 + (\bar{q} - 1)x_2]\}^{\frac{1}{2}}}{(1 - c\tau^{-\gamma+3\nu}) + \text{const} [(\bar{q} + 1)^2 x_1 + (\bar{q} - 1)^2 x_2]} \quad (22)$$

**4 Discussions.** The "sophisticated" scaling law (22) obtained for a Fulde-Ferrel itinerant-electron antiferromagnet can be discussed in some limits – when  $x_1 = x_2 = 0$  the expression (3) is reobtained (if we use the relation  $2\gamma = 2 - \alpha$  valid for the critical exponents) – when  $x_1 = x_2 = 1$

$$\rho(\tau) = \text{const} \frac{\{\tau^\gamma + \text{const} \bar{q} \tau^{2\nu}\}^{\frac{1}{2}}}{\text{const} \bar{q} + (1 - C^{-\gamma+3\nu})} \quad (23)$$

and an interesting effect is pointing out from (23). Indeed, we can see that the band effects contained in  $\bar{q}$  give a contribution in the electron-fluctuation interaction near  $T_N$  but for  $T > T_N$ .

This calculation of the "Fulde-Ferrel states" influence is in fact for the region  $T < T_N$  but no far from the critical temperature and becomes more interesting due to the relation (23) which gives the possibility to study the band-effects on the electrical resistivity in the critical region.

(Received March 18, 1980)

#### REFERENCES

- 1 M E Fisher, I S Langer, Phys Rev Lett, **20**, 665 (1968)
- 2 S Takada, Prog Theor Phys, **46**, 15 (1971)
- 3 D J Geldart, T G Richard, Phys Rev, **B12**, 5175 (1975).
- 4 M Ausloos, J Phys F-Metal Phys., **6**, 1723 (1976)
- 5 K Maki, K Nakanishi, J Low Temp Phys, **6**, 141 (1972)
- 6 W B Muir, J O Ström-Olsen, Phys Rev, **B4**, 988 (1971)
- 7 O. Rapp, G Benediksson, H U. Aström, S Arays, K V Roo, Phys Rev. (to be published)
- 8 V M Polovolov, Zh Exp Theor Fiz, **66**, 2164 (1974)
- 9 M Crişan, D Dădărlat, Solid State Comm, **22**, 691 (1977)
- 10 M Crişan, D. Dădărlat, Al Anghel, Int Conf Haifa (1977),  
M Crişan, D Dădărlat, Studia Univ Babeş-Bolyai, Phys, **XXII**, 2, 41 (1977)
- 11 K Nakanishi, K Maki, Progr Theor Phys, **48**, 1059 (1972)
- 12 S Takada, T Yuziama, Progr Theor Phys, **41**, 635 (1969)
- 13 M. Crişan, Al Anghel, Phys Rev, **B 16**, 4171 (1977)
- 14 Y Suezaki, H Mori, Progr Theor Phys, **41**, 1177 (1969).

#### EFFECTUL I S D W ASUPRA COMPORTĂRII CRITICE A REZISTENŢEI ELECTRICE ANTIFEROMAGNETULUI DE BANDĂ

(Rezumat)

Se analizează comportarea critică a rezistenţei electrice a unui antiferomagnet itinerant în aproximaţie de cîmp-molecular şi „scaling”

Se studiază de asemenea efectul undelor de densitate de spin, cu vector de undă incommensurat cu reţeaua reciprocă (I.S.D.W), luîndu-se în considerare influenţa lor asupra fluctuaţiilor critice şi asupra numărului efectiv al electronilor de conducţie. Se găseşte o lege independentă de temperatură pentru numărul efectiv al electronilor blocaţi de starea Fulde-Ferrel şi lege de „scaling” pentru rezistenţa electrică.

DETERMINATION OF THE RATE CONSTANTS AND CROSS SECTIONS  
FOR THE CONSECUTIVE METASTABLE DISSOCIATION  
OF MOLECULAR IONS (III)

Two steps consecutive dissociations

I, MASTAN, V. MERCEA

**1. Introduction.** The consecutive metastable dissociation of heavy molecular ions have been observed for the first time in 1966 by K. R. Jennings [1]. The process of consecutive metastable dissociation of heavy molecular ions has been proved in the next years in a few papers [2–4]. Experimental results obtained in this last paper have been discussed in terms of QET of mass spectra [4–9]. A new improved method for the investigation of consecutive metastable dissociations was published by J. M. Miller et al. [10]. Some experimental results concerning to consecutive metastable dissociation of the  $\text{SH}_2^+$  triatomic molecular ion have been published in our previous paper [11]. In methane mass spectrum we have detected a two channels consecutive metastable dissociation of the  $\text{CH}_4^+$  molecular ion [12].

Quantitative computations concerning only to rate constants of the spontaneous consecutive metastable dissociations in two steps are given for the first time in the paper [4]. In the present paper we shall give a brief description of a new method for determination of the rate constants and cross-sections characterizing a two steps consecutive metastable dissociation. Other methods are in detail described in our previous papers [13–17].

**2. Apparatus and method.** *Apparatus.* It is known that the investigation of two steps consecutive metastable dissociation requires employment of double-focussing or tandem mass spectrometers. Our new method will be developed for two magnetic mass spectrometers in tandem. An absolute schematic representation for a such experimental arrangement is given in Fig. 1.

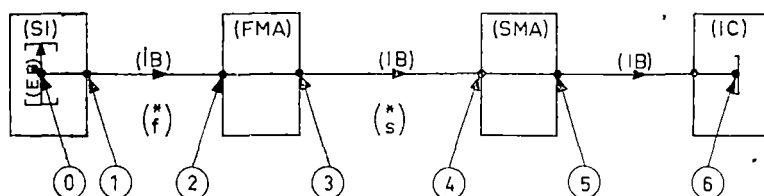


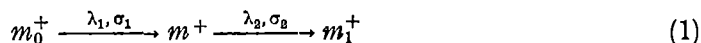
Fig. 1

The molecular ions are born in the ion source (IS) with electronic impact (EB). On the trajectory portion  $0 \rightarrow 1$  the ionic beam (IB) is accelerated up to their maximum energy. Further on, the ionic beam will cross the first (FMA)



and the second magnetic analyzer (SMA) and will be finally caught on the ionic collector (IC). Each point  $j$  ( $j = 0, 1, \dots, 6$ ) of the trajectory (Fig. 1), from the source to the collector, is associated with a coordinate  $x_j$  and a corresponding time  $t_j$ . The trajectory portions  $1 \rightarrow 2$  and  $3 \rightarrow 4$  are respectively the first and the second field — free regions. They are of interest for the investigation of simple and consecutive metastable dissociations.

*Apparent masses* Let us consider the following consecutive metastable dissociation in two steps



If the metastable dissociation (1) takes place on either first and second field — free regions, then the  $m^+$  and  $m_1^+$  fragment ions will be respectively recorded at the apparent masses  $m^2/m_0$  and  $m_1^2/m_0$ . Let us now assume that the first analyzer is transparent for the apparent mass  $m^2/m_0$ . This means that the second field — free region will be crossed only by the  $m^+$  fragment ions which were born from the  $m_0^+$  ions on the first field — free region, i. e. the first step of the dissociation (1). Now if the second step of the transition (1) takes place on the second field — free region, then the  $m_1^+$  fragment ion will be collected at the apparent mass  $m_1^2/m_0$ .

*Method* In consecutive transition (1) by  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  are denoted rate constants of the spontaneous dissociations, while  $\sigma_1$  and  $\sigma_2$  characterize collision — induced dissociations and represent the cross — sections of the process. In order to avoid any confusion the ionic currents corresponding to  $m_1^+$ ,  $m^+$  and  $m_1^+$  will be respectively denoted by I, I' and I''.

For each point of the trajectory from ion source to collector the ionic current corresponding to  $m_0^+$  will be described by the following equation

$$I_j = I_0 \cdot \exp \{ - [\lambda_1 t_j + \sigma_1 N k_{om} (2t_j - t_1)] \} \quad (2)$$

Here N is the number of molecules/cm<sup>3</sup> for a pressure  $p(N)$  expressed in Torr and  $k_{om}$  is ion average velocity on the trajectory portion  $0 \rightarrow 1$ . For the trajectory portion  $1 \rightarrow 6$  the ion velocity is constant and equal to  $k_0 = 2k_{om}$ .

*First field — free region.* Let us assume that the first analyzer is transparent for the apparent mass  $m^2/m_0$ . Now, if the second analyzer is scanned, then at the collector will be recorded the metastable peaks from the apparent masses  $m^2/m_0$  and  $m_1^2/m_0$ . These metastable peaks will be respectively denoted by  $I_{\delta_j}''^*$  and  $I_{\delta_j}'^*$  and correspond to the  $m^+$  and  $m_1^+$  ions, i. e. to the first and second step of the consecutive transition (1).

*Second field — free region.* Let us now consider that the first analyzer is transparent for the  $m_0^+$  molecular ions. If the second analyzer is scanned, then at the collector will be recorded the metastable peaks  $I_{\delta_6}''^*$  and  $I_{\delta_6}'^*$  from the apparent masses  $m_1^2/m_0$  and  $m^2/m_0$ , and the parent peak  $I_{\delta_6}$  corresponding to  $m_0^+$  from the normal mass spectrum.

The rate constants  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  and cross-sections  $\sigma_1$  and  $\sigma_2$  can be obtained if the following two systems of transcendental equations are solved

$$\begin{aligned} Q[\lambda_1, \lambda_2, p(N)] &= I_{6f}''/I_{6f}' \\ T[\lambda_1, \lambda_2, p(N)] &= I_{6s}''/I_{6s}' \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} Q_0[\lambda_1, \lambda_2, 0] &= (I_{6f}''/I_{6f}')_{p(N) \rightarrow 0} \\ T_0[\lambda_1, \lambda_2, 0] &= (I_{6s}''/I_{6s}')_{p(N) \rightarrow 0} \end{aligned} \quad (4)$$

In the system of transcendental equations (4) by  $Q_0[\lambda_1, \lambda_2, 0]$  and  $T_0[\lambda_1, \lambda_2, 0]$  we have respectively denoted the values of functions  $Q[\lambda_1, \lambda_2, p(N)]$  and  $T[\lambda_1, \lambda_2, p(N)]$  for pressure  $p(N) \rightarrow 0$ . If the mathematical calculations are performed starting from the methods developed in our previous paper [11–16], then the system of transcendental equations (3) can be finally written as follows.

$$\begin{aligned} Q[\lambda_1, \lambda_2, p(N)] &= I_{6f}''/I_{6f}' = \\ &= [\exp\{(\lambda_2 + \sigma_2 N k_0)(t_6 - t_3)\} - \exp\{(\lambda_2 + \sigma_2 N k_0)(t_6 - t_4)\}] \\ T[\lambda_1, \lambda_2, p(N)] &= I_{6s}''/I_{6s}' = \\ &= [\lambda_2 + \sigma_2 N k_0] \left[ \frac{\exp\{-(\lambda_2 + \sigma_2 N k_0)(t_4 - t_3)\}}{(\lambda_2 + \sigma_2 N k_0)} - \right. \\ &\quad \left. \frac{\exp\{-(\lambda_1 + \sigma_1 N k_0)(t_4 - t_3)\}}{(\lambda_1 + \sigma_1 N k_0)} + \frac{(\lambda_2 + \sigma_2 N k_0) - (\lambda_1 + \sigma_1 N k_0)}{(\lambda_1 + \sigma_1 N k_0)(\lambda_2 + \sigma_2 N k_0)} \right] : \\ &[\exp\{-(\lambda_1 + \sigma_1 N k_0)(t_4 - t_3)\} \cdot \exp\{-(\lambda_2 + \sigma_2 N k_0)(t_6 - t_4)\} - \\ &\quad - \exp\{-(\lambda_2 + \sigma_2 N k_0)(t_6 - t_3)\}] \end{aligned} \quad (5)$$

The system of transcendental equations (4) can be obtained from (5) for the pressure  $p(N) \rightarrow 0$ .

**3. Discussion.** Using the method developed in this paper the rate constants and cross-sections characterizing a two steps consecutive metastable dissociation can be obtained. Owing to superposition between the metastable and normal peaks in the mass spectrum this method becomes unsuitable for two steps consecutive dissociations such as  $XH_n^+ \rightarrow XH_{n-1}^+ \rightarrow XH_{n-2}^+$ . For such consecutive metastable dissociations the methods developed in the paper [11, 12, 15, 16] can be used.

(Received April 15, 1980)

#### REFERENCES

- 1 K R. Jennings, Chem Com 283 (1966)
- 2 J Seibl, Helv Chim Acta, 50, 263 (1967)
- 3 C H Ottinger, paper presented at the 17 th Annual Conference on Mass Spectrometry, Dallas, Texas, 1969
- 4 L P Hills, J H Futrell, A L Wahrhafting, J Chem Phys, 51, 5255 (1969).
- 5 A Kropf, E M Eyring, A L Wahrhafting, H Eyring, J Chem Phys, 32, 149 (1960)

- 6 M Vestal, A L Wahrhafting, W H Johnston, J. Chem. Phys, **37**, 1276 (1962)
- 7 M Vestal, J Chem Phys, **43**, 1356 (1965)
- 8 J C Tou, L P Hills, A L Wahrhafting, J Chem Phys, **45**, 2129 (1966)
- 9 M Vestal, J Chem Phys, **41**, 3997 (1964)
- 10 J M. Miller, G L Wilson, Int J Mass Spectrom Ion Phys, **12**, 225 (1973)
11. I. Mastan, A Pamula, V Mercea, Studia Univ Babeş-Bolyai, Phys, **XXIV**, 2, 3 (1979)
- 12 I Mastan, V. Mercea, Studia Univ Babeş-Bolyai, Phys, **XXIV**, 2, 18 (1980)
- 13 I Mastan, V Mercea, Z Naturforschg, **24a**, 1959 (1969)
- 14 I Mastan, A Toderean, V Mercea, Studia Univ Babeş-Bolyai, Phys, **XXII**, 1, 12 (1977)
- 15 I Mastan, A Toderean, V Mercea, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Phys, **XXII**, 2, 3, (1977).
- 16 I Mastan, A Toderean, Contract 201/1975
- 17 I Mastan, A Toderean, N Palibroda, Studia Univ Babeş-Bolyai, Phys, **XXII**, 2, 45 (1977)

DETERMINAREA CONSTANTELOR DE VITEZĂ ŞI A SECŢIUNILOR EFICACE PENTRU  
DISOCIEREA METASTABILĂ CONSECUTIVĂ A IONILOR MOLECULARI (III)

*Disocieri consecutive în doi paşi*

(Rezumat)

În lucrare este descrisă pe scurt o nouă metodă de determinare a constantelor de viteză  $\lambda_1$  şi  $\lambda_2$  şi a secţiunilor eficace  $\sigma_1$  şi  $\sigma_2$  pentru un proces de disociere metastabilă consecutivă de tipul  $m_0^+ \xrightarrow{\lambda_1, \sigma_1} m^+ \xrightarrow{\lambda_2, \sigma_2} m_1^+$ . Metoda este dezvoltată pentru cazul general a două spectromtre de masă magice în tandem

## CONSECUTIVE METASTABLE DISSOCIATIONS IN METHANE MASS SPECTRUM

I. MASTAN, V. MERCEA

**1. Introduction.** The finding of consecutive dissociation of molecular ions was performed when the double — focusing mass spectrometry has been used for the study of metastable dissociations. Consecutive metastable dissociations in two steps have been observed for the first time in 1966 by K. R. Jennings [1] in mass spectra of some heavy molecular ions. In the next years a few papers [2—4] which prove the consecutive metastable dissociation of heavy molecular ions have been published. In the paper [4] are given for the first time quantitative computations concerning to rate constants of spontaneous metastable dissociations. The results obtained in this last paper have been discussed in terms of QET of mass spectra [4—9]. A new improved method for the investigation of consecutive metastable dissociations was reported by J. M. Miller et al [10].

Some results concerning to consecutive metastable dissociation of the  $\text{SH}_2^+$  triatomic ion have been published in our previous paper [11]. So far consecutive metastable dissociations in methane mass spectrum were not published. In the present paper we shall report some results concerning to consecutive metastable dissociations of the  $\text{CH}_2^+$  molecular ion.

**2. Aparatus and method.** *Apparatus* In order to investigate the consecutive metastable dissociations in methane mass spectrum we have used two magnetic mass spectrometers in tandem. The schematic representation of the apparatus is given in Fig. 1.

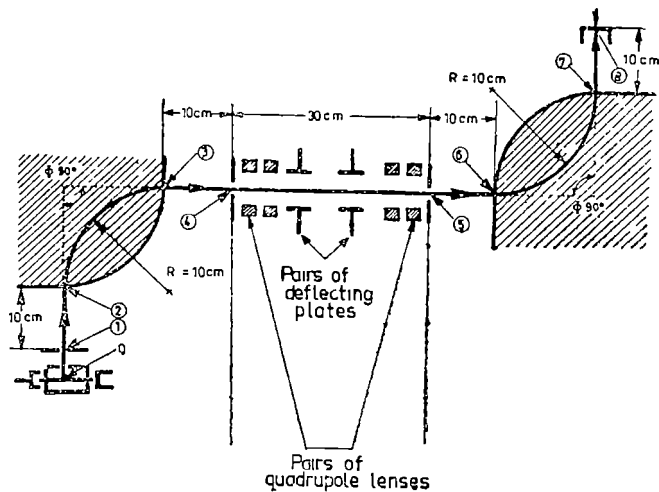


Fig. 1.

On the trajectory portion 0 → 1 the ions are accelerated up to their maximum energy, i.e. 2000 eV. The first and the second field — free regions, i.e. the trajectory portions 1 → 2 and 3 → 6, are of interest for the investigation of simple and consecutive metastable dissociations. A more detailed description of the apparatus is given in the papers [11,12].

*Apparent masses.* Let us consider the following consecutive metastable dissociation



If the metastable dissociation (1) takes place on either first and second field — free regions, then the  $m^+$  and  $m_1^+$  fragment ions will be respectively recorded at the apparent masses  $m^2/m_0$  and  $m_1^2/m_0$ . Let us assume that the first analyzer is transparent for the apparent mass  $m^2/m_0$ . Now, if the second step of the consecutive transition (1) takes place on the second field — free region, then the  $m_1^+$  fragment ion will be collected at the apparent mass  $m_1^2/m_0$ .

*Method.* In the consecutive metastable transition (1) by  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  the rate constants of the spontaneous dissociations are denoted, while  $\sigma_1$  and  $\sigma_2$  characterize collision — induced dissociations and represent the cross — sections of the process. In this paper the ionic currents corresponding to  $m_0^+$ ,  $m^+$  and  $m_1^+$  will be respectively denoted by I, I' and I''. A more detailed description of the method is elsewhere given [11—15]. Only a few mathematical relations which are necessary for the method understanding will be given in this paper.

The rate constants  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  and cross — sections  $\sigma_1$  and  $\sigma_2$  can be obtained if the following two systems of transcendental equations are solved

$$\left. \begin{aligned} R[\lambda_1, \lambda_2, p(N)] &= I'_{8s}/I_8 \\ M[\lambda_1, \lambda_2, p(N)] &= I''_{8t}/I_8 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} R[\lambda_1, \lambda_2, 0] &= (I'_{8s}/I_8)_{p(N) \rightarrow 0} \\ M[\lambda_1, \lambda_2, 0] &= (I''_{8t}/I_8)_{p(N) \rightarrow 0} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

In the system of transcendental equations (3) by  $R[\lambda_1, \lambda_2, 0]$  and  $M[\lambda_1, \lambda_2, 0]$  we have respectively denoted the values of functions  $R[\lambda_1, \lambda_2, p(N)]$  and  $M[\lambda_1, \lambda_2, p(N)]$  for pressure  $p(N) \rightarrow 0$ .

If in the system of transcendental equations (3) the substitution

$$\lambda_2 = \lambda_1 + \alpha \quad (4)$$

is introduced, then to solve the system is reduced to the finding of that  $\alpha$  value which is a solution for the next transcendental equation

$$\begin{aligned} M[\lambda_1, \lambda_2(\alpha), 0] &= \frac{R[\lambda_1, \lambda_2(\lambda_1, \alpha), 0]}{[\exp\{-\alpha(t_8 - t_6)\} - \exp\{-\alpha(t_8 - t_3)\}]} \cdot \\ &\cdot \exp\left\{ \frac{\alpha R[\lambda_1, \lambda_2(\lambda_1, \alpha), 0]}{[\exp\{-\alpha(t_8 - t_6)\} - \exp\{-\alpha(t_8 - t_3)\}]} \cdot (t_8 - t_3) \right\} \cdot [1 - \exp\{-\alpha(t_2 - t_1)\}] \cdot \\ &\cdot \left[ [\exp\{-\alpha(t_3 - t_2)\} - \exp\{-\alpha(t_6 - t_2)\}] \cdot \right. \\ &\cdot \left. \exp\left\{ - \frac{\alpha \cdot R[\lambda_1, \lambda_2(\lambda_1, \alpha), 0]}{[\exp\{-\alpha(t_8 - t_6)\} - \exp\{-\alpha(t_8 - t_3)\}]} \cdot (t_6 - t_3) \right\} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

Now the  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  values which are solutions for the system (3) can respectively be obtained introducing that  $\alpha$  value which is a solution for equation (5) in

$$\lambda_1 = \frac{\alpha R [\lambda_1, \lambda_2 (\lambda_1, \alpha), 0]}{[\exp \{-\alpha (t_8 - t_6)\} - \exp \{-\alpha (t_8 - t_3)\}]} \quad (6)$$

and taking into account the substitution (4).

Now, if in the system of transcendental equations (2) besides the substitution (4) the following one

$$\sigma_2 = \sigma_1 + \beta \quad (7)$$

is also introduced, then to solve the system is reduced to the finding of that  $\beta$  value which is a solution for the next transcendental equation

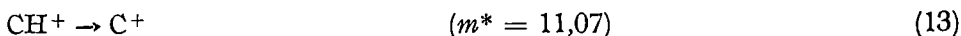
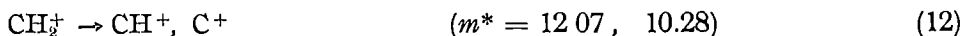
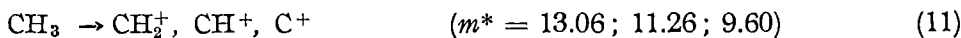
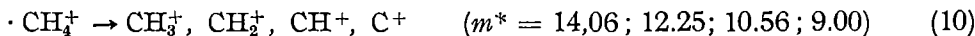
$$\begin{aligned} M [\lambda_1, \lambda_2 (\lambda_1, \alpha), \beta (N)] = & \frac{R [\lambda_1, \lambda_2 (\lambda_1, \alpha), \beta (N)]}{[\exp \{-(\alpha + \beta N k_0)(t_8 - t_6)\} - \exp \{-(\alpha + \beta N k_0)(t_8 - t_3)\}]} \cdot \\ & \cdot \exp \left\{ \frac{(\alpha + \beta N k_0) \cdot R [\lambda_1, \lambda_2 (\lambda_1, \alpha), \beta (N)]}{[\exp \{-(\alpha + \beta N k_0)(t_8 - t_6)\} - \exp \{-(\alpha + \beta N k_0)(t_8 - t_3)\}]} \cdot (t_8 - t_3) \right\} \cdot \\ & \cdot [1 - \exp \{-(\alpha + \beta N k_0)(t_2 - t_1)\}] \cdot \\ & \cdot \left[ \exp \{-(\alpha + \beta N k_0)(t_3 - t_2)\} - \exp \{-(\alpha + \beta N k_0)(t_8 - t_2)\} \right] \cdot \\ & \cdot \exp \left\{ - \frac{(\alpha + \beta N k_0) R [\lambda_1, \lambda_2 (\lambda_1, \alpha), \beta (N)]}{[\exp \{-(\alpha + \beta N k_0)(t_8 - t_6)\} - \exp \{-(\alpha + \beta N k_0)(t_8 - t_3)\}]} \cdot (t_8 - t_2) \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

Those values of the cross-sections  $\sigma_1$  and  $\sigma_2$  that are solutions for the system (2) can respectively be computed introducing that  $\beta$  value which is solution for equation (8) in

$$\sigma_1 = \frac{1}{N k_0} \cdot \left[ \frac{(\alpha + \beta N k_0) R [\lambda_1, \lambda_2 (\lambda_1, \alpha), \beta (N)]}{[\exp \{-(\alpha + \beta N k_0)(t_8 - t_6)\} - \exp \{-(\alpha + \beta N k_0)(t_8 - t_3)\}]} - \lambda_1 \right] \quad (9)$$

and taking into account the substitution (7).

**Experimental results.** The simple metastable dissociations appearing in methane mass spectrum, i.e. the processes



have been studied by many authors [14, 16–29]. But no results have been published concerning consecutive metastable dissociations in methane mass spectrum. The investigation of these processes might be useful for the knowledge of excited states of the methane molecular ions and the understanding of metastable dissociation mechanisms.

The purpose of the present paper is to perform a first investigation concerning to consecutive metastable dissociations of the CH<sub>4</sub><sup>+</sup> molecular ion from methane mass spectrum. Our experimental results were obtained for 70 eV as energy of ionizing electrons and are shown on Figs 2, 3 and 4.

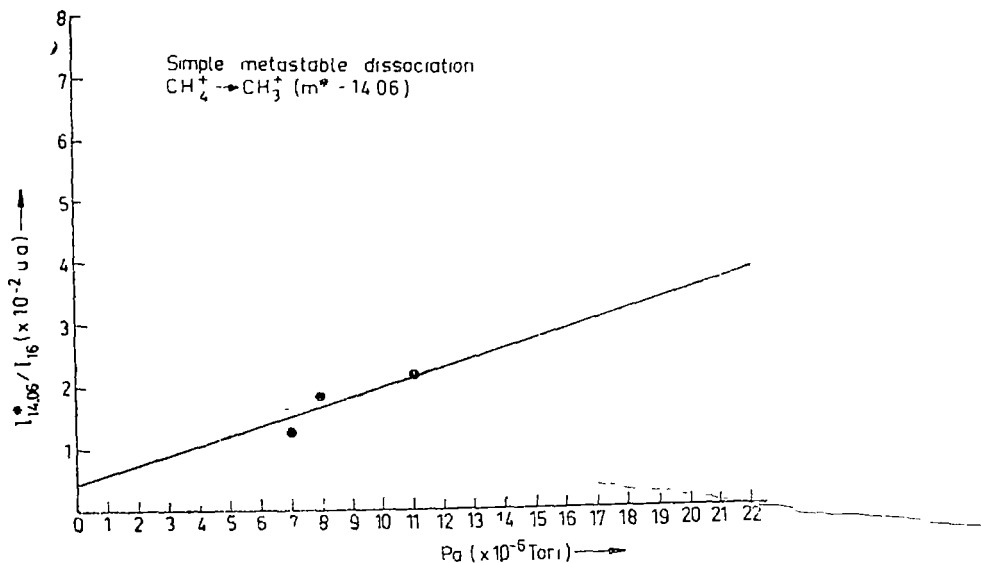


Fig 2

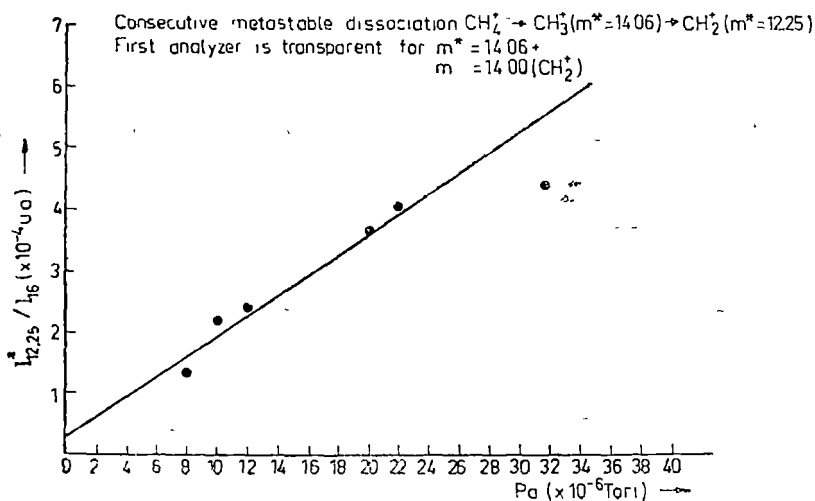


Fig. 3

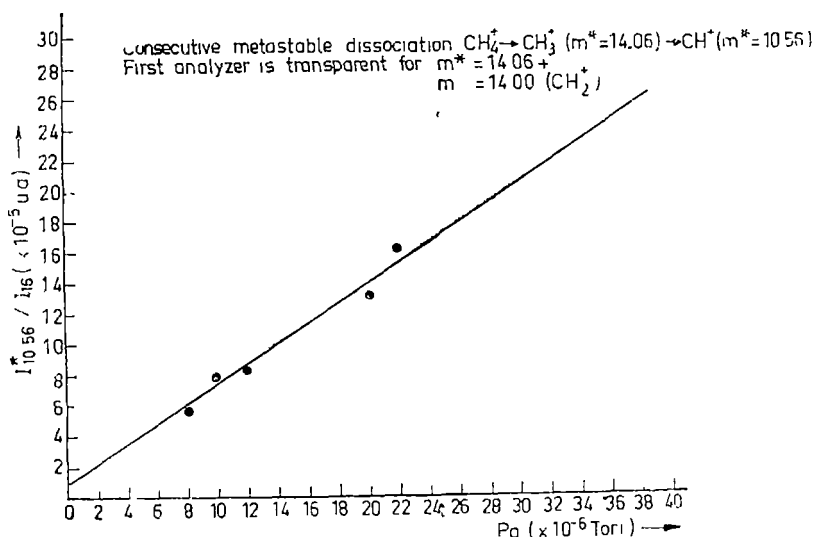
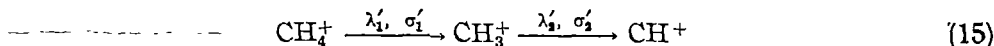
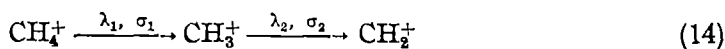


Fig. 4

From the analysis of these results one can draw the following conclusion. The  $\text{CH}_4^+$  molecular ion undergoes a two channels consecutive metastable dissociation which can schematically be presented as follows



From the analysis of the processes (14) and (15) it can be expected, in the limit of experimental errors, that  $\lambda_1 \cong \lambda'_1$  and  $\sigma_1 \cong \sigma'_1$ .

In Figs. 3 and 4 we have actually the proof of consecutive metastable dissociation of the  $\text{CH}_4^+$  molecular ion on the channels (14) and (15). Experimental results presented here were obtained in the following conditions. The first mass spectrometer analyzer has been made transparent for the apparent mass 14.06. This means that the trajectory portion 3  $\rightarrow$  6 is crossed by the  $\text{CH}_3^+$  ions which have been born from the  $\text{CH}_4^+$  ions on the trajectory portion 1  $\rightarrow$  2. Together with the  $\text{CH}_3^+$  ions ( $m^* = 14.06$ ) enter the  $\text{CH}_2^+$  ones ( $m = 14.00$ ) from methane normal mass spectrum. The second analyzer was scanned so as to cover wholly the normal and metastable methane mass spectrum up to mass 14. As a result at the collector were recorded the following peaks. (a). The peak from the mass 14 where are actually superposed the normal peak from the mass 14 ( $\text{CH}_2^+$ ) and primary metastable one from the apparent mass 14.06 (the first step of the consecutive transitions (14) and (15)). (b). The primary metastable peaks from the apparent masses  $m^* = 10.28$  and  $m^* = 12.07$ . They correspond to the simple metastable dissociations of the  $\text{CH}_3^+$  ion which take place on the trajectory portion 3  $\rightarrow$  6 (see (12)).



(c). The secondary metastable peaks from the apparent masses  $m_1^* = 12.25$  and  $m_1^* = 10.56$ . They correspond to the second steps of the consecutive metastable dissociations (14) and (15) taking place on the trajectory portion  $3 \rightarrow 6$ , and represent actually the proof of consecutive metastable dissociations of the  $\text{CH}_4^+$  molecular ion from methane mass spectrum.

Experimental results which are shown in Fig. 2 were obtained as follows. The first mass spectrometer analyzer has been made transparent for the  $\text{CH}_4^+$  ions from methane normal mass spectrum. The second analyzer was scanned between the masses 9 and 16. As a result at the collector were recorded the normal peak from the mass 16 (parent peak) and primary metastable peaks from the apparent masses  $m^* = 9.00, 10.56; 12.25, 14.06$  which correspond to the simple metastable dissociations (10). In Fig. 2 are shown only experimental results for simple metastable dissociation  $\text{CH}_4^+ \rightarrow \text{CH}_3^+$ .

The systems of transcendental equations (2) and (3) were solved using experimental results shown in Figs 2, 3 and 4. From these results were drawn out several numerical values on the basis of the following identification relations.

$$\begin{aligned} I_{16}(\text{CH}_4^+) &= I_8, \quad I_{14.06}^*(\text{CH}_2^+) = I_{8s}, \\ I_{12.25}^*(\text{CH}_2^+) &= I_{8f}''(14); \quad I_{10.56}^*(\text{CH}^+) = I_{8f}''(15); \\ R[\lambda_1, \lambda_2, p(N)] &= I_{14.06}^*(\text{CH}_3^+) / I_{16}(\text{CH}_4^+); \\ M[\lambda_1, \lambda_2, p(N)] &= I_{12.25}^*(\text{CH}_2^+) / I_{16}(\text{CH}_4^+); \\ M'[\lambda_1', \lambda_2', p'(N)] &= I_{10.56}^*(\text{CH}^+) / I_{16}(\text{CH}_4^+); \\ R[\lambda_1, \lambda_2, 0] &= [I_{14.06}^*(\text{CH}_3^+) / I_{16}(\text{CH}_4^+)]_{p(N) \rightarrow 0}, \\ M[\lambda_1, \lambda_2, 0] &= [I_{12.25}^*(\text{CH}_2^+) / I_{16}(\text{CH}_4^+)]_{p(N) \rightarrow 0}; \\ M'[\lambda_1', \lambda_2', 0] &= [I_{10.56}^*(\text{CH}^+) / I_{16}(\text{CH}_4^+)]_{p'(N) \rightarrow 0}. \end{aligned}$$

As a result, for the consecutive metastable dissociations (14) and (15) of the  $\text{CH}_4^+$  molecular ion from methane mass spectrum, the life — times  $\tau_1 = (1/\lambda_1) = 6.310 \times 10^{-4}$  s.,  $\tau_2 = (1/\lambda_2) = 1.086 \times 10^{-4}$  s.,  $\tau_1' = (1/\lambda_1') = 6.447 \times 10^{-4}$  s.,  $\tau_2' = (1/\lambda_2') = 3.615 \times 10^{-4}$  s., and cross — sections  $\sigma_1 = 1.067 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>,  $\sigma_2 = 7.544 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>,  $\sigma_1' = 9.757 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>,  $\sigma_2' = 5.315 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> were obtained. In the limit of experimental errors the conclusion that  $\lambda_1 \cong \lambda_1'$  and  $\sigma_1 \cong \sigma_1'$  can be drawn.

Using a tandem Dempster — ICR mass spectrometer technique [26] R. D. Smith et al. have detected in methane mass spectrum [25] a significant fraction of unimolecular processes occurring with rate constants between  $10^1$  s<sup>-1</sup> and  $10^6$  s<sup>-1</sup>, i.e. with life — times between  $10^{-1}$  s and  $10^{-6}$  s.

(Received March 25, 1980)

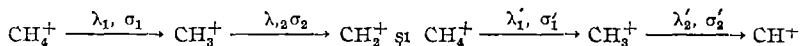
#### REFERENCES

- 1 K. R. Jennings, Chem Comm, 283 (1966)
- 2 J. Seibl, Helv. Chim. Acta, 50, 263 (1967)
- 3 C. Ottinger, paper presented at the 17th Annual Conference on Mass Spectrometry, Dallas, Texas, 1969.

- 4 L P Hills, J H Futrell, A L Wahrhafting, J Chem Phys, **51**, 5255 (1969)
- 5 A Kropf, E M Eyring, A L Wahrhafting, H Eyring, J Chem Phys, **32**, 149, (1960)
- 6 M Vestal, A L Wahrhafting, W H Johnston, J Chem Phys, **37**, 1276 (1962)
- 7 M Vestal, J Chem Phys., **43**, 1356 (1965)
- 8 J C Tou, L P Hills, A L Wahrhafting, J Chem Phys, **45**, 2129 (1966)
- 9 M Vestal, J Chem Phys, **41**, 3997 (1964)
- 10 J M Miller, G L Wilson, Int J Mass Spectrom Ion Phys, **12**, 225 (1973)
- 11 I Mastan, A Pamula, V Mercea, Studia Univ Babeş-Bolyai, Phys, **XXIV**, 2, 3 (1979)
- 12 I Mastan, A Toderean, Contract 201/1975
- 13 I Mastan, A Toderean, V Mercea, Studia Univ Babeş-Bolyai, Phys, **XXII**, 1, 12 (1977)
- 14 I Mastan, A Toderean, N Palibroda, Studia Univ Babeş-Bolyai, Phys, **XXII**, 2, 45 (1977)
- 15 I Mastan, A Toderean, V Mercea, Studia Univ Babeş-Bolyai, Phys, **XXII**, 2, 3 (1977)
- 16 C E Melton, H M Rosenstock, J Chem Phys, **26**, 568 (1957)
- 17 V H Dibeler, H M Rosenstock, J Chem Phys, **30**, 1326 (1963)
- 18 C H Ottinger, Z Naturforsch, **20a**, 1232 (1965)
- 19 C E Cuprianov, A A Perov, Zh Techn Fiz, **33**, 823 (1963)
- 20 C E Cuprianov, Zh Techn Fiz, **36**, 2161 (1966)
- 21 C H Ottinger, Z Naturforsch, **22a**, 20 (1967)
- 22 T F O Malley, J Chem Phys, **47**, 5457 (1967)
- 23 I Mastan, V Mercea, Rev Roum Phys, **14**, 569 (1969)
- 24 R D Smith, Ph D dissertation, Univ of Utah, 1975
- 25 R D Smith, J H Futrell, Int J Mass Spectrom Ion Phys, **20**, 425 (1976)
- 26 R D Smith, J H Futrell, Org Mass Spectrom, **11**, 445 (1976)
- 27 A J Lorquet, J C Lorquet, H Wankenne, J Momigny, J Chem Phys, **55**, 4058 (1971)
- 28 A J Lorquet, J C Lorquet, J Momigny, H Wankenne, J Chim Phys, **67**, 64 (1970)
- 29 A S Newton, A F Sciamanna, J Chem. Phys, **58**, 1292 (1973)

DISOCIERI METASTABILE CONSECUTIVE ÎN SPECTRUL  
DE MASĂ AL METANULUI  
(Rezumat)

Folosind două spectrometre de masă magnetice în tandem, au fost puse în evidență pentru prima dată două canale de disociere metastabilă consecutivă a ionului molecular  $\text{CH}_4^+$  din spectrul de masă al metanului. Cele două canale de disociere consecutivă sînt



Pentru aceste procese au fost obținute viețile medii  $\tau_1 = (1/\lambda_1) = 6,310 \cdot 10^{-4}$  s,  $\tau_2 = (1/\lambda_2) = 1,086 \cdot 10^{-4}$  s,  $\tau'_1 = (1/\lambda'_1) = 6,447 \cdot 10^{-4}$  s,  $\tau'_2 = (1/\lambda'_2) = 3,615 \cdot 10^{-4}$  s și secțiunile eficace  $\sigma_1 = 1,067 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>,  $\sigma_2 = 7,544 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>,  $\sigma'_1 = 9,757 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>,  $\sigma'_2 = 5,315 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>. În limita erorilor experimentale se obține că  $\lambda_1 \cong \lambda'_1$  și  $\sigma_1 \cong \sigma'_1$ .

## DETERMINAREA UNOR PĂMÎNTURI RARE ÎN MONAZIT ȘI TITANIT PRIN ACTIVARE CU NEUTRONI

V. ZNAMIROVSKI, A. PANTELICĂ\* C. NICOLAU, O. COZAR, I. MĂRZA

**1 Introducere.** Avînd în vedere necesitatea valorificării complexe și superioare a substanțelor minerale, lucrarea de față își propune identificarea și determinarea concentrațiilor de pămînturi rare

Deși în cantități infime, existența pămînturilor rare are o importanță deosebită din punct de vedere economic, acestea fiind mult mai valoroase decît aurul. La ora actuală se întrevăd peste douăzeci de ramuri industriale în care se impune necesitatea pămînturilor rare în cantități din ce în ce mai mari. Pămînturile rare își găsesc aplicabilitate atît sub forma metalelor pure, cît și sub forma de aliaje și compuși oxidici.

Aplicarea pămînturilor rare în industrie este urmată de un efect tehnic-economic extrem de important, prin crearea unor materiale noi, cu un complex de proprietăți fizico-chimice ridicate, care sînt imposibil de obținut fără aceste elemente

Investigațiile noastre au fost efectuate asupra mineralelor de monazit și titanit. S-a folosit metoda analizei prin activare cu neutroni termici, pentru a putea determina existența acestor elemente aflate în concentrații foarte mici, ținînd seama de înalta sensibilitate a metodei ( $10^{-10}$  —  $10^{-12}$ ).

**2 Date mineralogice.** Mineralele provin din unele ocurențe din România. În ambele cazuri s-au analizat probe monominerale separate la microscopul binocular

*Monazitul*, (Ce, La, Y, Th) ( $\text{PO}_4$ ) analizat este un produs hidrotermal de culoare brună roșiatică asociat cu calcit, clorit și minerale metalice. În secțiuni subțiri se prezintă sub formă de cristale prismatice alungite cu chivaj perfect (001), și potrivit (100), lipsit de pleocroism. Pe fisuri și în masa monazitului apare lepidocrocit care pigmentează mineralul.

*Titanitul*,  $\text{CaTi}[\text{O} | \text{SiO}_4]$  cercetat este un component accesoriu, relativ frecvent, al unor roci alcaline

Cristalele de titanit au o culoare brună de fagure, sînt idiomorfe și bine dezvoltate, mărimea obișnuită fiind de 5 mm, adesea între 5—10 mm. Conținutul de titanit în diferite roci din ocurența analizată este cuprins între 1—5% (local mai mult), ceea ce reprezintă o concentrație primară demnă de luat în seamă.

Cercetarea rocilor titanifere la microscop evidențiază, în afara cristalelor independente de titanit, o parte însemnată de titanit microlitic ( $0,015 \times 0,35$  mm, dimensiunile medii) inclus în minerale femice (hornblendă, biotit) — fără să realizeze aureole pleocroice — precum și asocierea intimă titanit-apatit, ceea ce presupune un interval termodinamic comun pentru cristalizarea acestora din

\* Institutul de fizică și inginerie nucleară, București

topitura magmatică. Deducem, de asemenea, prezența Ti în cantitate însemnată ca element izomorf în structura componentelor melanocrați, ceea ce explică frecvențele apariții de biotit cu rețea sa genitică.

La microscop titanitul este slab pleocroic ( $n_p$ ) — aproape incolor,  $n_m$  — slab gălbui,  $n_g$  — oranj), prezintă cleșaj bun după (110) și rău după o altă direcție cristalografică. Cristalele sînt proaspete, incidental se observă o ușoară trecere în oxizi pe fisuri și marginal, adesea conțin incluziuni de apatit, mai rar alte minerale.

**3. Procedeele experimentale.** Analiza prin activare, necesită expunerea probelor care urmează să fie cercetate, într-un flux de particule activante. În cazul de față, activarea s-a făcut cu neutroni termici — fluxul fiind de  $10^{11}$  n/cm<sup>2</sup> s — la unul din canalele orizontale ale reactorului V.V.R. — S București.

Pentru introducerea și scoaterea rapidă a probelor din fluxul de neutroni, s-a utilizat poșta pneumatică, în care presiunea necesară transportului a fost creată cu ajutorul azotului.

Metoda de analiză folosită este o metodă relativă, în care se compară activarea indusă de fluxul de neutroni în probele de analizat cu cea indusă în standard pentru elementele de interes, probele și standardele fiind iradiate și măsurate în aceleași condiții.

Pentru majoritatea elementelor supuse iradierii cu neutroni termici, reacțiile de activare sînt ( $n, \gamma$ ) conducînd la formarea de izotopi  $\beta^-$  activi. Prin dezintegrare aceștia trec, în general, în izotopi stabili ale căror raze gama de dezexcitare sînt folosite la identificarea elementelor ce au fost iradiate [1]. Cîteva caracteristici ale reacțiilor de activare și ale izotopilor radioactivi formați, pentru La, Sm și Dy sînt date în tabelul 1, în care  $\sigma$  reprezintă secțiunea eficace a reacției ( $n, \gamma$ ),  $a$ , abundența naturală a izotopului țintă,  $T_{1/2}$ , timpul de înjumătățire al izotopului radioactiv format și  $E_\gamma$ , energia gama de dezexcitare folosită în calcule.

Tabel 1

Elementul	Izotopul radioactiv format	$T_{1/2}$ (h)	$\sigma$ (barn)	$a$ (%)	$E_\gamma$ (KeV)
La	$^{140}_{87}\text{La}$	40,2	8,9	99,91	1596
Sm	$^{152}_{62}\text{Sm}$	46,8	210	26,63	103,2
Dy	$^{165}_{66}\text{Dy}$	2,32	800	28,18	361,5

S-a găsit convenabil să se iradieze cantități de ordinul a 50 mg din fiecare mineral, iar ca etaloane s-au folosit 3,5 mg Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (etalon pentru Dy) și 27,3 mg din proba standard G.S.P.—1 (cu concentrații cunoscute pentru Sm și La), introduse în plicuri de polietilenă. Durata iradierii a fost de 2 minute. Întrucît nu au putut fi introduse toate probele și etaloanele în cartușul de polietilenă al poștei pneumatice, s-au făcut două seturi de iradiere.

Valorile mărimilor luate în calcul sînt prezentate în tabelul 2.

Tabel 2

Mineralul	Monazit	Titanit
Caracteristici		
Timp iradiere	2 min.	2 min
Timp răcire	58 min.	12 min
Timp măsură	1000 sec.	1000 sec
Masa probei	58,30 mg	49,80 mg.
Geometria	pe pahar	pe pahar
Flux	$10^{11}$ n/cm <sup>2</sup> sec	$10^{11}$ n/cm <sup>2</sup> sec
Detector	Ge (Li) 55 cm <sup>3</sup>	Ge (Li) 55 cm <sup>3</sup>

Măsurătorile au fost repetate pentru timpuri de răcire mai lungi și anume pentru monazit de 52 ore, iar pentru titanit de 49,68 ore.

Iradierea separată a probelor și etaloanelor a necesitat folosirea unui monitor de flux pentru fiecare iradiere. Ca monitor de flux s-a luat o cantitate mică de  $\text{KMnO}_4$ , urmărindu-se radiația gama de 847 KeV emisă la activarea 56—Mn.

Lanțul spectrometric de măsură a spectrelor gama de activare a constat dintr-un detector Ge(Li) de volum 55 cm<sup>3</sup> și rezoluția energetică de 4,5 KeV pentru radiația 1332 KeV a 60—Co, aflat sub tensiunea de 1600 V și menținut la temperatura azotului lichid, preamplificator, amplificator și analizor multicanal cu 2048 de canale, prevăzut cu imprimantă pentru înregistrarea spectrelor pe hîrtie. Corespondența energie-canal în spectrele gama obținute s-a făcut pe baza unei curbe de calibrare, folosindu-se surse gama standard de energie cunoscută, furnizate de A.I.E.A. (Agenția Internațională de Energie Atomică), Viena

**4. Rezultate și discuții.** În fig. 1 și 2 sînt reprezentate spectrele gama pentru probele de monazit și titanit, unde  $N$  reprezintă numărul de impulsuri/canal. Identificarea izotopilor radioactivi formați prin activare s-a făcut pe baza energiilor gama caracteristice emise, folosindu-se tabelele existente în literatură [2]. Urmărindu-se evoluția în timp a spectrelor gama măsurate la cei doi timpuri de răcire, s-au putut calcula timpuri de înjumătățire ai elementelor căutate, verificîndu-se identificarea lor corectă în spectre.

Pentru determinarea concentrațiilor de La, Sm și Dy în probele analizate, s-au calculat ariile picurilor, corespunzătoare razelor gama caracteristice (tabel 1), atît în spectrele probelor cît și în ale etaloanelor măsurate în aceeași geometrie. Compararea ariilor razelor gama caracteristice, în probe și etaloane, s-a făcut după aducerea lor la același timp de măsură și de răcire.

Concentrația unui element în proba cercetată s-a calculat cu ajutorul relației [3]:

$$C_x = \frac{A_P}{A_E} \cdot \frac{m_E}{m_P} C_E$$

unde  $A$  reprezintă aria picului radiației gama caracteristice,  $m$  — masa,  $C$  — concentrația, indicii  $P$  și  $E$  referindu-se la probă, respectiv etalon [4].

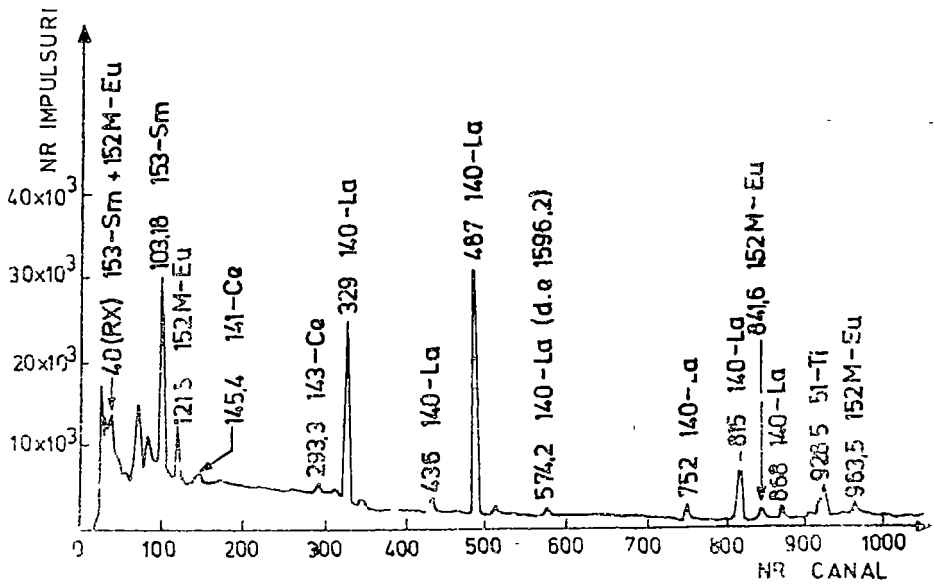


Fig. 1. Spectrul  $\gamma$  al monazitului

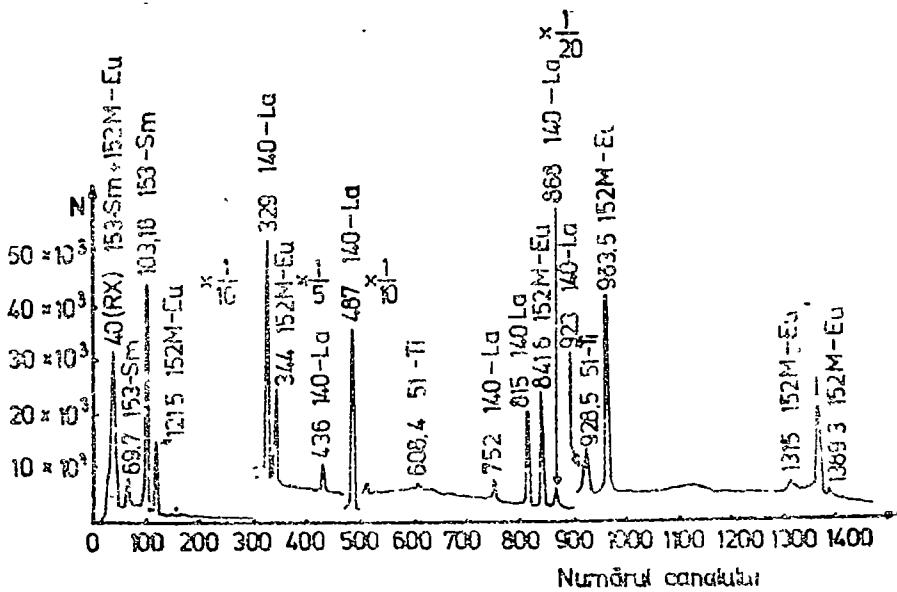


Fig. 2. Spectrul  $\gamma$  al titanitului

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 3

Tabel 3

Elementul Mineralul <sup>1</sup>	Samarium (%)	Lantan (%)	Dysprosium (p p m)
Monazit	0,28	6,83 ± 0,56	317,2 ± 15,5
Titanit	0,59	1,46 ± 0,04	195,2 ± 4,3

Alături de elementele de interes (La, Sm, Dy) au fost identificate și alte elemente ca Ce, Eu și Ti.

În concluzie, utilizînd metoda activării cu neutroni termici am reușit să determinăm elementele conținute în monazit și titanit (minerale indigene), cu scopul cunoașterii surselor naturale de concentrare a elementelor pămînturilor rare și a valorificării lor în tehnologiile moderne.

(Intrat în redacție la 24 aprilie 1980)

#### BIBLIOGRAFIE

- 1 J C Laul, Atomic Energy Review, **17**, 3 (1979)
- 2 R H Filby, A I Davis, G G Waincott, W. A Haller, W A Cassatt, *Gamma Ray Energy Tables*, Rep USUNRC-97 (2), Washington, 1970
- 3 J Perdijon, *L'analyse par activation*, Masson et Cie, Paris, 1967
- 4 J Tölgyessy, S Varga, V Krivan, *Nuclear Analytical Chemistry*, vol III, Baltimore, University Park Press, 1971

#### DETERMINATION OF SOME RARE EARTHS IN MONAZITE AND TITANITE BY NEUTRON ACTIVATION

(Summary)

This paper presents a qualitative and quantitative analysis of some minerals using the neutron activation method.

From the experimental data, some information about rare earths concentration (La, Sm, Dy) into monazite and titanite was obtained

## ECHILIBRUL DE TRANSFER LA INTERFAȚA ELECTRODULUI (Pd-H) ELECTROLIT

R. V. BUCUR\* și FELICIA BOTA

În cazul procesului de difuzie cu adsorbție, care are loc într-un electrod finit de paladiu, în soluție de acid sulfuric, ținând cont și de starea suprafeței acestuia, dependența  $I\tau$  vs.  $I$  este de forma [1]

$$I\tau = Q_0 - \frac{K_2 l^3}{3D(K_2 l + f_w)} I \quad (1)$$

Această relație permite calcularea constantei de echilibru  $K_2$  a procesului de transfer de la suprafața electrodului. Pe de altă parte, constanta de echilibru mai poate fi calculată și din expresia :

$$\frac{\Delta Q}{Q_\infty} = \frac{Q_0 - Q_\infty}{Q_\infty} = \frac{l}{f_w} K_2 \quad (2)$$

unde

$$Q_0 = zF(S_g l N_1^0 + S_w N_w^0)$$

iar mărimile  $K_2$  și  $f_w$  sînt definite prin :

$$K_2 = \frac{N_1^0}{N_w^0}, \quad f_w = \frac{S_w}{S_g}.$$

Semnificația mărimilor din expresiile de mai sus este următoarea :  $Q_0$  și  $Q_\infty$  reprezintă cantitățile de electricitate corespunzătoare oxidării hidrogenului dizolvat în paladiu la  $I \rightarrow 0$ , respectiv  $I \rightarrow \infty$ ;  $l$  este grosimea electrodului,  $f_w$  este factorul de rugozitate (raportul dintre aria suprafeței efective și aria suprafeței geometrice),  $N_1^0$  și  $N_w^0$  sînt concentrațiile la echilibru ale hidrogenului dizolvat, respectiv adsorbit;  $D$  este coeficientul de difuzie. Ecuația (1) are valabilitate numai pentru valori mici ale curentului anodic, pe cînd ec. (2) este valabilă numai pentru valori mari.

În fig. 1 este reprezentată dependența  $I\tau$  vs.  $I$  a procesului de desorbție forțată a hidrogenului la curent constant, într-un interval mare de valori ale curentului anodic, pentru diferite concentrații inițiale de hidrogen în paladiu, care nu depășesc limita fazei  $\alpha$ . S-a lucrat într-o soluție 1N  $H_2SO_4$ , la 25°C, cu un electrod de paladiu, avînd  $l = 10^{-2}$  cm și  $S_g = 1$  cm<sup>2</sup>, pe care s-a depus electrochimic un strat foarte subțire de negru de paladiu, din soluție  $PdCl_2 + 1NHCl$ . Celula și condițiile de lucru au fost prezentate într-o lucrare anterioară [2], iar factorul de rugozitate s-a determinat în modul cunoscut [3] și [4]. Reluînd măsurătorile în domeniul regiunii liniare,  $0 < I < 1$  mA (fig. 2) pentru 6 concentrații

\*) Institutul de tehnologie izotopică și moleculară, Cluj-Napoca.



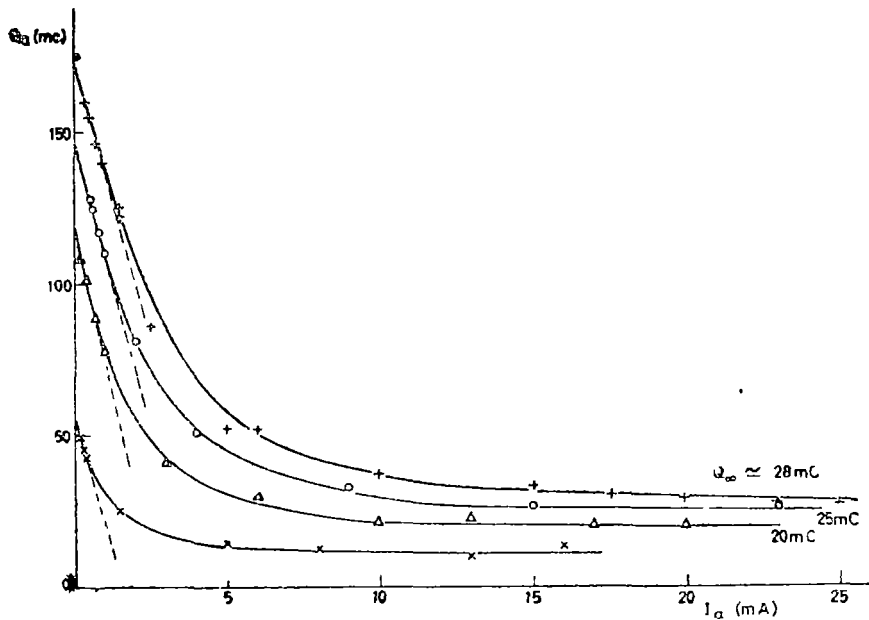


Fig. 1. Dependenta  $Q_a = I\tau$  în funcție de  $I$  la temperatura de  $25^\circ\text{C}$  în soluție  $1\text{NH}_2\text{SO}_4$  pentru un domeniu larg de valori ale lui  $I$

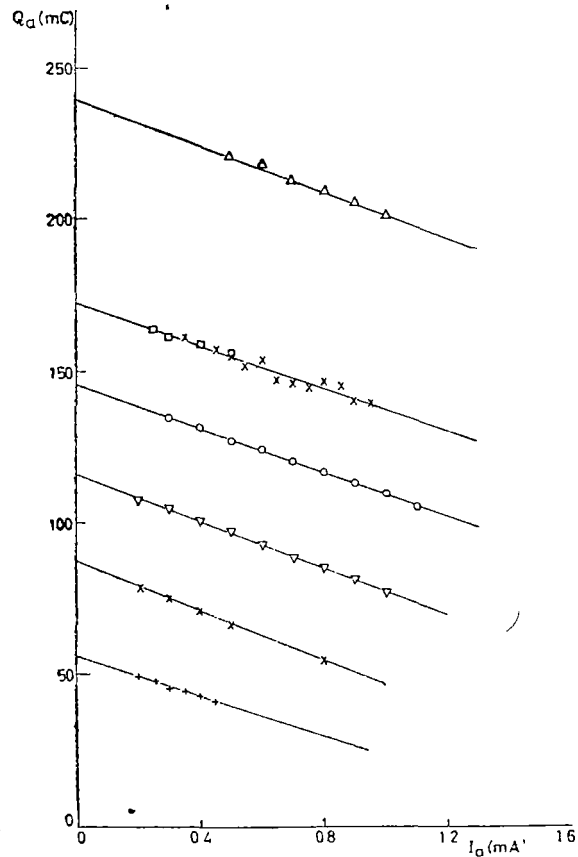


Fig. 2. Dependenta  $I\tau$  în funcție de  $I$ , la temperatura de  $25^\circ\text{C}$  în soluție  $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ , la valori mici ale lui  $I$ , pentru diferite concentrații inițiale ale lui  $\text{H}$  în  $\text{Pd}$ , corespunzătoare lui  $Q_0 = 60\text{mC}$ ,  $90\text{mC}$ ,  $21$ ,  $150\text{mC}$ ,  $180\text{mC}$  și  $240\text{mC}$

inițiale de hidrogen, corespunzătoare lui  $Q_0$  (mc), s-a calculat constanta de echilibru  $K_2$ , ale cărei valori sînt prezentate în tabelul 1

Tabel 1

$Q_0$ (mC)	$10^{-8} K_2$ (cm $^{-1}$ )
56	2,2
87,3	3,0
116,1	2,8
145,3	2,5
172,6	2,4
240	2,8

Din aceste valori se găsește o valoare medie  $\langle K_2 \rangle = 2,6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ .

Reprezentînd valorile  $\Delta Q$  vs  $Q_\infty$  (fig 3) extrase din fig 1, se obține o dreaptă, din a cărei pantă se găsește conform ec. (2) pentru constanta de echilibru valoarea  $K_2 = 2,9 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , care este mai mare decît cea calculată cu ec- (1) pentru valori mici ale curentului. Neconcordanța se poate atribui dependenței constantei de echilibru  $K_2$  de curentul anodic: valoarea ei crește cu creșterea acestuia. Acest fapt ar avea mai multe explicații: fie că constanta  $K_2$  depinde de potențial, fie că cu creșterea curentului se modifică factorul de rugozitate, fie că grosimea efectivă a electrodului suferă modificări.

Valorile obținute pentru constanta de echilibru sînt în bună concordanță cu cea dată de Berger și Gileadi [5]. Totuși, comparînd aceste valori cu cele obținute în faza de gaz [6], ele sînt cu patru ordine de mărime mai mici. Se pare că concentrația hidrogenului adsorbit la interfața metal-soluție este mai mare decît în faza de gaz. De fapt, în condițiile electrochimice, ea este cuprinsă între valorile  $N_w^0 = 3 \cdot 10^{-9} - 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ atomg/cm}^2$ , la  $N_w^1 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ atomg/cm}^3$ ,

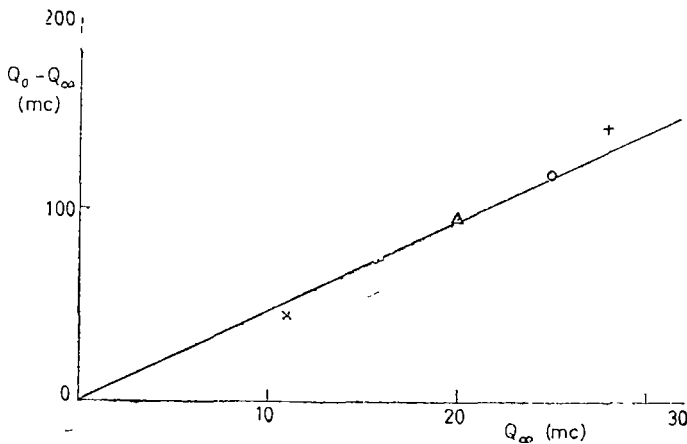


Fig 3. Variația  $Q_0 - Q_\infty$ , în funcție de  $Q_\infty$ , pentru curbele reprezentate în fig 1

în timp ce în faza de gaz,  $N_w^0 = 10^{-11} - 10^{-10}$  atomg/cm<sup>2</sup>, la  $N_g^0 = 10^{-3}$  atomg/cm<sup>3</sup>. În primul caz, interfața are un grad de acoperire  $\theta \cong 1$ , fiind practic saturată cu hidrogen, în timp ce în fază de gaz gradul de acoperire este foarte scăzut,  $\theta = 10^{-3} - 10^{-2}$ . Aceste diferențe s-ar putea datora efectului adsorbției specifice a anionilor din soluție. Cercetările sînt în curs, pentru a permite clarificarea acestei probleme.

(Intrat în redacție la 15 mai 1980)

#### BIBLIOGRAFIE

- 1 R. V. Bucur, I. Covaci, *Electrochim Acta*, **24**, 1213 (1979).
- 2 F. Bota, *Studia Univ Babeș-Bolyai, Phys*, **XXI**, (1976)
3. F. G. Will, C. A. Knorr, *Z. Elektrochem, Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* **64**, 258 (1960)
4. M. W. Breiter, *J. Electroanal. Chem.*, **81**, 275 (1977)
5. V. Breger, E. Gileadi, *Electrochim Acta*, **16**, 177 (1971).
- 6 R. V. Bucur, *Rev. Phys (Bucharest)*, **7**, 91 (1962).

#### TRANSFER EQUILLIBRIUM AT (Pd-H) ELECTRODE/ ELECTROLYTE INTERFACE

##### (Summary)

The equilibrium constant for the transfer process is calculated, by taking into account the roughness coefficient for a palladium electrode in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, at 25°C, for different initial concentrations of hydrogen in palladium. The values are much smaller than those obtained in the gaseous phase. It would be assumed that these differences would be due to the specific adsorption of the anions from the solution.

## THEORETICAL SIMULATIONS OF THE BIREFRINGENCE OF PARTIALLY ORIENTED BIOLOGICAL POLYMERS

T. PORUMB and H. PORUMB\*

**1. Theoretical Considerations.** The paper presents computer simulations of the birefringence of biological polymer fibres (nucleic acids or polynucleotides) within a model in which the internal misalignment of the specimen is described by a gaussian function. Both the intrinsic and form birefringence terms are considered and the relevance of the results to experiment is discussed.

The study was undertaken in an attempt to describe explicitly the dependence of these properties on the secondary structure of the polynucleotide helices and on the degree of internal ordering of the specimens. The calculations were carried out within a model which assumed that the fibre consisted of bunches of helices distributed in a gaussian fashion about the fibre axis, so that the probability of a polynucleotide helix lying along the generator of a cone of semiangle  $\beta$  is proportional to  $\exp(-\beta^2/2\delta^2)$ , where  $\delta$ , the misalignment parameter, is the halfwidth of the distribution.

To our knowledge this is the first attempt to simulate the birefringence of partially oriented specimens and indeed to calculate explicitly the form birefringence term.

**2. Computer Simulations.** The birefringence of a long object (e.g. a polynucleotide molecule or a fibre) is defined [1-3] as the difference between the refractive indices for the light polarized parallel and perpendicular to the long axis of the object:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$$

In the case of a polynucleotide fibre, the birefringence has two terms: 1) the „intrinsic” birefringence, arising from the anisotropy of the polarizabilities of all the bonds in the system, and 2) the „form” birefringence, arising from the packing of the long polynucleotide helices in the fibre.

The contribution of a bond to the polarizability of a molecule in a particular direction is proportional to:

$$b_L \cos^2 \alpha + b_T \sin^2 \alpha$$

where  $\alpha$  is the angle of the bond with the given direction and  $b_T$  and  $b_L$  are the polarizabilities along and transversal to the bond [1]. Tsvetkov [2] showed that the bases of the polynucleotides are highly anisotropic, with a maximum polarizability in the plane of the base, while the sugar and the phosphate groups are practically isotropic and contribute little to the birefringence.

In the theoretical simulations of the *intrinsic birefringence* term, it was assumed that the polarizability was isotropic in the plane of the bases. In this

---

\* Biophysics Department, Medical and Pharmaceutical Institute Cluj-Napoca

way, a base can be treated as a „bond” oriented along the normal to the plane of the base, having a large transversal polarizability ( $b_T$ ) and a small longitudinal polarizability ( $b_L$ ). It was then easy to show that the intrinsic birefringence of a *perfectly oriented* polynucleotide fibre is given, in terms of the angle of tilt ( $\theta$ ) of the base (the angle between the normal to the base plane and the polynucleotide axis), by the expression:

$$\Delta n = k(1 - 1.5 \sin^2 \theta)$$

where  $k$  is proportional to the difference  $b_L - b_T$  between the „normal to the plane” and „in plane” polarizabilities, and hence it is a negative quantity. This function, normalized for convenience to a maximum negative birefringence of 0.1 is represented by the  $0^\circ$  curve from Fig. 1

For the case of a partially oriented fibre, the calculations were carried out using a computer program [4,5] which operated cylindrical averaging routines at the level of both the fibre and the polynucleotide chain, in which the individual contribution of each base to the polarizabilities parallel and perpendicular to the fibre axis were accumulated separately, by taking into account the weight of each orientation. The two quantities were then subtracted from one another, to yield the intrinsic birefringence (Fig. 1).

It was found that the results were dependent only on the difference between the „in plane” and „normal to the plane” polarizabilities and not on the actual values used, and that the value of zero intrinsic birefringence was obtained for the same angle of tilt of the bases ( $54^\circ 44'$ ), regardless of the degree of misalignment of the fibre.

The *form birefringence*, arising from the packing of the polynucleotide chains side by side, is always positive, and it would arise even if the polynucleotide chains were isotropic. Its magnitude, although not at all negligible, is certainly smaller than that of the intrinsic term or, otherwise one couldn't account for the negative birefringence of the nucleic acids. In one particular system [4] it was estimated to represent about half (in fact 58%) of the magnitude (in absolute value) of the intrinsic term.

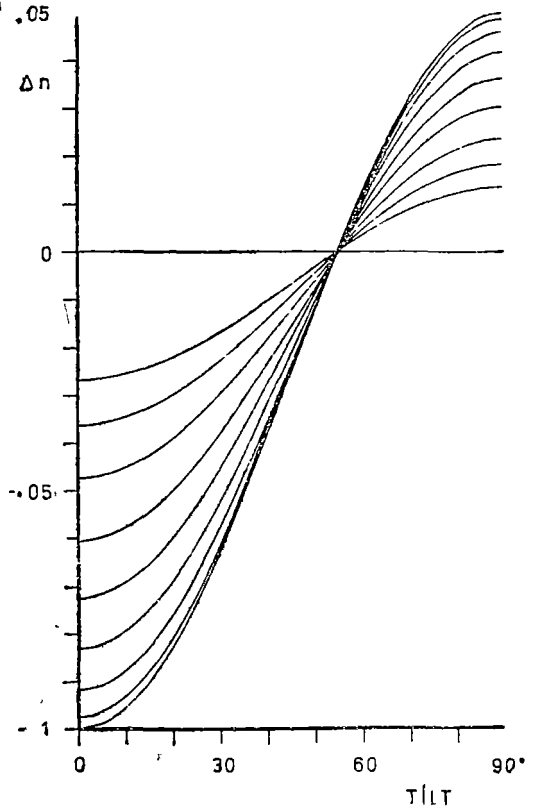


Fig. 1. Computer simulations of the intrinsic birefringence of polynucleotide fibres as a function of the tilt of the polynucleotide bases; for various degrees of gaussian misalignment (0, 5, 40°)

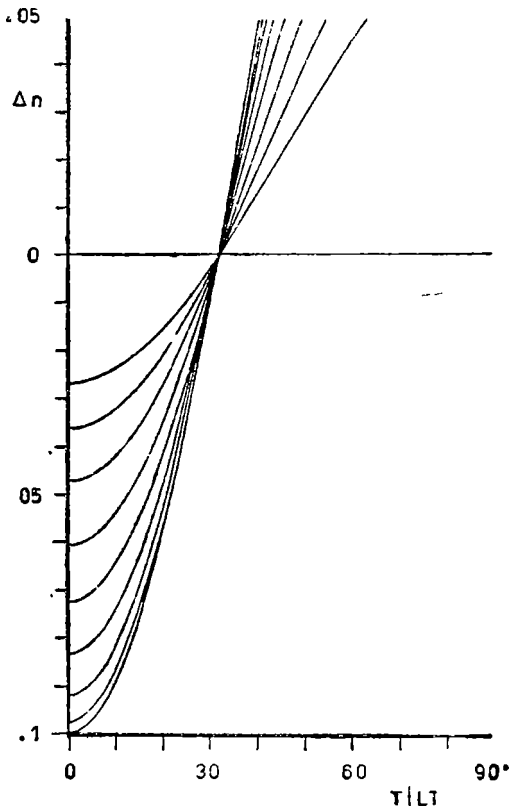


Fig. 2 Computer simulations of the total fibre birefringence, including a form birefringence term (see text for details).

For example, choosing the form term to represent arbitrarily 58% of the magnitude of the maximum negative intrinsic term (Fig. 2), the simulations predict that the birefringence of the fibres should change sign for 32° of base tilt. Figure 2

It is considered that the exact magnitude of the contribution of the form term to the birefringence of a fibre will depend on the degree of hydration which causes it to swell at high humidities. The effect, which is caused by the variation of the distance between the polynucleotide chains, should be similar to the classical effect described by Wiener for a collection of rodshaped objects [6]. It should be noted that the swelling of the fibre upon water uptake will also result in a decrease of both terms of the birefringence, in proportion to the dilution

**3. Discussion.** While it has not been attempted to match the theoretical parameters to experimental data for various degrees of hydration of the fibres, it was however realised that the plots from Fig. 2 provided a reasonable fit (as a general guideline) to the experimental birefringence values obtained from dif-

In computing the form birefringence term, a bunch of polynucleotide chains belonging to a fibre was considered to be equivalent to a „bond” oriented along the bunch axis, since its polarizability is a maximum along this direction. Based on this analogy, the calculation of the form term became equivalent to that of the intrinsic term, except that only the cylindrical averaging at the level of the fibre was required in that case

It should be noted that the description of a partially oriented fibre in terms of a collection of bunches of perfectly aligned polynucleotide chains is consistent with the appearance of the X-ray diffraction patterns, particularly with the sharpness of the equatorial reflexions.

The value of the form birefringence of a bunch was taken to represent a specified fraction of the intrinsic birefringence of a perfectly aligned fibre with zero tilt of the bases. It can be shown that as a result of introducing a form term, which is sensitive to the misalignment of the fibre but is independent of the base tilt, the total fibre birefringence varies faster with the angle of tilt and the crossover point occurs at lower tilt angles.

ferent sets of of polynucleotide fibres of various degrees of misalignment, at room relative humidity (Table 1).

Table 1

Birefringence of polynucleotide fibres at room relative humidity

Fibre	Experimental birefringence	Type of polynucleotide conformation	Tilt of the bases	Gaussian misalignment parameter
Li-DNA	about -0.09	C - type	0°	11°
Na-DNA	-0.07 to -0.06	B - type	0°	22-25°
PolyI PolyC	-0.07 to -0.05	A' - type	12°	15-26°

By introducing the form birefringence term it became clear that the birefringence can change sign for angles of tilt smaller than  $54^{\circ}44'$ , a property which has direct relevance to understanding the structure of the „stretched” form of DNA [7], the birefringence of which is close to zero. It is thus pointed out that the tilt of the bases in this form of the DNA could be considerably smaller than  $45^{\circ}$ , the value originally suggested by Wilkins *et. al.* [7].

The fact that by adding a form term to the intrinsic birefringence there still is a unique tilt angle at which the birefringence changes sign is not surprising, since both the intrinsic and form contributions are affected by the gaussian misalignment in the same proportion. As a consequence of this, it is expected that the measured birefringence of the „stretched” DNA fibres should be greatly dependent on the degree of hydration of the fibres, which affects the inter-chain separation and hence the magnitude of the form term, and practically independent of the degree of internal alignment within the specimen.

(Received December 12, 1979)

## REFERENCES

- 1 W E Seeds, PhD Thesis, London University (1951)
- 2 V N Tsvetkov, Polymer Sci U S S R., **4**, 1456 (1963)
- 3 N H Hartshorne, A Stewart, *Crystals and the Polarizing Microscope*, E Arnold (Fourth Edition, 1970)
- 4 T Porumb E.F Slade, J Magnetic Reson, **22**, 216 (1976)
- 5 T Porumb, H Porumb, Studia Univ Babeş-Bolyai, Phys., **XXIV**, 2, 14 (1979)
- 6 Wiener, Abh, Sachs Ges (Akad) Wis, **32**, 507 (1912)
- 7 M H. F. Wilkins, R. G. Gosling, W. E. Seeds, Nature, **167**, 759 (1951).

SIMULĂRI TEORETICE ALE BIREFRINGENȚEI UNOR POLIMERI  
BIOLOGICI PARȚIAL ORIENTAȚI

( R e z u m a t )

Se prezintă simulări pe calculator ale birefrinței unor fibre de polimeri biologici (acizi nucleici sau polinucleotide), realizate în cadrul unui model în care deviațiile de la alinierea internă perfectă sînt descrise printr-o funcție gaussiană. Sînt considerați atât termenul birefrinței intrinseci (datorat anizotropiei polarizabilității legăturilor chimice), cît și cel al birefrinței „de formă” (datorat împachetării lanțurilor polimerice în fibră), și se discută semnificația practică a rezultatelor.

Graficele (fig. 1 și 2) reprezintă variația birefrinței intrinseci, respectiv a birefrinței totale a unor fibre de polinucleotide în funcție de unghiul de înclinare al bazelor față de axa polinucleotidei, pentru diferite valori ale parametrului gaussian de dezordine.



## STUDY OF SOME SODA-BORATE GLASSES WITH COPPER AND TITANIUM

S. SIMON, AL. NICULA

**I. Introduction.** The use of different paramagnetic ions in the glass coloration, as well as the possibilities that the resonance spectra study of these ions offer to obtain some informations about the vitreous matrix structure wherein the ions are introduced, determined a considerable increasing of the papers number whose subject consists in the study of glasses with paramagnetic ions [1]. A special attention is accorded to the studies on borate glasses, wich have in view to explain the known „boric oxide anomaly”, a property frequently used in the obtaining of glasses with specific properties [2]. The effect of matrix composition on the valence state of multivalent paramagnetic ions also represents one of the actual problems in the glass study.

The clearing of manner in wich the symmetry and nature of the neighbouring of the  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ti}^{3+}$  ions [3,13] influence the ESR spectra parameters made possible the use of these ions as matrix structure sensitive detectors, both in the case of polycrystalline matrices [4,5] and of vitreous ones [6–8, 11]

In this paper are presented the results obtained by the study of soda-borate glasses with variable copper and titanium content, by means of magnetic resonances and of electronic microscopy.

**II. Experiments.** The studied samples were prepared by melting in the desired proportions of  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  or  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  at  $1000^\circ\text{C}$ , for 90 minutes, the resulted mixtures being cast onto a stainless steel plate, at room temperature.

The composition of the reference matrices is given in table I.

Table 1

$x$ mol % $\text{B}_2\text{O}_3$	95.25	90.9	87	83.4	80	77	74.1	71.5	69	66.7
$y$ mol % $\text{Na}_2\text{O}$	4.75	9.10	13	16.6	20	23	25.9	28.5	31	33.3
$R = y/x$	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.33	0.4	0.45	0.5

In these matrices were introduced the following oxides:  $\text{CuO}$ —0.5%, 1%, 3%, 5%, 10%;  $\text{Cu}_2\text{O}$ —1% and  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ —1%, 5%. The phase separation in the samples containing 1%  $\text{CuO}$ , 1%  $\text{Cu}_2\text{O}$  and 1%  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  was evidenced by electronic microscopy, using carbon replica on glass fractures. The  $^{11}\text{B}$  NMR spectra of the samples with  $R = 0.2$  and  $0.5$  were recorded on a JEOL spectrometer at room temperature. The ESR spectra in X band were obtained at room temperature for all the samples, on a JES-3B spectrometer.

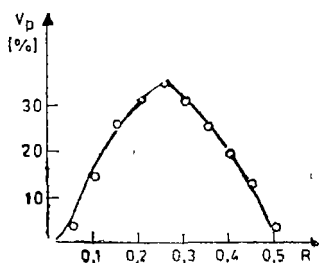


Fig. 1 The share of phase in form of droplets for the samples with 1% CuO, 1% Cu<sub>2</sub>O and 1% Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs matrix composition

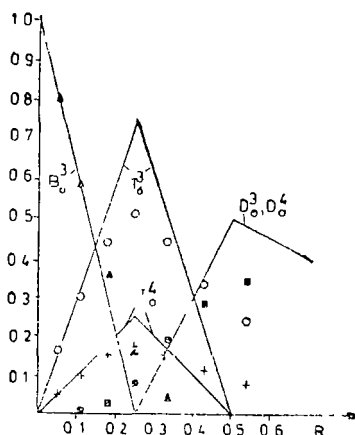


Fig. 2. Fractions of  $\blacktriangle$  - boroxol,  $\circ$  - tetraborate and  $\blacksquare$  - diborate units plotted as a function of  $R = x/(1-x)$ ,  $x$  = molar fraction of sodium oxide. The straight line segments are plotted for the case where the lever rule is obeyed [9]

III. **Experimental results.** The electronic micrographies evidenced both in case of samples with copper and in case of those with titanium, an increasing of the phase separation tendency when  $R$  increases, for  $R < 0.2$ , followed by a decreasing of phase in form of droplets for  $R > 0.3$  so that for  $R = 0.5$  the phase separation is insignificant (Fig. 1).

These results are in good agreement with those obtained by Vogel [2] on this glass-system, without paramagnetic ions, but the separation maximum, in our case, is shifted from  $R = 0.2$  to  $R \approx 0.25$ .

The <sup>11</sup>B NMR spectra on the samples with 0.5% and 1% CuO, 1% Cu<sub>2</sub>O and 1% Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do not show any modification of the manner in which the share of [BO<sub>4</sub>] units depends on the  $R$  value, in comparison with the same dependence for the samples without copper or titanium oxides, which permits us to use Jelinson's and Bray's [9] conclusions regarding the distribution dependence on  $R$  of the different structural units finding in the system B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O (Fig. 2).

For the samples with 5%, 10% CuO and 5% Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were obtained important changes of [BO<sub>4</sub>] units number in comparison with the reference samples [10].

The shape and parameters of Cu<sup>2+</sup> ESR spectra on the samples with 1% CuO and 1% Cu<sub>2</sub>O (Fig. 3 and 4 respectively) are characteristic of the cupric ion coordinated by six oxygen ions which form an octahedron elongated along one axis. It was found that the modification of matrix composition has the most pronounced effects on the parameters and shape of ESR spectra in the case of samples with 0.5% CuO, 1% CuO and 1% Cu<sub>2</sub>O, while for the samples with a higher concentration of CuO the spectra have the parallel band weaker resolved.

The normalized intensity of the ESR signal for samples with 0,5% CuO presents minimum values in the range  $0,2 \leq R \leq 0,35$  (Fig. 5a) while for the samples with 1%, 3%, 5% and 10% CuO the effect is more pronounced, but these results are largely presented in another paper [12].

For the samples with 1%  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  was recorded an asymmetrical ESR spectrum (Fig. 6) having  $g_{\perp} = 1,95$ ,  $g_{\parallel} = 1,91$  and  $\Delta H \cong 70$  Gs. These parameters are characteristic of the  $\text{Ti}^{3+}$  ions octahedral coordinated with oxygen ions, the octahedron being tetragonal distorted. The normalized intensity of ESR signal varies with  $R$  (Fig. 7) and the range of maximum values superposes on the range of the minimum values obtained for the samples with copper (Fig. 4). The ESR signals on the samples with 5%  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  can be considered as the superposition result of a signal arising from the  $\text{Ti}^{3+}$  centers, between which the interaction is weak, this signal being specific to the samples with 1%  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , and a large signal arising from the  $\text{Ti}^{3+}$  centers which interact strongly between themselves and form „clusters”. In this case the relative intensity of signals doesn't vary so pronounced with the increasing of the  $R$  values.

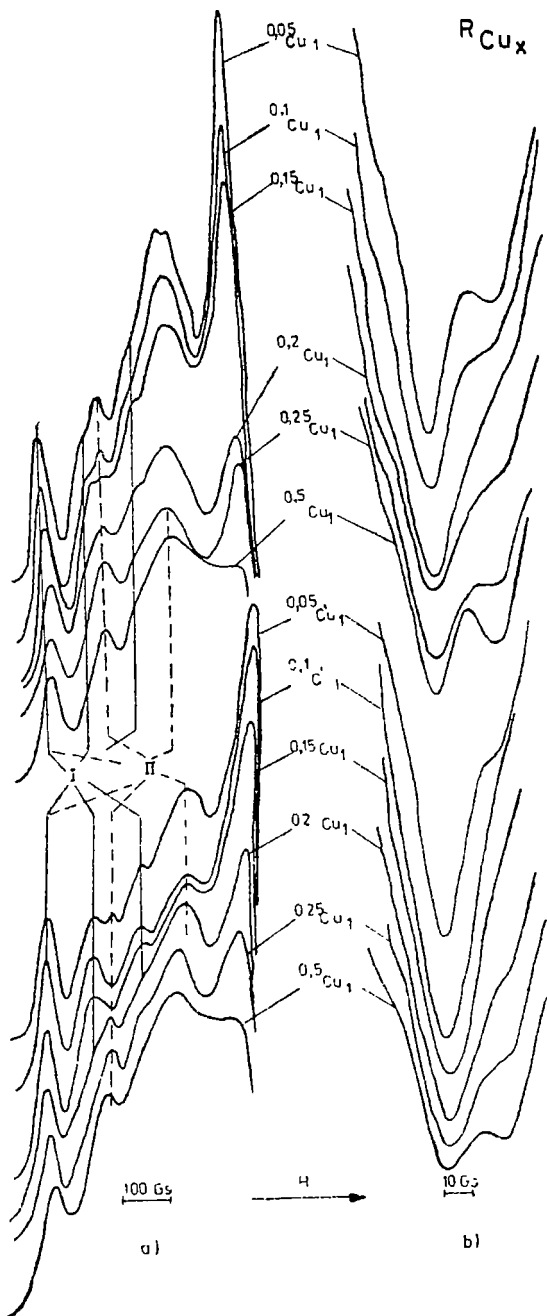


Fig 3 ESR spectra for the samples with 1% CuO ( $R_{\text{CuI}}$ ) and 1%  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $R_{\text{Cu}_2\text{I}}$ )

- a) parallel band with an amplification ten times greater than the perpendicular band;
- b) perpendicular band with magnetic field sweep velocity three times smaller than a).

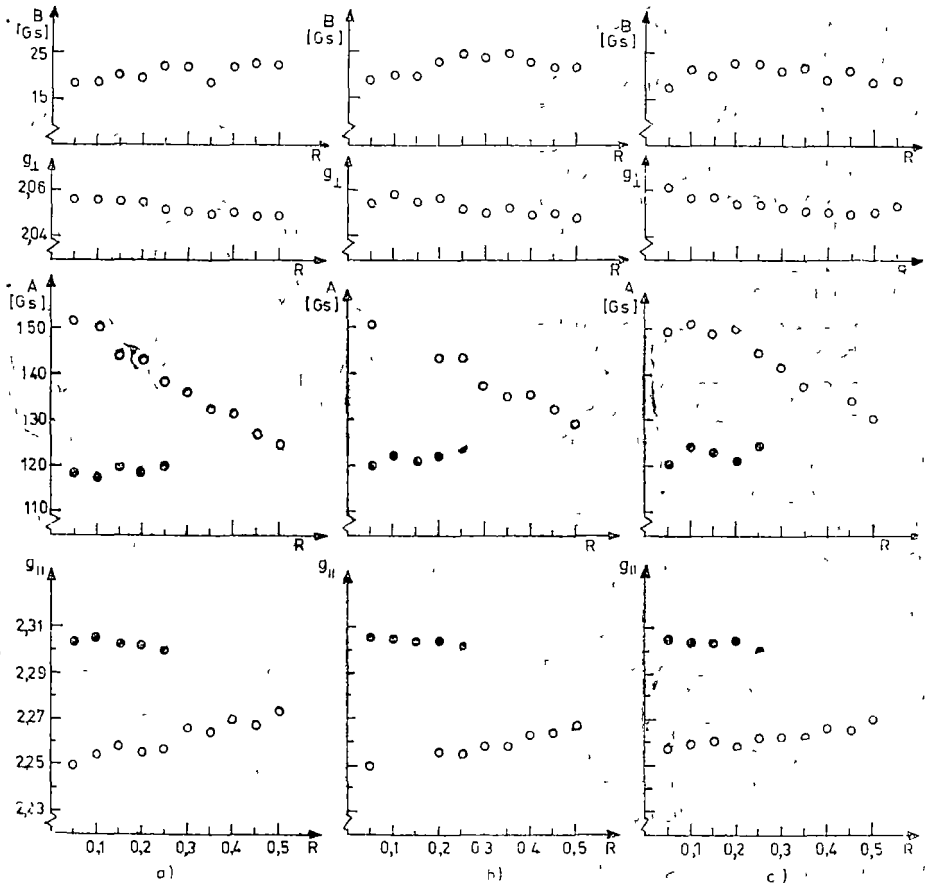


Fig 4. Parameters of ESR spectra for the samples with  
 a) 0.5% CuO, b) 1% Cu<sub>2</sub>O, c) 1% CuO;  
 ● — center (I) and ○ — center (II).

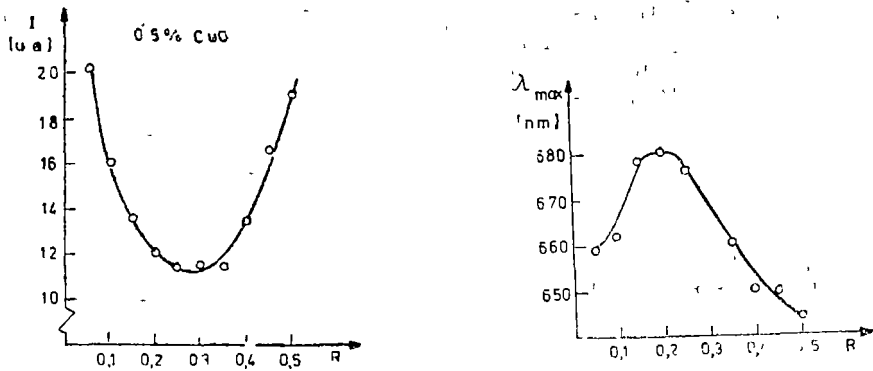


Fig. 5. a) Normalized intensity of ESR absorption for the samples with 0.5% CuO;  
 b) Absorption band edge for the samples with 1% Cu<sub>2</sub>O.

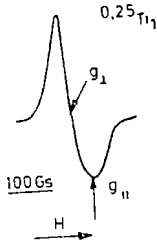


Fig. 6 ESR spectrum for the sample with 1%  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  and  $R = 0.25$

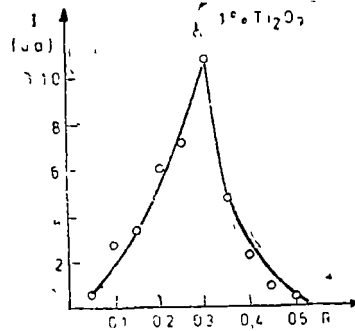


Fig. 7 Normalized intensity of ESR absorption for the samples with 1%  $\text{Ti}_2\text{O}_3$

One found also that all the reference samples, with-out copper or titanium, do not present resonance absorption in the studied range.

#### IV Discussion and conclusions.

a) Samples with copper In order to interpret the recorded ESR spectra it was used an Hamiltonian specific to the  $\text{Cu}^{2+}$  ions:

$$H = \beta [g_{\parallel} H_x S_z + g_{\perp} (H_y S_x + H_z S_y)] + A S_x I_x + B (S_x I_x + S_y I_y) + Q' \left[ I_z^2 - \frac{I}{3} (I + 1) \right] \quad (1)$$

The values of magnetic fields at which take place the resonance transitions  $\Delta m_I = 0$ , calculated by considering the quadrupol effect and the hiperfine interaction, for the parallel and perpendicular bands, are given by the relationships:

$$(H_{\parallel})_{m_I} = H_{\parallel}^0 - A m_I - \frac{B^2 g_{\perp}^2}{2 H_{\parallel}^0 g_{\parallel}^2} \left( \frac{15}{4} - m_I^2 \right) \quad (2)$$

$$(H_{\perp})_{m_I} = H_{\perp}^0 - B m_I - \frac{A^2 g_{\parallel}^2 + B^2 g_{\perp}^2}{4 H_{\perp}^0 g_{\perp}^2} \left( \frac{15}{4} - m_I^2 \right) - \frac{Q'^2}{2B} m_I \left( \frac{15}{2} - 2m_I^2 - 1 \right) \quad (3)$$

By means of these relationships were calculated the values of hiperfine interaction constants.

One finds for this glasses type, in the studied composition range, that the  $\text{Cu}^{2+}$  ions occupy two different sites, characterized by different tetragonal distortion degrees of the octahedron site (I) clearly evidenced in the case of samples with 1%  $\text{Cu}_2\text{O}$  for  $R = 0.1$  and  $0.15$ , site (II) being observed by all the other samples. The two sites results also form the colour modification of glasses from blue  $\rightarrow$  green  $\rightarrow$  blue, that is the modification absorption band edge (Fig 5b). The existence of these sites was pointed out also by other authors [6-8], however

without trying a correlation of these positions with the phase separation process and with the share modification of structural units, which has a particular evolution in this composition range for  $B_2O_3-Na_2O$  system. According to the data shown in Fig. 2, one observes that the structural units share of boroxol type containing only three-coordinated boron atoms ( $\blacktriangle$ ) decreases with the increasing of  $R$ , while the tetraborate units share ( $+$ ,  $\circ$ ) increases achieving the maximum values around the samples with  $R \approx 0.25$  and decreasing for  $R > 0.3$ . One remarks also the appearance of diborate units ( $\blacksquare$ ), whose share becomes significant at the samples with  $R \geq 0.25$ . Correlating the data obtained by  $^{11}B$  - nuclear resonance with the results obtained by electronic microscopy we can affirm that the phase in form of drops, whose share achieves the maximum for  $0.2 \leq R \leq 0.3$  consists in vast majority of tetraborate units, in wich the ratio  $\frac{+}{\circ} =$

$= [BO_4]/[BO_3]$  is three to one, the other phase containing initially only boroxol groups, their share decreasing with the increasing of  $R$  in favour of diborate units.

Taking into account these establishments one can state that the two centers identified by ESR spectra analysis of  $Cu^{2+}$  ions arise from the  $Cu^{2+}$  ions distributed in the two phases. Thus the center with  $g_{\parallel} \approx 2,3$  and  $A \approx 120$  Gs may be assigned to the  $Cu^{2+}$  ions disposed in the phase in form of droplets whose structure doesn't modify essential because it is made up of tetraborate units what ensues also from the fact that the values of  $g_{\parallel}$  and  $A$  parameters don't modify essential in the case of this center. The second center could be determined by the  $Cu^{2+}$  ions disposed in the other phase, whose composition and structure modify as  $R$  increases, a fact evidenced also by the behaviour of  $g_{\parallel}$  and  $A$  parameters associated to this center. In this way one remarks that these values tend to the values typical of the first center, phenomenon wich can be explained by the covalent character increasing of the Cu-O bonds once with the increasing of  $[BO_4]$  units share in this phase, being known that the B-O bonds are weaker in  $[BO_4]$  units than in  $[BO_3]$  units.

Having in view the effect of  $g_{\parallel}$  factors distribution  $\delta g_{\parallel}$  on the hiperfine structure line width [7], effect determined by:

$$\Delta H(m_I) = \delta g_{\parallel} \frac{\hbar \nu + m(g_{\parallel} P - A_{\parallel})}{g_{\parallel}^2 \beta} \quad (4)$$

one found that while for the center (II) the effect amplifies with the increasing of  $R$ , for the center (I) this effect is relatively constant.

From this establishment it follows that when the  $[BO_4]$  units share increases, respectively the alkaline oxide concentration, then the distribution of  $g_{\parallel}$  factors also increases.

The density modification of paramagnetic centers  $Cu^{2+}$  resulted from the normalized intensity variation of ESR signals illustrates the redox equilibrium modification in the matrix  $B_2O_3-Na_2O$ , which has a more oxidant character at the extremities of the studied composition range than the samples with  $0.2 \leq R \leq 0.3$ .

b) Samples with titanium. In order to interpret the obtained ESR spectra we used an Hamiltonian in form of:

$$H = \beta [g_{\parallel} H_x S_x + g_{\perp} (H_y S_y + H_z S_z)] \quad (5)$$

Although the parameters and shape of ESR spectra remained relatively constant in the whole composition range, one finds a weak symmetrizing tendency for the samples with 1%  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , as well as the appearance of a large signal for the samples with  $R = 0.25$  and  $0.3$ , this signal being present at all the samples with 5%  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . These establishments permit us to assume that the  $\text{Ti}^{3+}$  ions find especially in the phase (II), wherein the  $[\text{BO}_4]$  units share increases, explaining thus the symmetrizing tendency of ESR signal. The volume of this phase is minimum for the samples with  $R = 0.25$  and  $0.3$ , for which was obtained the large signal, associated to the „clusters”.

The relative intensity variation of ESR signal in the studied composition range represents an illustration of the redox equilibrium changing for this matrix similar with that observed on the samples with copper and other paramagnetic ions [12].

(Received May 12, 1980)

#### REFERENCES

- 1 P. C. Taylor, *Resonance Effects in Glasses*, Acad Press 1977.
- 2 W. Vogel, *J Non. Cryst Solids*, **25**, 171 (1977)
- 3 Al Nicula, *Rezonanță magnetică*, Ed. did și ped București, 1980.
- 4 A. I. Nicula, D. Stamires, J Turkevich, *J Chem Phys*, **42**, 3684 (1965).
- 5 L. D. Rolluan, S. I Chan, *J Chem Phys.*, **50**, 8, 3416 (1969).
- 6 H. Honsono, H. Kawazoe, T. Kanazawa, *J Non Cryst. Solids*, **34**, 3, 339 (1979).
- 7 H Imagawa, *Phys Stat Sol*, **30**, 469 (1968)
- 8 L. D. Bogomolova et al, *J Mag. Res*, **15**, 283 (1974)
- 9 G. E Jellinson, P J Bray, *Borate Glasses*, Pl Publish. Corporation, 1978.
- 10 S. Simon, V Simon, F Dancășiu, Al Nicula (to be published).
- 11 Y. Kim, P J Bray, *J Chem. Phys*, **53**, 716 (1970)
- 12 S Simon, Al Nicula (to be published)
- 13 A. Abragam, B. Bleaney, *EPR of Transition Ions*, Clarendon-Press, Oxford, 1970.

#### STUDIUL UNOR STICLE BORO-SODICE CU CUPRU ȘI TITAN

(Rezumat)

Cu ajutorul rezonanței electronice de spin, rezonanței magnetice nucleare, absorbției optice și microscopiei electronice s-a pus în evidență caracterul nestatistic al distribuției ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Ti}^{3+}$  în sticlele  $x\%$   $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $y\%$   $\text{Na}_2\text{O}$  și s-a constatat modificarea echilibrului redox în domeniul cu  $5\% < y < 33\%$ .

CONDUCTIBILITATEA ÎN CURENT ALTERNATIV A STICLELOR  
DIN SISTEMUL  $xV_2O_5 \cdot (1 - x) As_2O_3$

M. CULEA, I. ARDELEAN, L. STĂNESCU

**Introducere.** În sticlele oxidice semiconductoare cu ioni ai metalelor de tranziție mecanismul de conductibilitate constă în saltul electronilor între acești ioni în stări avînd valențe care diferă cu o unitate [1,2]. În marea majoritate a lucrărilor din literatura de specialitate se studiază conductibilitatea în curent continuu, care permite stabilirea comportării semiconductoare a sticlelor și a energiei de activare a conductibilității. Aceasta din urmă, în cazul cînd scade odată cu creșterea concentrației de ioni ai metalelor de tranziție, dă informații directe privind mecanismul de conductibilitate, care se realizează prin saltul electronilor între stările localizate [1]. Concluzia privind realizarea conductibilității prin saltul electronilor între ioni de tranziție avînd valențe diferite rezultă și din dependența conductibilității electrice de frecvență. Această dependență este dată de relația [3]

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \omega^n \quad (1)$$

unde  $\sigma$  reprezintă conductibilitatea electrică în curent alternativ,  $\sigma_0$  — o constantă independentă de frecvență, iar  $n \sim 0,8$  pentru frecvențe  $\omega \ll \omega_f$  și este de asemenea constant. Prin  $\omega_f$  s-a notat frecvența fononilor

Relația de mai sus a fost verificată experimental pentru unele sticle chalcogenide [4] precum și pentru cîteva sticle oxidice cu ioni ai metalelor de tranziție [5—8].

Lucrarea constituie o continuare a studiilor efectuate privind conductibilitatea sticlelor semiconductoare pe bază de  $V_2O_5$  [9—11].

În această lucrare s-a urmărit să se determine dependența conductibilității electrice de frecvență pentru sticle semiconductoare din sistemul  $xV_2O_5 \cdot (1 - x) \cdot As_2O_3$  cu  $0,40 \leq x \leq 0,90$ .

**Metodica experimentală.** Probele au fost preparate prin topirea componentelor  $V_2O_5$  și  $As_2O_3$  de puritate p. a., în proporții stabilite, în tuburi de sticlă greu fuzibilă (Pyrex), la temperatura de 700—800 °C și călirea sau răcirea lentă a probelor pînă la temperatura camerei. Compoziția probelor preparate este redată în tabelul 1.

Tabel 1

Compoziția probelor studiate din sistemul  
 $xV_2O_5 \cdot (1 - x) As_2O_3$

$V_2O_5$ % mol	40	50	60	70	80	90
$As_2O_3$ % mol	60	50	40	30	20	10



Rezistența electrică în curent alternativ a probelor a fost măsurată folosind o punte de înaltă frecvență tip BM431E la care s-a atașat un dispozitiv în vederea efectuării măsurătorilor în funcție de temperatură.

Măsurătorile s-au efectuat în intervalul de frecvențe de la 20 MHz la 100 MHz și în domeniul de temperatură 293–400 K.

**Rezultate experimentale.** Studiu privind conductibilitatea electrică în curent continuu [12] au evidențiat o comportare semiconductoră a sticlelor din sistemul  $xV_2O_5 \cdot (1-x)As_2O_3$ . Măsurătorile de rezonanță paramagnetică electronică au confirmat prezența ionilor  $V^{4+}$ . Astfel saltul electronilor se realizează între ionii  $V^{4+}$  și  $V^{5+}$ . Energia de activare a conductibilității în curent continuu variază între 0,38 eV și 0,67 eV și scade odată cu creșterea conținutului de  $V_2O_5$ . Rezultatele obținute sînt în acord cu datele cunoscute din literatură pentru alte sticle oxidice cu ioni de vanadiu [5,7,13]

În figurile 1 și 2 redăm dependența  $\ln(G) = f(\ln \omega)$  pentru probe cu 50% mol și respectiv 80% mol  $V_2O_5$ , unde  $G = \frac{1}{R}$ ,  $R$

fiind rezistența electrică. Măsurătorile au fost efectuate la diferite temperaturi ale căror valori sînt indicate în figurile 1 și 2. Se constată o dependență liniară, care este descrisă de relația (1) caracteristică pentru materialele vitroase. Din datele experimentale s-a determinat exponentul  $n$ , care variază între 0,7 și 0,9, valori ce sînt în acord cu rezultatele din literatura de specialitate obținute pentru alte sticle oxidice cu ioni ai metalelor de tranziție [5,7]. Astfel S a y e r și colab [7] au obținut pentru sticle fosfatice cu ioni de fier  $n \sim 0,85$ , iar pentru cele cu ioni de vanadiu  $n \sim 0,85-0,95$ .

Acest tip de comportare este caracteristic sistemelor amorfe și este atribuit distribuției timpurilor de relaxare, care decurge din existența distorsiunilor locale [5,14]

**Concluzii.** Conductibilitatea în curent alternativ a sticlelor semiconductoră din sistemul

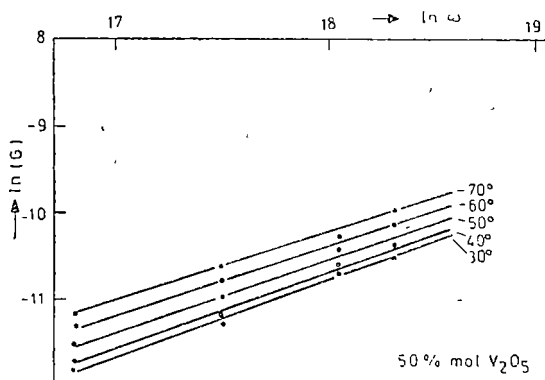


Fig. 1 Dependenta  $\ln G = f(\ln \omega)$  pentru proba cu 50% mol  $V_2O_5$  la diferite temperaturi

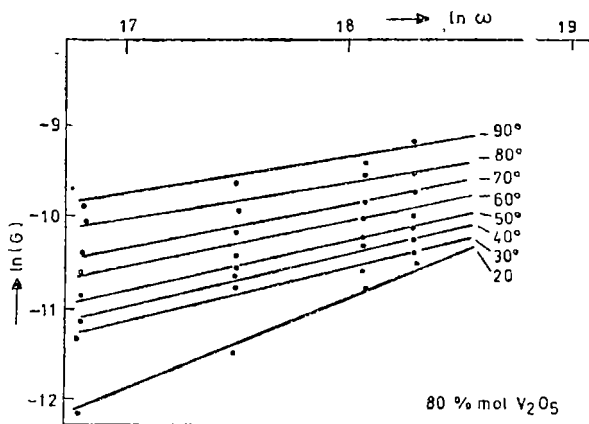


Fig. 2 Dependenta  $\ln G = f(\ln \omega)$  pentru proba cu 80% mol  $V_2O_5$  la diferite temperaturi.

$xV_2O_5 \cdot (1-x)As_2O_3$  cu  $0,40 \leq x \leq 0,90$  respectă legea  $\sigma = \sigma_0 \cdot \omega^n$ , unde  $n \sim 0,7-0,9$ . Mecanismul de conductibilitate se realizează prin saltul electronilor de la ionii  $V^{4+}$  la ionii  $V^{5+}$ .

(Intrat în redacție la 16 mai 1980)

#### BIBLIOGRAFIE

1. N F Mott, *Advan Phys*, **16**, 49 (1967) și *J Non-cryst Solids*, **1**, 1 (1968)
2. A. E. Owen, *Contemp phys.*, **11**, 227 (1970) și **11**, 257 (1970).
3. N F. Mott and E A Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Clarendon Press, Oxford, 1971, p 224
4. A E Owen, *J Non-Crystal Solids*, **4**, 78 (1970)
5. M. Sayer, A. Mansingh, J M Reyes and G Rosenblatt, *J Appl Phys.*, **42**, 2857 (1971)
6. G. S Linsley, A E Owen, F H Hayette, *J Non-Cryst Solids*, **4**, 208 (1970)
7. M. Sayer and A Mansingh, *Phys. Rev. B* **6**, 4629 (1972).
8. I. H. Machali, F D Ficher, A E Owen, *Phys Stat Sol (a)*, **25**, 419 (1974)
9. L. Stănescu, S. Gocan, I Ardelean și Șt Man, *Studia Univ Babeș-Bolyai, ser Math-Phys*, **XIV**, 2, 81 (1969)
10. S. Gocan, L Stănescu, I Ardelean și Șt Man, *Studia Univ Babeș-Bolyai, ser. Chem.*, **XV**, 1, 43 (1970).
11. L. Stănescu, I. Ardelean, D Stănescu și I Hoșciuc, *Studia Univ Babeș-Bolyai, Phys.*, **XX**, 24 (1975)
12. L. Stănescu, I Ardelean și M Culea (în curs de publicare)
13. V. A. Ioffe, I. B Patrîna, I S. Poberovskaya, *Fiz Tverd Tela*, **2**, 656 (1960).
14. A Mansingh, J M Reyes and M. Sayer, *J Non-Cryst Solids*, **7**, 76 (1972).

#### A.C. CONDUCTIVITY OF $xV_2O_5 \cdot (1-x)As_2O_3$ GLASS SYSTEM

##### (Summary)

The a.c. conductivity of semiconducting glasses from  $xV_2O_5 \cdot (1-x)As_2O_3$  system with  $0,40 \leq x \leq 0,90$  obeys  $\sigma = \sigma_0 \omega^n$  law, where  $n \sim 0,7-0,9$ . The conductivity mechanism is realized by hopping of electrons from the  $V^{4+}$  ions to the  $V^{5+}$  ions.

## SOURCE DE COURANT CONTINU POUR PHOTOMULTIPLIFICATEURS

K. BONDOR, E. TĂTARU

Les multiples utilisations du stabilisateur de la composante continue du courant anodique du photomultiplicateur, par exemple pour le mesurage de la rotation Faraday et du dichroïsme circulaire magnétique, y compris leurs applications [1—8] ont imposé le perfectionnement de celui-ci.

Les premiers types des stabilisateurs de courant anodique des photomultiplicateurs [9, 10] étaient équipés avec des tubes électroniques. Après l'utilisation de l'inverseur commandé [11] ont paru des stabilisateurs équipés avec des semi-conducteurs [12, 13, 14]

Dès leur perfectionnement, la valeur de l'amplification sur la boucle de réaction négative croît, en atteignant la valeur 140 dB [15]. À ce type de stabilisateur, le coefficient de stabilisation par rapport avec la haute tension ( $F_E$ ) et la résistance équivalente du stabilisateur ( $R_E$ ) a de grandes valeurs, le coefficient de stabilisation par rapport avec la variation du courant cathodique ( $F_{ic}$ ) croît de façon monotone de la valeur  $10^3$  correspondant à un courant anodique de  $10 \text{ nA}$  jusqu'à la valeur de  $1,5 \cdot 10_6$  correspondant à un courant de  $5 \mu\text{A}$ .

En dehors des avantages habituels, obtenus par l'utilisation des circuits intégrés, dans ce cas on obtient une meilleure stabilité du fonctionnement par rapport au schéma représenté dans le travail [15].

Ces observations ont conduit à la réalisation d'un nouveau stabilisateur de la composante continue du courant anodique. En exceptant le transistor T nécessaire à générer des courants de compensation très bas, le montage décrit dans ce travail utilise seulement des circuits intégrés (fig. 1).

La valeur du courant de compensation ( $i_r$ ) débité par la source de courant constant en première approximation est donnée par la relation

$$i_r = \frac{U_r - U_{be}}{R_1 + R_2} \quad (1)$$

Pour pouvoir utiliser le pontiomètre de  $1 \text{ M}\Omega$  au réglage du courant de référence de centaines de nano-ampères jusqu'à dizaines de micro-ampères le numérateur de l'expression doit être bien petit. On obtient cela si l'une des diodes sera faite de germanium et l'autre de silicium.

Comme il résulte du schéma bloc [16] et du schéma électronique du stabilisateur (fig. 1) la chute de tension  $R_{ao}[i_{ao}]$  est comparée avec la tension de référence réglable, obtenue d'une source de courant continu de grande stabilité.

Dans ce schéma on distingue trois étages : amplificateur d'erreur, oscillateur en double T, étage de séparation, tous équipés avec le circuit intégré  $\beta\text{A741}$ . Le signal d'erreur amplifié détermine la valeur de la tension d'alimentation de l'étage oscillateur. Si la valeur de la tension d'erreur est zéro, on réglera le niveau de la



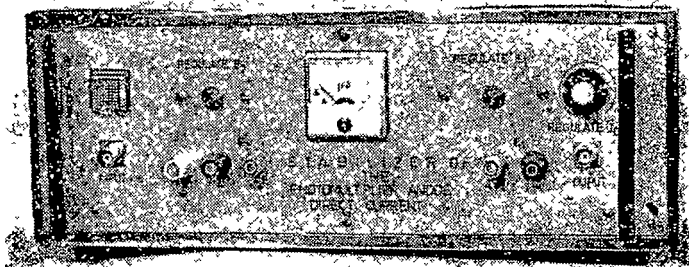


Fig. 2

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 M Billardon, Ann Phys, **7**, 233 (1962)
- 2 J. Mort, F. Luty, F C Brown, Phys Rev, **137 A**, 566 (1965).
- 3 M Billardon, J C Rivoal, J Bodoz, Rev. Phys Appl, **4**, 353 (1969)
- 4 G. Baldacchini, L F Mollenauer, Appl Opt, **11**, 2676 (1972)
- 5 V A. Figlovski, Y A Sharonov, PTE, **4**, 220 (1979)
- 6 E P Tshekmarev, N P Kukik, E K Galamov, OPM, **12**, 45 (1979)
- 7 A J Rogers, Proc IEE, **120**, 261 (1973)
- 8 A N Gontsharenko, G K. Yagoda, Izv, then **2**, 54 și **7**, 49 (1974)
9. H Panepucci, L F Mollenauer, Phys Rev, **178**, 589 (1969)
10. S N Yasperson, S.E Schatterly, Rev Sci Instr, **40**, 761 (1969)
- 11 E Tătaru, M Tătaru, Studia Univ Babeș-Bolyai, Phys, **XIX**, 1,13 (1974)
- 12 B N Belov, V V Zaițev PTE, **5**, 154 (1975)
- 13 T E Zamora et al, PTE, **2**, 167 (1975).
- 14 V A Zazulin, V I Zametin, P T E. **5**, 183 (1978)
- 15 E Tătaru, K Bondor, Rev Roum Phys. (en cours d'impression)
16. E Tătaru, K Bondor, Maria Tătaru, *Colocvru național de criogenie, crioelectrotehnică și electrotehnică aplicată*, Craiova, 29-30 mai 1980
- 17 E Tătaru, Stud cercet fiz, **25**, 1017 (1973)

## SURSĂ DE CURENT CONTINUU PENTRU FOTOMULTIPLICATOARE

(Rezumat)

În această lucrare se prezintă o sursă de curent continuu reglabil de concepție proprie pentru alimentarea fotomultiplicatoarelor

R. P.E. A IONILOR  $\text{Cu}^{2+}$  ÎN STICLE DIN SISTEMUL  
 $x\text{CuO} \cdot (1-x) [\text{2B}_2\text{O}_3 \text{ K}_2\text{O}]$

O. COZAR, I. ARDELEAN, M. COLDEA

1. **Introducere.** Studiul prin RPE al ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  în sticle oxidice a luat o amploare deosebită în ultimii ani datorită sensibilității lor mare la aranjamentul geometric local, caracterul legăturilor chimice, modificarea polihedrului de coordinație, neomogenitățile structurale ale rețelei vitroase și la alți factori de structură [1-5]. Recent s-a evidențiat posibilitatea de utilizare a studiilor prin RPE a ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  pentru detectarea imiscibilităților de faze vitroase ce pot apare în sticle oxidice din sistemele  $\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$  [6] și  $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$  [7,8]. În cazul unor sticle oxidice cu ioni de vanadiu [9,10] s-a demonstrat că prin introducerea ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  se modifică raportul  $N_{V^{4+}} / N_{V^{5+}}$  ( $N_{V^{4+}}$  și  $N_{V^{5+}}$  reprezintă numărul de ioni de vanadiu în stările de valență patru și respectiv cinci), care duce la o variație corespunzătoare a conductibilității electrice, iar ionii de cupru și vanadiu formează perechi  $\text{Cu}^{2+} - \text{V}^{4+}$  datorate cuplajului magnetic ce se realizează prin interacțiunea de superschimb.

Trebuie menționat faptul că în majoritatea lucrărilor publicate pînă în prezent [1-8] s-a urmărit influența concentrației oxizilor formatori ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) și modulatori ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ) de rețea vitroasă asupra parametrelor hamiltonianului de spin și energiei de absorbție a câmpului de ligand, stabilindu-se două [5] și chiar trei [4] domenii distincte de compoziție chimică caracterizate prin valori diferite ale acestor parametri.

În această lucrare se prezintă rezultatele obținute din studiile RPE a ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  modificînd concentrația de  $\text{CuO}$  de la 0 la 20% mol în sticle din sistemul  $x\text{CuO} \cdot (1-x) [\text{2B}_2\text{O}_3 \text{ K}_2\text{O}]$ .

2. **Tehnica experimentală.** Pentru studiul ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  prin RPE s-a ales o matrice din sistemul  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ , care formează sticle transparente într-un domeniu larg de concentrații [11]. În particular matricea  $\text{2B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ , are o compoziție chimică în care prezența de  $\text{K}_2\text{O}$  induce numărul maxim de ioni  $\text{B}^{3+}$  cu coordinația tetraedrică [12].

Probele au fost preparate astfel: matricea  $\text{2B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$  s-a obținut prin topirea concomitentă în proporție stabilită a  $\text{H}_3\text{BO}_3$  și  $\text{K}_2\text{CO}_3$  de puritate p.a. în creuzete de sintercorund, timp de o oră la temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  și răcire la temperatura camerei prin turnare pe o placă de oțel inoxidabil. La această sticlă s-au adăugat proporții corespunzătoare de  $\text{CuO}$  ținînd cont de formula  $x\text{CuO} \cdot (1-x) [\text{2B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}]$ , cu  $x$  luînd valori de 0, 0,2, 0,5, 1; 3; 5; 10, 15 și 20% mol. Din amestecurile astfel formate s-au preparat sticle respectîndu-se modul de elaborare descris pentru matricea  $\text{2B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ . S-au obținut sticle transparente avînd culoarea albastră, caracteristică ionilor  $\text{Cu}^{2+}$ , ce se închide cu creșterea concentrației de  $\text{CuO}$ .

Măsurătorile de rezonanță paramagnetică electronică a ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  în sticlele preparate s-au efectuat în banda X folosindu-se o instalație RPE stan-

dard — JEOL — JES — 3B la temperaturile de 78 K și 295 K pe pulberi de sticlă avînd masa  $\sim 100$  mg.

**3. Rezultate și discuții.** În figura 1 redăm spectrul RPE pentru proba cu 0,5% mol CuO. Spectre asemănătoare s-au obținut pentru toate probele studiate.

Pentru concentrații mici de CuO ( $x < 5\%$  mol) spectrele RPE sînt caracterizate prin rezolvarea bună atît a liniilor de structură hiperfină din banda paralelă cît și din cea perpendiculară (fig. 1). Valorile tensorilor  $\tilde{g}$  și de structură hiperfină  $\tilde{A}$  (tabel 1) indică prezența ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  aflați în stări de simetrie axială cu coordinație octaedrică distorsionată, electronul paramagnetic fiind situat în orbitalul  $3d_{x^2-y^2}$ . Forma spectrelor precum și parametrii RPE caracteristici ( $g_{\parallel} = 2,30$  și  $A_{\parallel} = 167 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) concordă cu rezultatele lui Hosono și colab. [5] obținute pentru ionii  $\text{Cu}^{2+}$  în sticle din sistemul  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{B}_2\text{O}_3$  cu  $x \geq 30\%$  mol.

Lărgimea liniilor de structură hiperfină ( $\Delta H$ ) din banda paralelă crește cu creșterea numărului cuantic magnetic  $m$ . Imagawa [1] consideră că factorul determinant în lărgirea acestor linii îl joacă fluctuația cîmpului de ligand al ionilor de cupru distribuiți neuniform în matricea vitrosă, care se reflectă în distribuția parametrilor hamiltonianului de spin

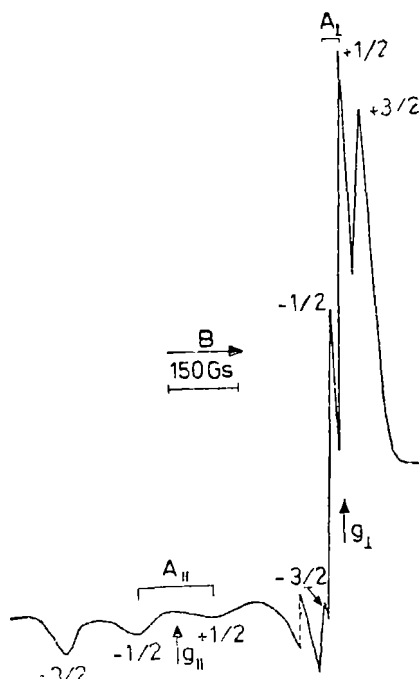


Fig. 1 Spectrul RPE al ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  în proba cu 0,5% mol CuO

Tabel 1

Valorile parametrilor RPE și ale coeficienților MO

$x$ [% mol. CuO]	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$ ( $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )	$A_{\perp}$ ( $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )	$\alpha^2$	$\beta^2$
0,5	2,304	2,043	167	29	0,82	0,84
1	2,314	2,047	168	29	0,84	0,85
5	2,310	2,048	167	27	0,83	0,85
10	2,308	2,045	167	27	0,83	0,84
20	2,311	2,047	168	29	0,83	0,85

Fluctuațiile parametrilor  $g_{\parallel}$  și  $A_{\parallel}$  ( $dg_{\parallel}$  și  $dA_{\parallel}$ ) se reflectă în fluctuații  $dH$  ale cîmpului magnetic  $H$  la care apar liniile de absorbție paralelă, conform relației [1, 4, 5]

$$dH = -\frac{1}{g_{\parallel} \beta} \left[ h\nu \frac{dg_{\parallel}}{g_{\parallel}} + mA_{\parallel} \left( \frac{dA_{\parallel}}{A_{\parallel}} - \frac{dg_{\parallel}}{g_{\parallel}} \right) \right]$$

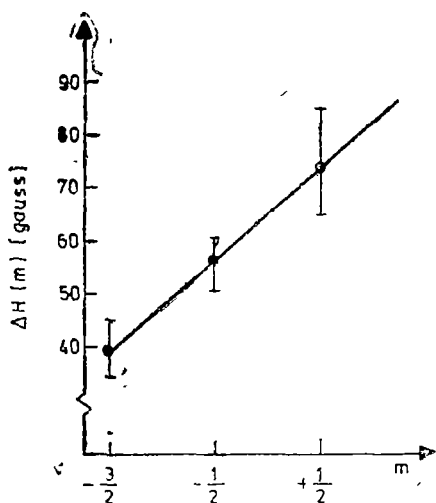


Fig 2 Variația lărgimii liniei ( $\Delta H$ ) a liniilor din banda paralelă în funcție de  $m$  pentru  $x = 0,5\%$  mol. CuO

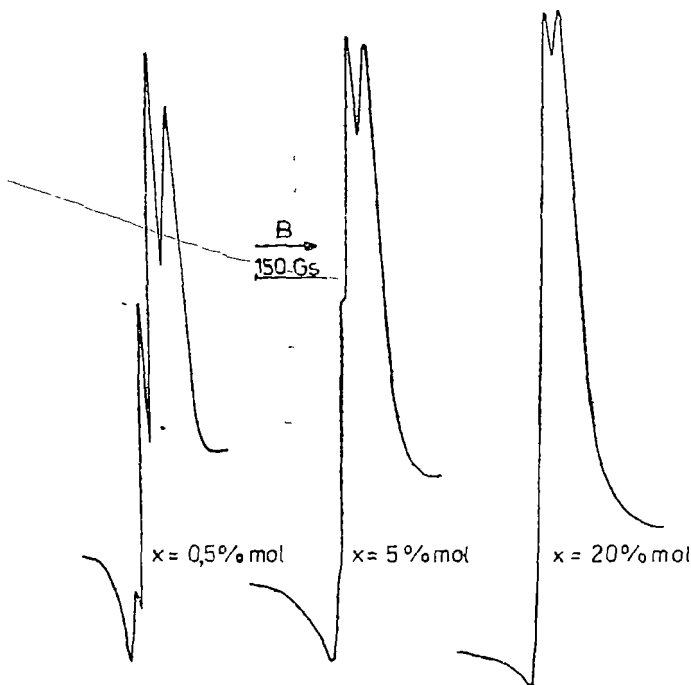


Fig 3 Modificarea structurii hiperfine din banda perpendiculară cu creșterea concentrației de CuO.

Totodată lărgimea liniilor de absorbție paralelă  $\Delta H(m)$  datorată acestor fluctuații depinde de variația lui  $g_{||}$ , adică  $\delta g_{||}$ , astfel [4, 5]

$$\Delta H(m) = \delta g_{||} \frac{h\nu + m(g_{||}P - A_{||})}{g_{||}^2 \beta} \cong$$

$$\cong \delta g_{||} [1300 + m \cdot 40] \text{ (gauss)}$$

Variația lui  $g_{||}$ ,  $\delta g_{||}$ , s-a determinat din panta curbei din figura 2, unde este reprezentat  $\Delta H$  în funcție de  $m$ . Astfel, pentru sticla cu 0,5% mol. CuO s-a obținut  $\delta g_{||} = 0,05$ , valoare mai mare în comparația cu cea determinată de Hosono și colab [4],  $\delta g_{||} = 0,02$ , pentru sticle din sistemul  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  cu ioni de cupru, folosind același procedeu de analiză. Valoarea de dispersie mai mare a factorului  $g_{||}$  în cazul sticlelor din sistemul  $x \text{CuO} \cdot (1-x) [2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}]$  explică și valorile mai mari ale lărgimilor de linii.

Odată cu creșterea concentrației de ioni  $\text{Cu}^{2+}$  s-a pus în evidență o modificare a spectrelor RPE, structura hiperfină din banda perpendiculară fiind tot mai slab rezolvată (fig. 3). Dispariția liniilor hiperfine se datorește interacțiunilor de schimb ce apar între ioni  $\text{Cu}^{2+}$  la concentrații mai mari de CuO ( $x > 5\%$  mol.), care au ca efect medierea stărilor proprii caracteristice interacției hiperfine [13]. Aceste rezultate sînt confirmate și de măsurătorile de susceptibilitate magnetică în funcție de



temperatură, care au evidențiat o comportare de tip Curie-Weiss cu temperatura Curie paramagnetică negativă.

Urmărind variația lărgimii linii de structură hiperfină  $m = -3/2$  din banda paralelă în funcție de concentrația ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  se observă o creștere a acesteia pînă la  $x = 5\%$  mol.  $\text{CuO}$  (fig. 4), după care rămîne practic constantă. La concentrații mici ( $x < 5\%$  mol  $\text{CuO}$ ) ionii  $\text{Cu}^{2+}$  fiind izolați, creșterea lărgimii linii poate fi explicată prin creșterea interacțiunilor dipolare [14]. La concentrații mai mari de  $\text{CuO}$  ( $x > 5\%$  mol.), odată cu creșterea lărgimii linii datorată interacțiunilor dipolare se manifestă și îngustarea acesteia ca urmare a interacțiunilor de superschimb evidențiate și prin măsurătorile magnetice. Ca urmare lărgimea linii rămîne practic constantă.

Valorile tensorului  $\tilde{g}$  ( $g_{\parallel} \cong 2,30$  și  $g_{\perp} \cong 2,04$ ) sînt caracteristice ionului  $\text{Cu}^{2+}$  aflați în stări de simetrie axială cu coordinația octaedrică alungită pe direcția Oz datorită efectului Jahn-Teller. În acest caz, pentru interpretarea rezultatelor poate fi aplicată analiza LCAO—MO dezvoltată de M a k i și M c G a r v e y [15] și îmbunătățită de alți autori [16, 17]. Pentru calcularea covalenței legăturilor  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$  sînt necesare energiile de tranziție  $\Delta E_{xy}(B_{1g}-B_{2g})$  și  $\Delta E_{xz,yz}(B_{1g}-E_g)$ . Studii recente privind absorbția optică a sticlelor din sistemele  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  [4] și  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  [5] cu ioni  $\text{Cu}^{2+}$  au pus în evidență prezența unei singure benzi de absorbție datorată acestor ioni, care are maximum situat între  $12\,800\text{ cm}^{-1}$  și  $15\,200\text{ cm}^{-1}$ . Comparînd spectrele și parametrii RPE obținuți cu cele ale autorilor lucrărilor [4, 5] am atribuit tranziției  $\Delta E_{xy}$  valoarea de  $15\,200\text{ cm}^{-1}$ . Aceasta a permis să evaluăm coeficienții  $\alpha^2$  și  $\beta^2$  care descriu covalența legăturilor  $\sigma$  și  $\pi$  din planul xOy conform procedurii descris în lucrarea [17]. Valorile obținute sînt date în tabelul 1. Se remarcă că gradul de covalență al celor două tipuri de legături nu depinde de concentrația ionilor  $\text{Cu}^{2+}$ . Aceasta indică faptul că vecinătatea locală a ionilor  $\text{Cu}^{2+}$  în matricea  $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$  nu este afectată sensibil de creșterea concentrației de  $\text{CuO}$  pînă la  $20\%$  mol. Valorile  $\alpha^2 = 0,83$  și  $\beta^2 = 0,85$  evidențiază că legăturile  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$  prezintă un slab caracter de covalență.

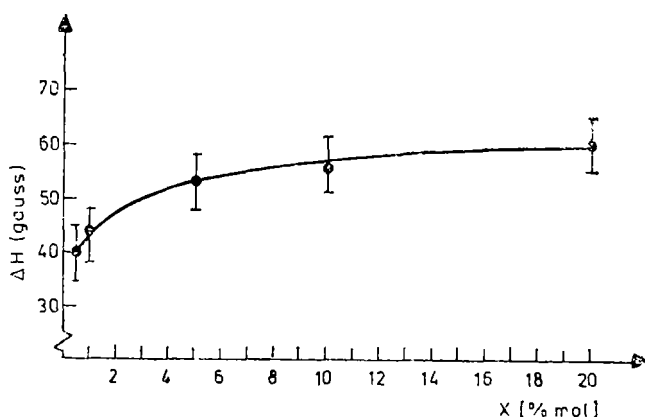


Fig. 4. Variația lărgimii linii de structură hiperfină  $m = -3/2$  din absorbția paralelă cu creșterea concentrației de  $\text{CuO}$ .

## BIBLIOGRAFIE

- 1 H Imagawa, *Phys. Stat Sol*, **30**, 469 (1968)
2. L D Bogomolova, V A Zhachkin, V N Lazukin, N F Shapovalova, V N Shmukler, *Fiz Tverd. Tela*, **12**, 3370 (1970)
- 3 L D Bogomolova, T F Dolgolenko, V A Jachkin, V N. Lazukin, *J Magnetic Resonance*, **15**, 283 (1974)
- 4 H Hosono, H Kawazoe, T Kanazawa, *J Non-Crystalline Solids*, **33**, 103 (1979).
- 5 H Hosono, H Kawazoe, T Kanazawa, *J Non-Crystalline Solids*, **34**, 339 (1979)
- 6 H Kawazoe, H Hosono, H Kokumai, T Kanazawa, *Yogyo-Kyokai-Shu*, **87**, 23 (1979)
- 7 H Kawazoe, J Hosono, T Kanazawa, *J. Non-Crystalline Solids*, **29**, 173 (1978).
- 8 H. Kawazoe, H Hosono, T Kanazawa, *J Non-Crystalline Solids*, **29**, 249 (1978).
- 9 L D Bogomolova, *J Non-Crystalline Solids*, **30**, 379 (1979)
- 10 L D Bogomolova, M P Glasova, V A Shmukler, *Fizica i himia stecia*, **5**, 26 (1979)
11. J Wong and C A Angell, *Glass-Structure by Spectroscopy*, Marcel Dekker Inc, New-York and Basel, 1976
- 12 P.I Bray, *Interaction of Radiation with Solids*, Plenum Press, New York, 1967, p 25.
- 13 S Fujiwara, S Katsumata, T Seki, *J Phys Chem*, **71**, 115 (1967)
- 14 D W Moon, J M Aitken, P K MacCrone and G S Cieloszyk, *Phys Chem. Glasses*, **16**, 91 (1975)
15. A H Maki, B R McGarvey, *J Chem. Phys.*, **29**, 31 (1958)
16. D Kivelson, R Neiman, *J Chem Phys*, **35**, 149 (1961)
- 17 H Yokoi, T Isobe, *Bull Chem Soc Japan*, **41**, 2835 (1968)

EPR OF  $\text{Cu}^{2+}$  IONS IN  $x\text{CuO} (1-x) [2\text{B}_2\text{O}_3 \text{ K}_2\text{O}]$  GLASS SYSTEM

## (Summary)

In this paper we present EPR studies of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in  $x\text{CuO} (1-x) [2\text{B}_2\text{O}_3 \text{ K}_2\text{O}]$  glasses with  $0 \leq x \leq 20 \text{ mol}\%$

Values of  $g$  and  $A$  tensors indicate that  $\text{Cu}^{2+}$  ions are situated predominantly in an axial distorted octahedral oxygen environments

EPR data and magnetic measurements pointed out that below 5 mol %  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ions are isolated in glass matrix and at the higher concentrations these ions interact by a superexchange coupling

Values of  $\alpha^2 = 0,83$  and  $\beta^2 = 0,85$  MO coefficients indicate a weak covalence of  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$  bonds

STUDIUL UNOR PROPRIETĂȚI OPTICE ALE STICLELOR DIN  
SISTEMUL  $x(\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO}) \cdot (1 - x) [3\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}]$  LA MARGINEA BENZII  
DE ABSORBȚIE

I. ARDELEAN, V. SIMON, S. SIMON, E. TĂTARU

**Introducere.** Unele fenomene optice, ca absorbția și reflexia, pot servi la studiul materialelor vitroase datorită sensibilității mari la natura chimică și aranjamentul geometric local al ionilor, care se reflectă în spectrele optice. În cazul sticlelor oxidice cu ioni ai metalelor de tranziție, spectrele optice sînt caracteristice pentru fiecare ion în parte, depinzînd de valența și starea de coordinație ale acestora. Poliedrul de coordinație al acestor ioni, în sticle, este distorsionat și nu se respectă decît ordinea locală. Datorită acestui fapt spectrele optice obținute pentru sticle cu ioni ai metalelor de tranziție, sînt formate din benzi cu maxime de absorbție largi, apatisate.

Cercetările experimentale privind dependența absorbției optice de natura rețelei vitroase, compoziție și temperatură, precum și analizele teoretice ale originii și mecanismelor de absorbție în ultraviolet și vizibil sînt relativ recente [1—4]. Absorbția în ultraviolet (UV) este rezultatul proceselor de tranziție care au energii mai mari de 3 eV și sînt de natură electronică (excitonică, transfer de sarcină, tranziții ale electronilor din banda de valență în banda de conducție) [4]. În domeniul vizibil al spectrului se disting, de asemenea, mai multe tipuri de tranziții electronice, cum ar fi cu transfer de sarcină, intraionice, datorate centrilor de culoare etc. [4]. Astfel rezultă că datele, care se pot obține din studiul absorbției optice în UV și vizibil, oferă informații importante nu numai privind proprietățile optice ale sticlelor ci și privind unele proprietăți electronice.

Coefficientul de absorbție la marginea benzii de absorbție, în cazul cînd are valori mici ( $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ ), este descris de relația lui Urbach [5]

$$k = \text{const.} \exp \frac{h\nu - h\nu_0}{k_B T} \quad (1)$$

unde  $h\nu$  reprezintă energia cuantei de lumină incidentă,  $h\nu_0$  — valoarea minimă a diferenței de energie dintre starea fundamentală și excitată,  $k$  — constanta lui Boltzman și  $T$  — temperatura absolută.

În cazul cînd coefficientul de absorbție are valori mari (aproximativ  $10^4$ — $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), pentru absorbția cauzată de tranziții directe permise acesta este descris de relația [4,12]

$$k = \text{const} (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2)$$

iar dacă absorbția este cauzată de tranziții directe interzise, atunci [4,12]

$$k = \text{const} (h\nu - E_g)^{3/2} \quad (3)$$

unde  $E_g$  reprezintă lărgimea benzii interzise sau energia optică de activare a conductibilității electrice.

Astfel, odată stabilită relația corectă ce descrie coefficientul de absorbție în funcție de energie sau frecvență se poate determina valoarea lui  $E_g$  [6].

În această lucrare prezentăm rezultatele obținute din analiza spectrelor optice de absorbție în UV și vizibil și al indicilor de refracție pentru sistemul de sticle  $x(\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO})(1-x)[3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$  cu  $0 \leq x \leq 57,1\%$  mol.

**Partea experimentală.** Sistemul  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$  formează sticle transparente într-un domeniu larg de concentrații [7]. Din acesta am ales ca matrice sticla cu compoziția corespunzătoare la 75% mol  $\text{SiO}_2$  și 25% mol  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ ). În această matrice am introdus proporții corespunzătoare de  $\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO}$  (vezi tabelul 1).

Tabel 1

Compoziția probelor din sistemul de sticle  
 $x(\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO}) \cdot (1-x)[3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$  cu  $0 \leq x \leq 57,1\%$  mol

Nr. probei	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO}$ [% mol]	—	9,5	18,2	26,1	33,3	40	46,2	51,8	57,1
$3 \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ [% mol]	100	90,5	81,8	73,9	66,7	60	53,8	48,2	42,9

Probele au fost preparate prin topirea concomitentă a  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  și  $\text{SrCO}_3$  de puritate p. a. în creuzete de sintercorund la  $1350^\circ\text{C}$  timp de o oră, în aer, și răcite brusc la temperatura camerei prin turnare pe o placă de oțel inoxidabil. Starea vitroasă a probelor a fost verificată prin studii de difracție prin raze X și de electroni [8]. Pentru valori mari ale lui  $x$  ( $\geq 51,8\%$  mol), deși faza predominantă este cea amorfă, se identifică în proporție foarte redusă microcristale de titanat de stronțiu.

Pentru obținerea spectrelor optice și pentru determinarea indicilor de refracție, probele au fost șlefuite pînă la grosimi varind între 4,3 mm și 5,9 mm sub forma unor plăcuțe cu fețe plan paralele transparente.

Spectrele de absorbție s-au obținut cu ajutorul unui spectrofotometru SPECORD UV. VIS. în domeniul de lungimi de undă 330 nm—770 nm ( $13000 \text{ cm}^{-1}$ — $30\,000 \text{ cm}^{-1}$ ).

Indicelui de refracție s-au determinat folosind metoda microscopului, prin refracție [14].

**Rezultate și discuții.** Spectrele de transmisie (absorbție) obținute pentru sticlele din sistemul  $x(\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO}) \cdot (1-x)[3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$  sînt reprezentate în figura 1. Aspectul general al curbelor de absorbție ale sticlelor studiate este asemănător cu cel obținut pentru alte sticle oxidice cu ioni de tranziție [9].

Folosind spectrele de transmisie din figura 1 s-au determinat coeficienții de absorbție,  $k$ , pe baza legii lui Lambert [10]

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-k \cdot d) \quad (4)$$

unde  $I$  reprezintă intensitatea fluxului luminos emergent,  $I_0$  — intensitatea fluxului luminos incident și  $d$  — grosimea probei.

În figura 2 este redată dependența coeficientului de absorbție de lungimea de undă pentru proba cu 33,3% mol ( $\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO}$ ). Pentru toate celelalte probe se

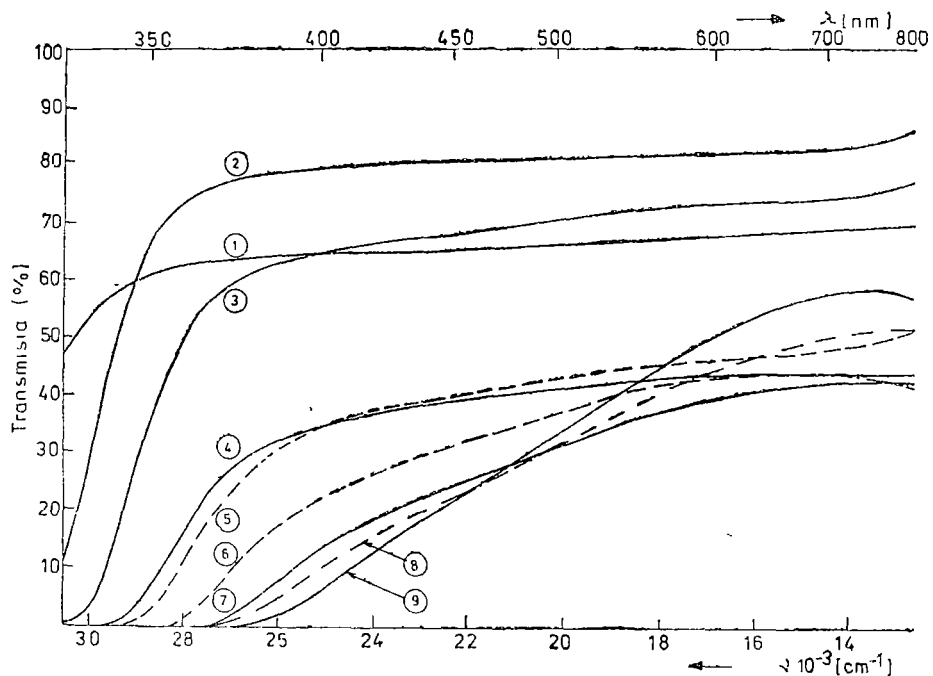


Fig 1 Spectre de transmisie optică pentru sticle din sistemul  $x(\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO}) \cdot (1-x)[3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$  cu  $0 \leq x \leq 57,1\%$  mol

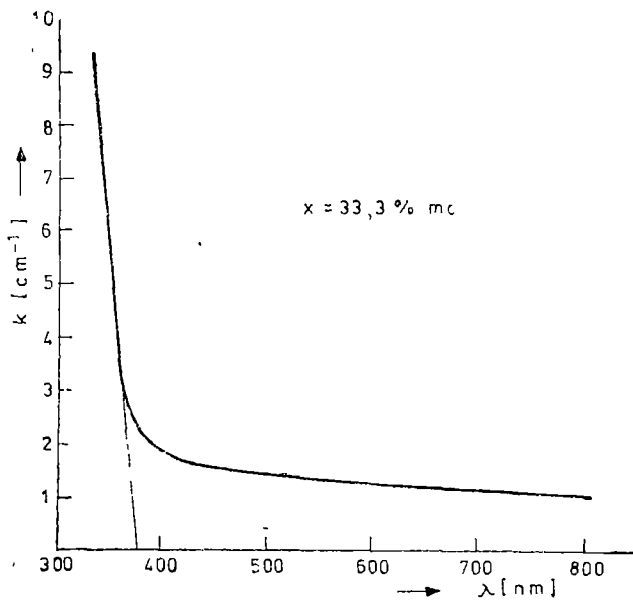


Fig 2 Dependența de frecvență a coeficienților de absorbție pentru proba cu  $x = 33,3\%$  mol

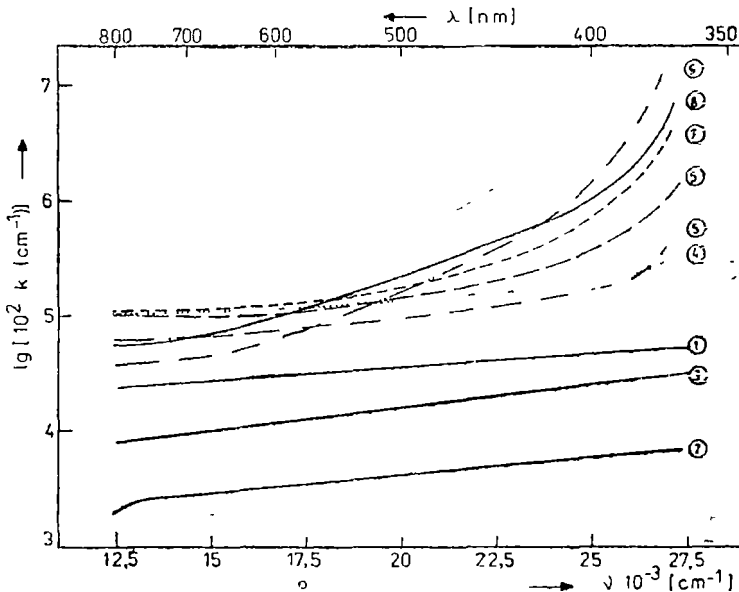


Fig. 3. Dependenta de frecvență a coeficienților de absorbție pentru sticle din sistemul  $x(\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO}) \cdot (1-x)[3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$

obțin curbe asemănătoare (vezi figura 3). Se observă că la lungimi de undă sub 420 nm coeficientul de absorbție crește mai pronunțat odată cu creșterea concentrației de  $(\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO})$  în matricea sodosilicatică. Acest lucru reiese evident din dependența coeficienților de absorbție de concentrație a  $\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO}$ , reprezentată în figura 4. Se remarcă, de asemenea, că începând cu aproximativ 30% mol  $(\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO})$  coeficientul de absorbție crește mai pronunțat în funcție de concentrație pentru diferite lungimi de undă, iar începând cu 400 nm aceste curbe tind să prezinte un maxim care se deplasează spre concentrații mai mici odată cu creșterea lungimii de undă.

Valorile relativ scăzute ale coeficienților de absorbție (de ordinul a unui  $\text{cm}^{-1}$ ) determinate pentru probele studiate sugerează folosirea relației lui Urbach pentru descrierea absorbției optice. În acest caz prin extrapolarea porțiunii lineare a marginii benzii de absorbție, pentru  $k = 0$ , se obține lungimea de undă  $\lambda_g$ , (vezi figura 2) și implicit energia de activare a conductibilității electrice,  $E_g$ , pe baza relației [6]

$$E_g = h \cdot \nu_g = \frac{1239,8}{\lambda_g} \quad (5)$$

în care  $\lambda_g$  se ia în nm ca  $E_g$  să se obțină direct în eV (vezi tabelul 2).

Dependența lărgimii benzii interzise  $E_g$  de concentrație în  $\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO}$  este redată în figura 5. Se remarcă că pînă la 18,2% mol  $(\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO})$  lărgimea benzii interzise practic rămîne constantă, apoi scade de la 3,52 eV la 2,94 eV odată cu

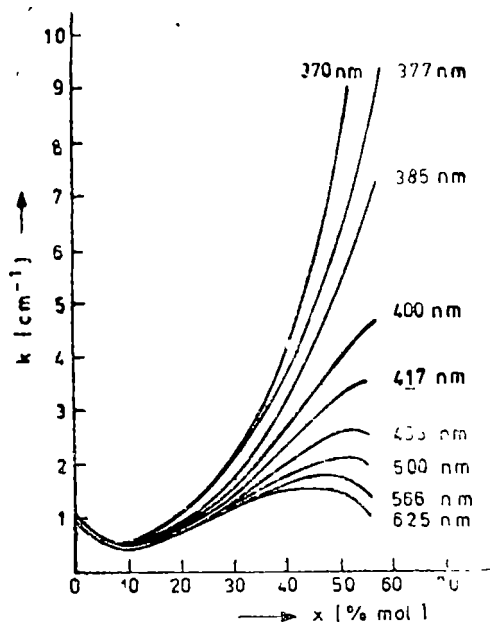


Fig 4. Dependenta coeficientilor de absorbtie de compozitie la diferite lungimi de unda

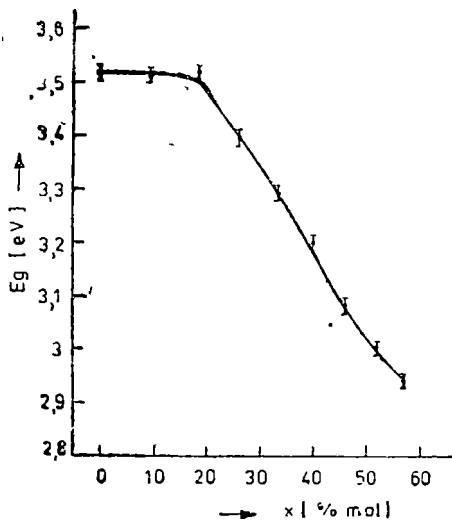


Fig 5. Dependenta de compozitie a energiei optice de activare a conductibilitatii electrice

Tabel 2

Energile optice de activare a conductivității electrice și indicii de refracție pentru sticlele din sistemul  $x(\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO}) \cdot (1-x)[3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$

Nr. probei	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$E_g[\text{eV}]$	3,52	3,51	3,52	3,40	3,29	3,20	3,08	3	2,94
$n$	1,50	1,57	1,66	1,75	1,86	1,91	2,08	2,12	2,33

creșterea concentrației de  $\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO}$  în domeniul studiat. Deci odată cu creșterea lui  $x$  absorbția se deplasează spre domeniul vizibil al spectrului. Rezultate asemănătoare au fost obținute și de alți autori [6] pentru sticle oxidice.

Având în vedere faptul că  $E_g \sim \epsilon^{-2}$  [4,6,11], unde  $\epsilon$  reprezintă constanta dielectrică efectivă, în domeniul unde dispersia nu este prea mare se poate considera că  $E_g \sim n^{-4}$  [6], unde  $n$  reprezintă indicele de refracție determinat experimental (vezi tabelul 2). Ținând cont de aceasta, în figura 6 am reprezentat  $E_g$  în funcție de  $n^{-4}$ . Se observă că se respectă o dependență liniară a lui  $E_g$  de  $n^{-4}$  pentru  $18,2 \leq x \leq 57,1\%$  mol, iar sub această concentrație valoarea benzii interzise este constantă. Așa cum rezultă din tabelul 2 indicele de refracție crește liniar odată cu creșterea lui  $x$ .

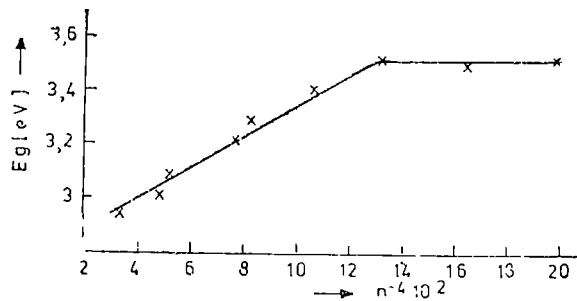


Fig 6 Dependența  $E_g = f(n^{-4})$  pentru sticle din sistemul  $x(\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO}) \cdot (1-x)[3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$ .

Pentru proba cu  $x = 51,8\%$  mol s-a determinat constanta dielectrică statică,  $\epsilon_s = 13,2$  la frecvența de 5 KHz și tensiunea de excitare de 1,6 V, iar  $n = \sqrt{\epsilon_0}$ , unde  $\epsilon_0$  este constanta dielectrică optică, s-a determinat  $\epsilon_0 = 4,5$ . Se constată că  $\epsilon_0 < \epsilon_s$ , rezultat în acord cu date din literatura de specialitate obținute pentru alte materiale oxidice [13].

**Concluzii.** Spectrele de absorbție obținute pentru sistemul  $x(\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO}) \cdot (1-x)[3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$  cu  $0 \leq x \leq 57,1\%$  mol sînt caracteristice pentru comportarea sistemelor vitroase

Valorile coeficienților de absorbție sînt cuprinse între  $0,3 \text{ cm}^{-1}$  și  $9,36 \text{ cm}^{-1}$ , dependența acestora de frecvență putînd fi descrisă de relația lui Urbach.

Lărgimea benzii interzise sau energia optică de activare a conductibilității,  $E_g$ , scade de la 3,52 eV la 2,94 eV cu creșterea concentrației începînd cu  $x > 18,2\%$  mol. Pentru  $x \leq 18,2\%$  mol valoarea lui  $E_g$  rămîne practic constantă.

Valorile indicelui de refracție  $n$  cresc de la 1,50 pînă la 2,33, odată cu creșterea concentrației în domeniul studiat. Dependența liniară  $E_g \sim n^{-4}$  se respectă numai pentru concentrații  $x > 18,2\%$  mol.

Pentru proba cu  $x = 51,8\%$  mol s-a determinat constanta dielectrică optică  $\epsilon_0 = 4,5$  și cea statică (la 5 KHz)  $\epsilon_s = 13,2$ .

(Intrat în redacție la 24 mai 1980)

#### BIBLIOGRAFIE

1. H H Reilly, J Phys Chem Solids, **31**, 1041 (1970)
2. A J Bennett, L M Roth, Phys Rev B, **4**, 2686 (1971).
3. J A. Tosell, D J Vaughan, K H Johnson, Chem Phys Lett, **20**, 4,329 (1973)
4. J. Wong, C A Angell, *Glass Structure by Spectroscopy*, Marcel Dekker, Inc, New York and Basel, 1976.
5. F Urbach, Phys Rev, **92**, 1324 (1953)
6. M M Sirate, I A Afonskaia, S I Sazonava, Vestî Akad. Nauk, BSSR., **1**, 104 (1977)
7. A C Wright, A J Leadbetter Phys Chem Glasses **17**, 122 (1976)
8. E Tătaru, V Simon, V. Seviianu, S. Simon, I. Ardelean, *Al 2-lea Colocvru Național de Criogenie și Electrotehnică*, 29-30 mai 1980, Craiova.



- 9 I. Ardelean, Teză de doctorat, Universitatea „Babeș-Bolyai”, 1979.
- 10 D. G. Holloway, *The Physical Properties of Glasses*, Wykeham Publ Ltd, London and Winchester, 1975.
- 11 N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Clarendon Pres, Oxford, 1971
- 12 J. I. Pankove, *Optical processes in Semiconductors*, Prentice-Hall, Inc Englewood Cliffs, New Jersey, 1971
- 13 S. A. Kutolin și colab, Izv Akad Nauk, Neorg Mat **10**, 645 (1974)
14. D. Beherescu și colab, *Metode fizice în chimia stihcaților*, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1977

STUDY OF SOME OPTICAL PROPERTIES OF  $x(\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO}) \cdot (1-x)[3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$   
GLASS SYSTEM AT THE ABSORPTION EDGE

(S u m m a r y)

The absorption spectra obtained on the  $x(\text{TiO}_2 \cdot \text{SrO}) \cdot (1-x)[3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$  glass system, with  $0 < x < 57,1$  mol %, are characteristic of the behaviour of vitreous systems

The values of absorption coefficients are in the range  $0,3 \text{ cm}^{-1} - 9,36 \text{ cm}^{-1}$ , their dependence being described by Urbach's relationship

The width of forbidden band, or the activation optical energy of conductivity  $E_g$ , decreases from 3,52 eV to 2,94 eV with the concentration increasing beginning with  $x > 18,2$  mol %. For  $x < 18,2$  mol % the value of  $E_g$  remains practically constant

The values of refraction indices  $n$  increase from 1,5 to 2,33 with the increasing of concentration in the studied range. The linear dependence  $E_g \sim n^{-4}$  is respected only for concentrations  $x < 18,2$  mol %

For the sample with  $x = 51,8$  mol % was determined the optical dielectric constant  $\epsilon_0 = 4,5$  and the statical one (at 5 kHz)  $\epsilon_s = 13,2$

MĂSURAREA RADIAȚIEI  $\gamma$  A APELOR DE LA BĂILE SOMEȘENI

C. COSMA, F. KOCH

1. **Introducere.** Datele existente în literatură [1,2] indică la Băile Someșeni de lângă Cluj-Napoca existența unor izvoare cu conținut de radon,  $^{222}\text{Rn}$ , destul de pronunțat. Cea mai mare radioactivitate a fost găsită la izvorul nr 3. de 9,6 nCi/l urmată de izvorul nr 10 cu 2,88 nCi/l. Măsurarea activității acestor ape în lucrările anterioare s-a făcut prin măsurarea activității  $\alpha$  a radonului scos din apă prin barbotare folosind metode bazate pe ionizare sau scintilație și compararea efectului produs cu al unei probe etalon.

Posibilitatea măsurării radioactivității acestor ape prin detecția radiației *gama* se bazează pe faptul că doi dintre urmașii radonului și anume  $^{214}\text{Pb}$  (RaB) și  $^{214}\text{Bi}$  (RaC) la dezintegrarea  $\beta^-$  a lor emit un număr însemnat de fotoni  $\gamma$  [3] iar echilibrul acestora cu radonul se stabilește relativ repede, plumbul și bismutul având timpi de înjumătățire foarte scurți. Măsurătorile au putut fi efectuate și datorită faptului că instalația de spectrometrie cu care s-au efectuat determinările are un cristal de NaI(Tl) de dimensiuni mari.

2. **Măsurători și rezultate.** Instalația de spectrometrie NP 424 este echipată cu un cap de măsură cu scintilație, tip ND424 de dimensiuni  $\Phi = 76 \times 50$  mm iar măsurarea probelor se face în vasul pentru probe NY424 cu un volum mare de 600 cm<sup>3</sup> distribuit într-o geometrie inelară. Concentrațiile minime măsurabile în acest caz sînt de  $1,16 \cdot 10^{-6}$  pentru  $^{238}\text{U}$  și  $1,7 \cdot 10^{-13}$  pentru  $^{226}\text{Ra}$ .

Datorită geometriei speciale în care s-au făcut măsurătorile factorul de unghi solid a putut fi calculat prin integrare și s-a obținut  $dS = 3,92$  str.

Pentru calculul eficacității instalației incluzînd atît eficacitatea cristalului cît și cea a instalației propriu-zise s-au folosit surse etalon de  $^{241}\text{Am}$  și  $^{137}\text{Cs}$  măsurate într-o geometrie determinată. Eficacitatea s-a determinat în regim integral pentru  $E > 40$  keV și s-a găsit  $\epsilon = 38\%$ .

Pentru determinarea energiilor din spectrul  $\gamma$ , etalonarea energetică a instalației s-a făcut cu surse etalon, folosind picurile  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$ , pentru o tensiune pe fotomultiplicator de 1150 V.

Măsurătorile au fost efectuate atît în regim integral fixînd pragul pentru o anumită energie ( $E > 40$  keV), cît și în regim diferențial prin ridicarea spectrului. Pentru micșorarea fondului probele au fost măsurate într-un turn de plumb și în calculul activității s-a ținut seama de fondul introdus de aceeași cantitate de apă distilată.

În calcule a fost introdus și un factor de corecție datorită absorbției în vasul pentru probe și autoabsorbției. Acest factor a fost estimat din considerente de grosime și coeficient masic de atenuare pentru aluminiu și apă considerînd o energie medie, găsindu-se  $f(a) = 1,25$ . Cu aceste determinări preliminare pentru calculul activității în nCi/l s-a folosit relația

$$A = \frac{1}{37} A' \frac{4\pi}{dS} \cdot \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{f(a)}{n} \quad (1)$$

unde  $A'$  este activitatea măsurată a unei probe de 0,5l în dez/s, iar  $\bar{n}$  este numărul mediu de cuante emise de  $^{214}\text{Pb}$  și  $^{214}\text{Bi}$  la o dezintegrare  $\alpha$  a  $^{222}\text{Rn}$ . După cum rezultă din [3],  $\bar{n} = 2,30$

Probele de apă au fost recoltate direct în vasul de măsură și s-a măsurat activitatea inițială  $A'$  în regim integral pe toate canalele pentru  $E > 40$  keV, activitatea calculându-se cu formula (1) Rezultatele primite pentru probele luate de la cele două izvoare se găsesc în tabelul 1.

Tabel 1

LOCUL	$A'$ (impuls/100s)	$(A$ (nCt/l)	[1]
Izvor nr 3	3400	8,43	9,58
Izvor nr 10	798	1,98	2,88

S-a urmărit în continuare variația în timp a activității Figura 1 prezintă scăderea în timp a activității unei probe recoltate de la izvorul nr. 3.

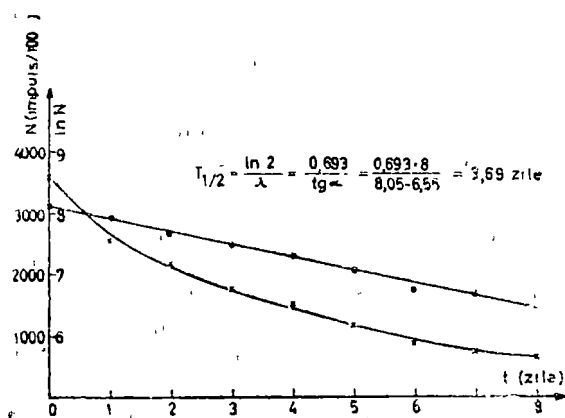


Fig 1. Variația în timp a activității unei probe de apă de la izvorul nr. 3

Din panta dreptei care reprezintă logaritmul activității s-a putut calcula timpul de înjumătățire și s-a obținut  $T = 3,69$  zile. Faptul că logaritmul activității este o dreaptă arată că radioactivitatea se datorește unui singur nuclid generator, în cazul nostru  $^{222}\text{Rn}$  cu timpul de înjumătățire de 3,8 zile

$^{214}\text{Pb}$  care rezultă din  $^{222}\text{Rn}$  are timpul de înjumătățire de 27 minute, avînd ca principale energii 295 keV și 350 keV, iar  $^{214}\text{Bi}$  are timpul de înjumătățire de 20 minute cu energii de 610 keV și 1120 keV.

Din [3] se poate arăta că radioactivitatea  $\gamma$  se obține în dezintegrările  $\beta$  ale  $^{214}\text{Pb}$  și  $^{214}\text{Bi}$ . Acest fapt s-a verificat măsurînd activitatea aceleiași probe după barbotarea ei prin trecerea unui curent de aer. În acest caz s-a constatat că

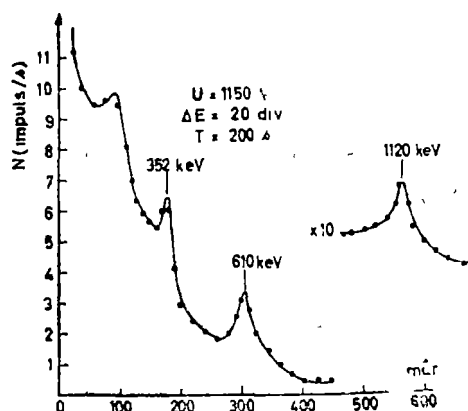


Fig 2. Spectrul  $\gamma$  al unei probe de apă de la izvorul nr 3

imediat după barbotare activitatea rămâne neschimbată, după care scade rapid în timp indicând un timp de înjumătățire de ordinul zecilor de minute, corespunzător radionuclizilor menționați și indicând faptul că radonul a plecat din apă. Certitudinea că radioactivitatea  $\gamma$  se datorește acestor doi radioanclizi am obținut-o prin ridicarea spectrului. Figura 2 reproduce un astfel de spectru pe care au fost identificate picurile de la 350 keV, 610 keV și 1120 keV, picuri care nu apar pentru uraniu [4]

**3. Discuții.** Deși această metodă este una absolută, cu o precizie de 20—30%, rezultatele primite se compară cu cele anterioare [1,2] având avantajul că nu este necesară folosirea unor substanțe etalon.

Măsurând activitatea probelor barbotate după 1—2 zile se constată că radioactivitatea lor scade la nivelul apei din municipiul Cluj-Napoca, indicând faptul că radonul a plecat în totalitate din apă și deci măsurătorile anterioare efectuate asupra radonului scos prin barbotare dau informații corecte despre conținutul de Rn din apă.

Măsurând activitatea probelor de apă imediat după recoltare se observă o creștere a acestora la început (1—2 ore) indicând faptul că radonul nu se găsește în apă în echilibru cu urmașii săi  $^{214}\text{Pb}$  și  $^{214}\text{Bi}$ . Deci, pentru o dozare corectă a radonului măsurătorile trebuie efectuate după stabilirea echilibrului radioactiv.

Deși radioactivitatea probelor este mică, spectrul din figura 2 dovedește că în cazul unor cristale de dimensiuni mari și volume mari de probă se pot ridica spectre  $\gamma$ , cunoașterea energiei  $\gamma$  emise de apele radioactive având importanță în scopuri terapeutice.

Valorile mai mici obținute pentru concentrația radonului față de cele din [1] se datoresc solubilității mai mici la temperatura la care s-au efectuat măsurătorile.

## BIBLIOGRAFIE

1. A. Szabó, G. Boda, Stud și cercet ști, **V**, 57 (1954).
2. A. Szabó, *Ape și gaze radioactive în R S R*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978.
3. N. G. Gusev, P. P. Dmitriev, *Kvantovoe izlucenie radioact. nuclidov*, Atomizdat, Moskva, 1977.
4. A. G. Grammakov et al, *Atomnaia Energia*, **10**, 624 (1961)

GAMMA RADIATION MEASUREMENT OF WATER FROM  
THE SOMEȘENI SPRINGS

## ( S u m m a r y )

The gamma radiation emitted by water of Someșeni Springs yields data on the radon concentration, which was previously obtained by alpha rays measurements. The gamma spectrum also gives the emitted energies

SELF—GRAVITATIONAL INSTABILITY OF A COMPOSITE VISCOUS  
ROTATING PLASMA IN THE PRESENCE OF FINITE  
LARMOR RADIUS

MIRCEA VASIU

**1. Introduction.** In the present paper we shall examine a model of two components plasma. The plasma consists of an ionized component (gas and a neutral component (gas). The ionized component (ionized gas) is assumed to be compressible, *viscous*, finitely conducting, with Hall currents, in the presence of finite Larmor radius, in a rotational motion. The ionized component and the neutral component (neutral gas) is assumed to be found under the influence of a proper gravitational field. At the same time the ionized component is to be found under the influence of uniform external magnetic field. The magnetic field vector has just one component after the Oz axis ( $\vec{B}_0(0,0,B_0)$ ). The collision interaction between the neutral and the charged particles of plasma is to be considered.

Bhatia [1] studied the effects of Hall currents and collisional effects on the gravitational instability of a composite *inviscid* plasma. In a previous paper [2] we have investigated the gravitational instability of a composite rotating plasma. The ionized component is assumed to be compressible, *inviscid*, finitely conducting, with Hall currents, in the presence of finite Larmor radius.

**2 Perturbation Equations.** We admit that in the plasma appear small perturbations of the density, of the velocity, of the pressure, of the magnetic field and of the gravitational potential. We neglect the squares and the products of the perturbations.

The equations governing small departures from equilibrium are

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\nabla(\delta \vec{P}) + \rho_0 \nabla(\delta V) + 2 \rho_0 \vec{u} \times \vec{\Omega} + \rho_{n0} v_c (\vec{u}_n - \vec{u}) + \tilde{\mu} \Delta \vec{u} + \frac{\tilde{\mu}}{3} \nabla(\nabla \cdot \vec{u}) + \frac{1}{4\pi} (\nabla \times \delta \vec{B}) \times \vec{B}_0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \vec{u}_n}{\partial t} = \nabla(\delta V) - v_c (\vec{u}_n - \vec{u}), \quad (2)$$

$$\frac{\partial(\delta \rho)}{\partial t} = -\rho_0 \nabla \cdot \vec{u}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \delta \vec{B}}{\partial t} = \nabla \times (\vec{u} \times \vec{B}_0) + v_m \Delta \delta \vec{B} - K \nabla \times [(\nabla \times \delta \vec{B}) \times \vec{B}_0], \quad (4)$$

$$\Delta(\delta V) = -4\pi G \delta \rho, \quad (5)$$

$$\nabla \cdot \delta \vec{B} = 0, \quad (6)$$

where  $\rho_0, \rho_{n0}$  are respectively the densities of the two components of the plasma;  $\vec{u}$  is the perturbation of the velocity vector of the ionized gas,  $\delta \vec{P}$  is the perturbation of the pressure tensor;  $\delta V$  is the perturbation of the gravitational potential,  $\vec{\Omega} (0,0,\Omega)$  is the angular velocity vector (this vector has just one component after the Oz axis),  $\nu_e = \frac{N T}{4 \omega_i}$  is the collision frequency between neutral and charged particles ( $N$  is the number density of the ionized gas,  $T$  is the ion temperature,  $\omega_i$  is the ion cyclotron frequency),  $\vec{u}_n$  is the perturbation of velocity vector of the neutral gas,  $\delta \vec{B}$  is the perturbation of the magnetic field vector,  $\delta \rho$  is the perturbation of the density of the ionized gas;  $\tilde{\mu}$  is the coefficient of viscosity;  $\nu_m = \frac{c^2}{4 \pi \gamma}$ , where  $\gamma$  is the electric conductivity of the ionized gas;  $c$  is the velocity of the light,  $K = \frac{e}{4 \pi N e}$ , where  $e$  is the charge density of the ionized gas;  $G$  is the gravitational constant;  $\nabla$  is the nabla operator,  $\Delta$  is the Laplacian operator.

In these equations the subscription „0” refer to the equilibrium state of the plasma.

We use a cartesian co-ordinates system Oxyz.

For the vertical magnetic field  $\vec{B}_0 = B_0 \vec{\epsilon}_z$  ( $\vec{\epsilon}_z$  is the basic vector of Oz axis) the components of the pressure tensor are [1]:

$$\begin{aligned}
 \rho P_{xx} &= \delta p - \rho_0 \nu \left( \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right), & \delta P_{xy} &= \delta P_{yx} = \rho_0 \nu \left( \frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{\partial u_y}{\partial y} \right), \\
 \delta P_{xz} &= \delta P_{zx} = -2 \rho_0 \nu \left( \frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} \right), & \delta P_{yy} &= \delta p + \rho_0 \nu \left( \frac{\partial u_x}{\partial y} + \right. \\
 & \left. + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right), & \delta P_{yz} &= \delta P_{zy} = 2 \rho_0 \nu \left( \frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right), & \delta P_{zz} &= \delta p,
 \end{aligned} \quad (7)$$

where  $\delta p = V_s^2 \delta \rho$ ,  $V_s$  is the velocity of sound in the ionized gas. Considering the relations (7), the perturbations of the form (longitudinal mode of propagation):

$$\delta \varphi = \delta \varphi_0 \exp i (k z + \sigma t), \quad (8)$$

where  $\delta \varphi_0$  is the amplitude of the perturbation  $\delta \varphi (z, t)$ ,  $k$  is the wave number along the Oz axis,  $\sigma$  is the frequency of the perturbation, using the following relations

$$\begin{aligned}
 (\nabla \times \delta \vec{B}) \times \vec{B}_0 &= B_0 \frac{\partial (\delta \vec{B})}{\partial z} - B_0 \nabla (\delta B_x), \\
 \vec{u} \times \vec{\Omega} &= \vec{\epsilon}_x \Omega u_y - \vec{\epsilon}_x \Omega u_x, \\
 \nabla (\delta P) &= \vec{\epsilon}_x \frac{\partial (\delta P_{xx})}{\partial z} + \vec{\epsilon}_x \frac{\partial (\delta P_{yz})}{\partial z} + \vec{\epsilon}_x \frac{\partial (\delta P_{zz})}{\partial z}, \\
 \nabla \times (\vec{u} \times \vec{B}_0) &= B_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial z} - \vec{B}_0 \nabla \cdot \vec{u}, \\
 \nabla \times [(\nabla \times \delta \vec{B}) \times \vec{B}_0] &= B_0 \left[ -\vec{\epsilon}_x \frac{\partial^2 (\delta B_y)}{\partial z^2} + \vec{\epsilon}_y \frac{\partial^2 (\delta B_x)}{\partial z^2} \right],
 \end{aligned} \quad (9)$$

where  $\vec{\varepsilon}_x, \vec{\varepsilon}_y, \vec{\varepsilon}_z$  are the basic vectors of the cartesian co-ordinates system and introducing the quantities

$$\beta = \frac{\rho_{no}}{\rho_0}, \quad \tilde{\nu} = \frac{\tilde{\mu}}{\rho_0},$$

where  $\tilde{\nu}$  is the kinematic viscosity, we can reduce equations (1) – (5) to the forms

$$(i\sigma + \tilde{\nu}k^2 + \beta\nu_c)u_x + (2\nu k^2 - 2\Omega)u_y - \beta\nu_c u_{nx} - \frac{i k H_0}{4\pi\rho_0} \delta B_x = 0, \quad (10)$$

$$(i\sigma + \tilde{\nu}k^2 + \beta\nu_c)u_y - (2\nu k^2 - 2\Omega)u_x - \beta\nu_c u_{ny} - \frac{i k H_0}{4\pi\rho_0} \delta B_y = 0, \quad (11)$$

$$(i\sigma + \frac{4}{3}\tilde{\nu}k^2 + \beta\nu_c)u_z + \frac{i k}{\rho_0} V_s^2 \delta\rho - i k \delta V - \beta\nu_c u_{nz} = 0 \quad (12)$$

$$(i\sigma + \nu_c)u_{nx} = \nu_c u_x, \quad (13)$$

$$(i\sigma + \nu_c)u_{ny} = \nu_c u_y, \quad (14)$$

$$(i\sigma + \nu_c)u_{nz} = i k \delta V + \nu_c u_z, \quad (15)$$

$$\sigma\delta\rho = -\rho_0 k u_x, \quad (16)$$

$$(i\sigma + \nu_m k^2) \delta B_x = i k B_0 u_x - k^2 K B_0 \delta B_y, \quad (17)$$

$$(i\sigma + \nu_m k^2) \delta B_y = i k B_0 u_y + k^2 K B_0 \delta B_x, \quad (18)$$

$$\delta B_z = 0, \quad (19)$$

and

$$\delta V = \frac{4\pi G}{k^3} \delta\rho. \quad (20)$$

Now substituting for  $u_{nx}, u_{ny}, u_{nz}$  from equations (13)–(15) and for  $\delta\rho, \delta V$  from equations (16) and (20) in equations (10)–(12), we obtain

$$(i\sigma + \tilde{\nu}k^2 + \frac{i\sigma\nu_c\beta}{i\sigma + \nu_c})u_x + (2\nu k^2 - 2\Omega)u_y - \frac{i k H_0}{4\pi\rho_0} \delta B_x = 0, \quad (21)$$

$$(i\sigma + \tilde{\nu}k^2 + \frac{i\sigma\beta\nu_c}{i\sigma + \nu_c})u_y - (2\nu k^2 - 2\Omega)u_x - \frac{i k H_0}{4\pi\rho_0} \delta B_y = 0, \quad (22)$$

$$(i\sigma + \frac{4}{3}\tilde{\nu}k^2 + \frac{i\sigma\nu_c}{i\sigma + \nu_c} + \frac{k^3 V_s^2 - 4\pi G\rho_0}{i\sigma} - \frac{4\pi G\rho_0\beta\nu_c}{i\sigma(i\sigma + \nu_c)})u_z = 0. \quad (23)$$



Substituting for  $\delta B_y$  from equation (18) in equation (17), we obtain

$$-ik\Omega_m B_0 u_x + ik^3 K B_0^2 u_y + (\Omega_m^2 + k^4 K^2 B_0^2) \delta B_x = 0, \quad (24)$$

and substituting for  $\delta B_x$  from equation (17) in equation (18), we obtain

$$-ik^3 K B_0^2 u_x - ik\Omega_m B_0 u_y + (\Omega_m^2 + k^4 K^2 B_0^2) \delta B_y = 0, \quad (25)$$

where

$$\Omega_m = i\sigma + \nu_m k^2 = -\omega + \nu_m k^2 \text{ and } i\sigma = -\omega.$$

Introducing the quantities

$$\begin{aligned} A &= -\omega + \frac{\omega\beta\nu_c}{\omega - \nu_c} - \frac{4\pi G\rho_0\beta\nu_c}{\omega^2 - \omega\nu_c}, \quad B = 2\nu k^2 - 2\Omega, \\ C &= \frac{kH_0}{4\pi\rho_0}, \quad D = -\omega + \frac{\omega\beta\nu_c}{\omega - \nu_c} + \frac{3}{4}\tilde{\nu}k^2, \\ E &= -\frac{k^2 V_s^2 - 4\pi G\rho_0}{\omega} - \frac{4\pi G\rho_0\beta\nu_c}{\omega^2 - \omega\nu_c}, \\ F &= \Omega_m^2 + k^4 K^2 H_0^2, \quad G = k\Omega_m B_0, \quad H = k^3 K B_0^2, \end{aligned} \quad (26)$$

the set of equations (21)–(25) can be reduced to

$$A u_x + B u_y - iC \delta B_x = 0, \quad (27)$$

$$-B u_x + A u_y - iC \delta B_y = 0, \quad (28)$$

$$(D + E) u_x = 0, \quad (29)$$

$$-iG u_x + iH u_y + F \delta B_x = 0, \quad (30)$$

$$-iH u_x - iG u_y + F \delta B_y = 0. \quad (31)$$

**3. Dispersion Relation.** The condition that the system (27)–(31) have non trivial solution is obtained by putting the determinant  $\mathfrak{D}$ , formed by the coefficients of the variables  $u_x$ ,  $u_y$ ,  $u_x$ ,  $\delta B_x$  and  $\delta B_y$ , equal to zero

$$\mathfrak{D} = \begin{vmatrix} A & B & 0 & -iC & 0 \\ -B & A & 0 & 0 & -iC \\ 0 & 0 & D + E & 0 & 0 \\ -iG & iH & 0 & F & 0 \\ -iH & -iG & 0 & 0 & F \end{vmatrix} = 0 \quad (32)$$

Evaluating the determinat (32), we obtain the following dispersion relation

$$(D + E)[(A^2 + B^2)F^2 + (G^2 + H^2)C^2 + 2(AG - BH)CF] = 0. \quad (33)$$

It follows that

$$D + E = 0, \quad (34)$$

and

$$(A^2 + B^2) F^2 + (G^2 + H^2) C^2 + 2(AG - BH) CF = 0. \quad (35)$$

We limit the discussion at the dispersion relation (34).

Substituting for  $D$  and  $E$  in accordance with quantities (26) in equation (34), we obtain

$$-\omega^2 + \frac{\omega^2 \beta v_c}{\omega - v_c} + \frac{4}{3} \tilde{\nu} k^2 \omega - (k^2 V_s^2 - 4\pi G \rho_0) - \frac{4\pi G \rho_0 \beta v_c}{\omega - v_c} = 0. \quad (36)$$

Multiplying equation (36) by  $\omega - v_c$ , we get

$$\begin{aligned} \omega^3 - \left[ v_c(1 + \beta) + \frac{4}{3} \tilde{\nu} k^2 \right] \omega^2 + \left[ k^2 V_s^2 - 4\pi G \rho_0 + \frac{4}{3} \tilde{\nu} k^2 \right] \omega - \\ - v_c [k^2 V_s^2 - 4\pi G \rho_0 (1 + \beta)] = 0. \end{aligned} \quad (37)$$

4. **Conclusions.** Introducing the quantities

$$\Omega_J^2 = k^2 V_s^2 - 4\pi G \rho_0, \quad \Omega_v^2 = \Omega_J^2 + \frac{4}{3} \tilde{\nu} k^2, \quad \Omega_\beta^2 = \Omega_J^2 - 4\pi G \rho_0 \beta, \quad (38)$$

the equation (37) can be brought to the form

$$\omega^3 - \left[ v_c(1 + \beta) + \frac{4}{3} \tilde{\nu} k^2 \right] \omega^2 + \Omega_v^2 \omega - \Omega_\beta^2 = 0. \quad (39)$$

If

$$\Omega_\beta^2 = \Omega_J^2 - 4\pi G \rho_0 \beta < 0 \quad (40)$$

and

$$\omega_1 \omega_2 \omega_3 = \Omega_\beta^2 < 0 \quad (41)$$

equation (39) has always a negative real root. In this case the medium is unstable and the Jeans's criterion [3] is satisfied

$$k < k_J, \quad (42)$$

where  $k_J = \frac{1}{V_s} \sqrt{4\pi G \rho_0 (1 + \beta)}$  is the Jeans's critical wave number

Thus we conclude that the Jeans's criterion for gravitational instability of composite rotating plasma in the presence of finite Larmor radius and Hall currents remains unaffected when we include the effects of ion viscosity, rotation of ionized component and finite conductivity, for the longitudinal mode of propagation. A similar result has been obtained by Bhatia [1] in the absence of the rotational motion.

## REFERENCES

- 1 P Bhatia, *Astron a Astrophys*, **1**, 399 (1969)
- 2 M. Vasiliu, *Proceedings of the Symposium on the First Experimental Gravitation, 9—11 November 1978*, ICPE Bucharest (to be published)
- 3 S Chandrasekhar, *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*, Oxford Clarendon Press, 1961, p. 588

INSTABILITATEA SELF-GRAVITAȚIONALĂ A UNEI PLASME COMPUSE, VÎSCOASE, ÎN  
ROTAȚIE, ÎN PREZENȚA RAZEI LARMOR FINITE

(R e z u m a t)

În lucrare se stabilește ecuația de dispersie și criteriul de instabilitate gravitațională pentru un model de plasmă constituită dintr-o componentă ionică (gaz ionizat) și o componentă neutră (gaz neionizat). Componenta ionică se presupune viscoasă, compresibilă, cu conductivitate electrică finită, în prezența efectului de rază Larmor finită și a curentului Hall. Componenta ionică și cea neutră se află sub influența propriului câmp gravitațional. Viscositatea ionică și conductivitatea electrică nu modifică criteriul lui Jeans.

## THE STUDY OF MAIN VOLUME RESONANCE FOR VIOLINS

TRAIAN PENCIUC

**I.** An experimental study made with different quality violins [1], [2], has led to the establishing of certain physical characteristics for violins of exceptional quality. An important feature of these violins can be thus expressed. The main resonance of wood is placed at a quinta interval from the main volume resonance and at an octave interval from the subharmony of the wood resonance, their intensities being virtually equal, while the frequencies of the main resonances, both of wood and of volume, are placed approximately at a semitone's distance around the frequency of the La string and of the Re string respectively. In the case of lesser quality violins the interval between the main wood and volume resonances increases, while for violins of much lower quality there is nothing but the volume resonance.

This paper also presents several conclusions regarding the main volume resonance for violins made of native spruce fir of resonance, at the musical instruments factory in Reghin.

**II.** The experimental equipment used has permitted the precise increasing of the answer curve of the violin's air volume and of the response curve of the violin. For exciting air volume we have used the acoustic field method [3]. The exciting of the violin has been made with a mechanic bow, which permitted a continuous and uniform exciting. The response curve was risen for the Sol string of the violin within the frequency interval 196—700 Hz. All the measurements were made in the acoustic absorption room.

**III.** In Fig. 1 you have the response curves of the air volume (I) for the violins from the series 1,3 and 4, in white, while in Fig. 2 you have the same thing for polished violins. The diagrams (II) represent the answer curves of the loud-speaker. In the case of the two diagrams (Fig. 1) the curves (II) are risen in the presence of the violin with closed openings, and the other curves are risen in the absence of the violin. In both cases resonances are emphasized, so there are not favoured frequencies in the loudspeaker in the field of study (196—700 Hz). In Fig. 3 we give the response curve of volume of violin nr. 1 of maestro experimented in the final phases of constructions in white (VM1A), stained (VM1G) and polished (VM1GL).

The answer curves of the air volume lead us to conclusions of importance for construction and the quality of the violin.

All violins have strong volume resonance in the 280—294 Hz interval, that is near fundamental frequency of the Re string. These frequencies correspond to the main resonances of volume of the violins. The level of the given resonance sound doesn't differ much from one violin to another.

From the slope of the curve expressed in dB/Hz we conclude: starting from the main resonance frequency towards lower frequencies, the slope is smaller (0.2 on average) as compared to the slope towards the high frequencies (0.4 on average). The value of the slopes both toward low and high frequencies differs

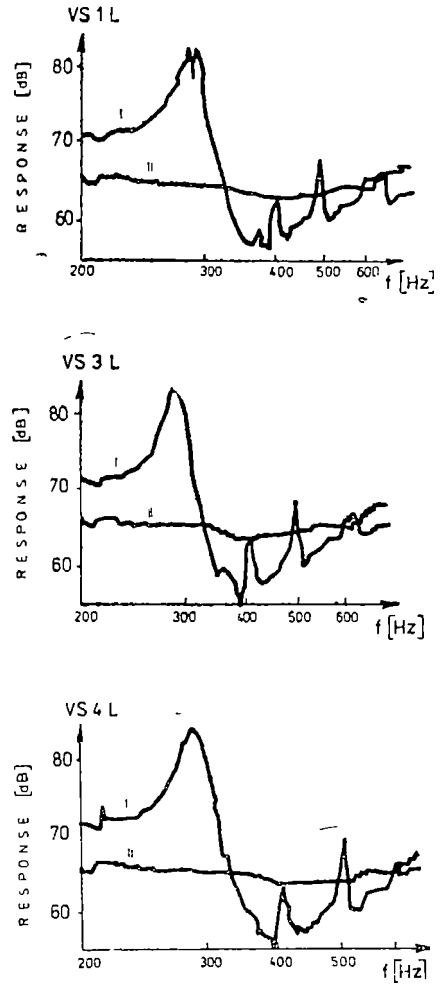
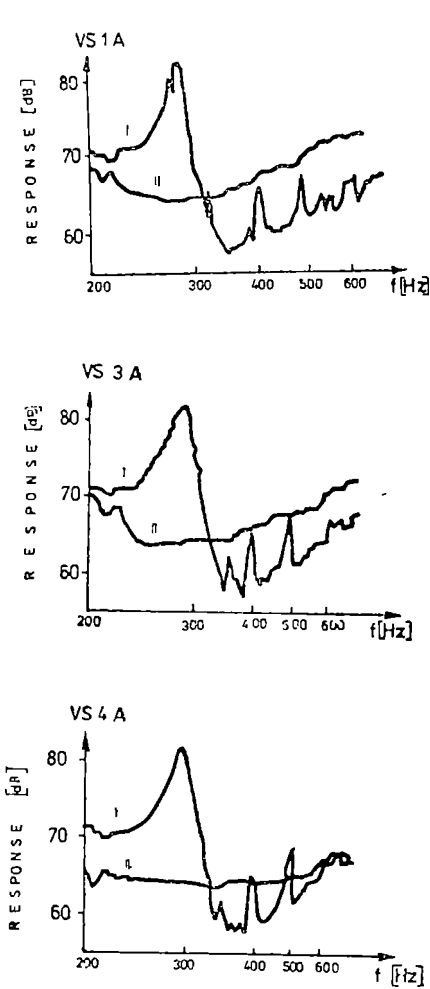


Fig. 1. The answer curves of the air volume for violins of the, 1,3 and 4 series, in white, I, the answer curve of the violin, II, the answer curve of the loudspeaker

Fig. 2 The answer curves of the air volume for the violins of the 1,3 and 4 series, polished

from a violin to another by values relatively small (maximum 0.06). The slope of the resonance curve may represent a physical quality index for the violin knowing that high quality violins do not have sharp resonances.

The difference of the main resonance frequencies represents relatively high value compared to the minimum that can be perceived in the frequency variance which permits us to distinguish violin from this point of view. The fact

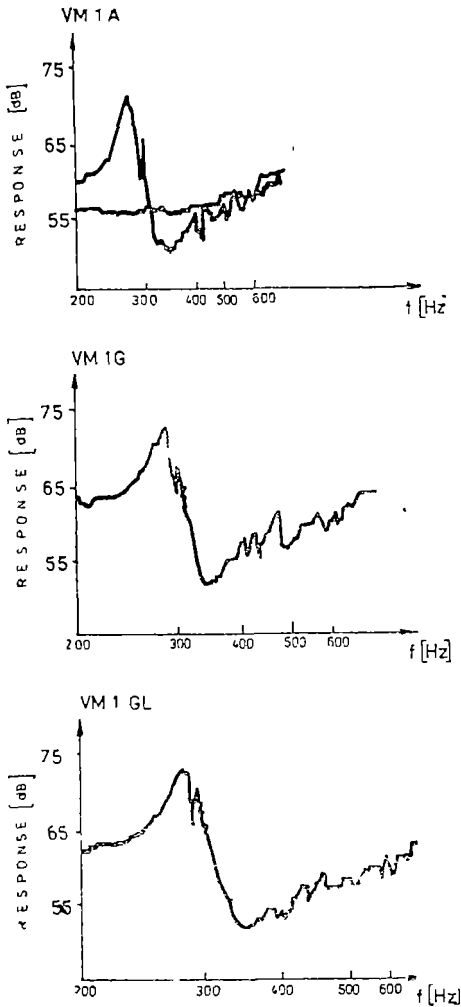


Fig 3. The answer curves of the air volume for the maestro violin in white, stained, and polished

the main volume resonance differs from one violin to another shows that during the construction equal volumes are not realized for all the violins at a given type.

Comparing diagrams from Fig. 1 with those from Fig 2 we notice in general, a shape resemblance. This makes us say that the polish applied to the violin does not essentially influence the answer curve of the air volume. There are small changes of main resonance frequencies in the sense of their increasing, which we explain by the fact that the polish, on the violin, acts like an elastic membrana which provokes a tension upon the violin body, determining a sensible decrease of the volume. We also notice after polishing a decrease of the resonance curve, which can be interpreted as an increase in the acoustic quality of the violin

The experiments made with maestro violins (Fig. 1) lead to the conclusion that after the process of staining the violins with staining type „S” [4], the frequency of the main volume resonance doesn't change. This expresses a quality of the stain in the sense that it does not produce a deformation of the violin body and a change in the air volume. The polishing of the violin, determines afterwards an increase in the main volume frequency

In Fig. 1 we give the answer curve of the polished violins of 1,3 and 4 series. For each we stress the main volume resonance (indicated by an arrow in the diagram). On the same curves the wood main resonance will be stressed

In Fig. 5a we give the answer curve of the violin of maestro 1 in white. Apart from the main volume resonance we notice two more: the main wood resonance (505 Hz) and the subharmony of the wood resonance (245 Hz). The interval between the main wood resonance and the main volume resonance is 1.69, and the interval between the main wood resonance and the subharmony is 2.08. In Fig. 5b we give the answer curve of the same violin, only stained. The interval between the main wood resonance and that of the volume is 1.74, and the interval towards the subharmony is 2.06. In Fig. 5c we give the answer

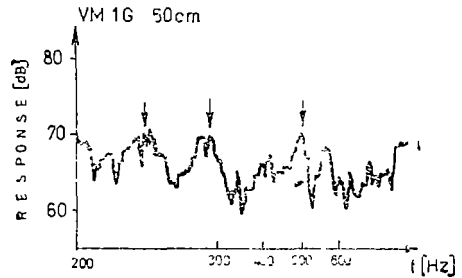
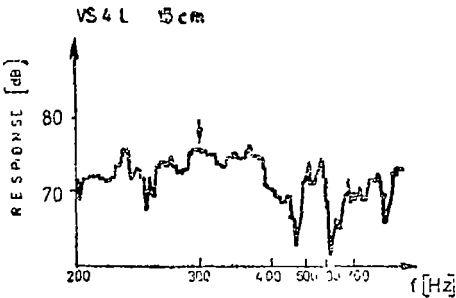
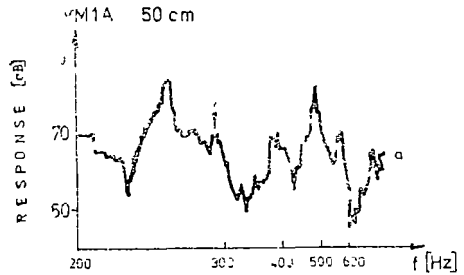
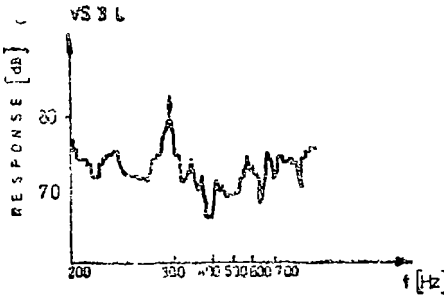
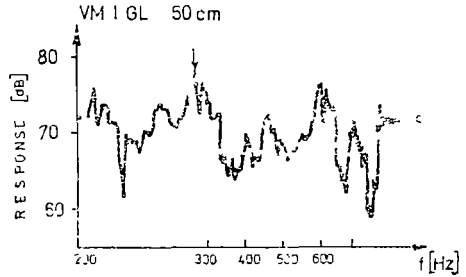
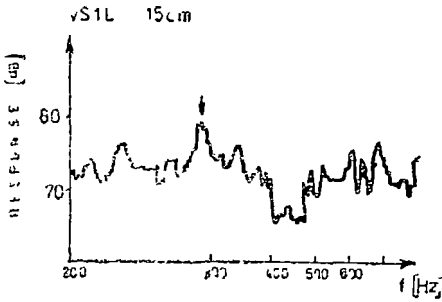


Fig 4 The answer curves of the series violins 1,3 and 4, polished The distance from microphone 15 cm

Fig 5 The answer curves of the maestro violin 1 in white (A), stained (G), stained and polished (GL) The distance from the microphone 50 cm.

curve of the stained violin an then polished. We stress the following intervals wood resonance-volume resonance 1 42; wood resonance-subharmony 2 01, values close to that of a high quality violin.

IV. The method for the increasing of the answer curve of the air volume and of the violin's answer curve, used in the present paper, can be easily applied within the acoustis laboratory of the musical instruments factory, for testing violins of maestro as well as series violins. This method shows the acoustic changes

undergone by violins as a result of modifications of a constructive nature or as a result of using certain types of stain and polish. This method can be extended to all musical instruments from the violin family

*(Received September 25, 1979)*

#### REFERENCES

- 1 Meinel, H, Akustische zeitschrift, zw Heft, Marz, 89 (1939)
- 2 Meinel, G, Acusticesku Jurnal, 6 (2), 144 (1960)
- 3 Stan, I, Beldie, I P, Toth, Al, Penciu c, T, Băţagă, E, Studia Univ Babeş-Bolyai, ser Math -Phis, X, 2, 75 (1965)
- 4 Toth, Al, Revista Industria lemnului, 1, 33 (1979)

#### STUDIUL REZONANŢEI PRINCIPALE DE VOLUM LA VIORI

(Rezumat)

În lucrare se prezintă câteva rezultate experimentale privind rezonanţa principală de volum la viori de serie şi de maestru lutier, construite din molid indigen de rezonanţă la Fabrica de instrumente muzicale din Reghin.



RECENZII

Ioan Ursu, **Rezonanța magnetică în compuși cu uraniu** (Magnetic Resonance in Uranium Compounds), Ed Academiei, București, 1979

The book "Magnetic Resonance in Uranium Compounds", which Prof I Ursu, Member of the Academy of the Socialist Republic of Romania, lays before the scientific world, through the good offices of the Publishing House of the Academy for the S R of Romania, represents a new and valuable proof of the vitality and productivity of the Romanian school of magnetic resonance, founded and fervently actuated by the author himself for more than two decades. It is a commonplace that magnetic resonances constitute a complex and essential area of research concerning the interaction of radiation with substance, a source of methods and applied techniques, unique by their sensitivity, accuracy and discriminating capacity with which they tackle the microscopic structure and dynamics of the condensed state, at electron and nuclear levels. Fully aware of the fundamental value and, particularly, of the great potential for applications of the magnetic resonances for Romanian physics and the top industries which were just getting ground in this country, i.e. the industry of nuclear materials and technologies, the macromolecular and catalytic chemistry, electronics etc., Prof Ioan Ursu did not limit himself to introducing into the scientific circulation new knowledge and methods, through his own new ground breaking papers, but he has constantly striven for gathering leading groups of experts in Bucharest, Cluj-Napoca, in other research and highlevel education centres

At present, under his guidance, these groups of experts have gathered a solid reputation in the specialized scientific media, foremost in the International Society of Magnetic Resonances and the AMPERE Interanational Society — whose XVI-th Congress was held in 1970 in this country as well as the first international specialized school — through authoritative papers in all areas of modern spectroscopy

Through all the original scientific results presented in the recently issued book, Prof Ioan Ursu, demonstrates the stable fruitfulness of resonance phenomena, extending them in an area of utmost importance and up-to-dateness for this country, engaged in a sustained nuclear power programme — in the area of nuclear fuels, nuclear materials and technologies in general. It is worth noting that the in-

vestigation of the new area has been made by evidencing and taking advantage of a special physical effect — the scalar indirect coupling between the nuclei of fluorine 19 and uranium 235, into the molecule of uranium hexafluoride — a compound of particular importance in the nuclear fuel cycle. Thus, the possibility to investigate by magnetic resonance the electron structure of uranium under various valency states has been created and the isotopic effects of high significance for the knowledge of uranium hexafluoride and other uranium compounds within which the metal occurs under different isotopic abundances, closely related to the enrichment processes, have been evidenced

Paving the way to developing standard methods for the on-line control of nuclear technological processes, these researches manifest a high applicable potential in other relevant areas of physics and technologies of special materials with controllable properties, such as the development of laser active materials

The book covers four chapters and a large number (374) of bibliographical references (most of them are very recent issues)

The first Chapter reviews the magnetic resonance phenomena and the interactions which affect the transitions among the energy levels of magnetic systems. After presenting the stationary and pulse nuclear magnetic resonance (NMR), the three types of interactions, i.e. dipole-dipole, magnetic and quadrupole shifts which influence the structure and position of the nuclear magnetic resonance spectrum as well as the relaxation processes induced by these interactions are presented. A section of the Chapter is devoted to the electron paramagnetic resonance. The spin-orbit and hyperfine interactions for the free atom, the interaction with the crystalline field in different approximations, the Zeeman interaction are investigated and the structure of electron paramagnetic resonance spectra is analyzed

The second Chapter makes a remarkable synthesis of the properties of uranium compounds and their use in nuclear power. The first processes considered are those specific to the uranium nucleus, i.e. fission, isotopic decays, isotopic analyses, and their application in nuclear power and then the uranium atom and the different ion states of this element are presented. The various compounds of uranium, such as alkaline

fluorines, alkaline-rare earths fluorines, alloys and other compounds of uranium and metallic uranium are dealt with. Concurrently with the structure of these compounds, the magnetic properties, essential in magnetic resonance, are discussed.

In the third Chapter, extensive nuclear magnetic resonance researches on uranium compounds undertaken by the author and his co-workers, as well as those which are carried out in other centres of the world are presented. Both the results concerning the energy levels of uranium in various compounds and the results of the nuclear magnetic relaxation processes under different experimental conditions are analyzed. The author explains that nuclear magnetic resonance could be used to determine uranium isotope content as well as to investigate uranium enrichment effect in different compounds and under different isotopic states.

The last Chapter is devoted to the application of electron paramagnetic resonance to researches of uranium compounds. After discussing several valency states of uranium, its fundamental states, interactions and the conditions under which electron paramagnetic resonance shifts occur in these ions, a large number of experimental results obtained by the author and his co-workers mainly related to  $U^{3+}$ ,  $U^{4+}$  and  $U^{5+}$  in different magnetically diluted and concentrated crystals

are presented. The Chapter ends with the analysis of the possibilities for this method to be used in determining uranium isotope abundance.

A brief examination of the references evidences the author's important contribution to the development of magnetic resonance research on uranium compounds as well as to the application of these methods in investigating the isotopic states of uranium compounds. Finally, the book includes an alphabetic index and two summaries in English and Russian respectively. They could stand for entries, but we find it necessary that the book should be translated into a widely used language to the benefit of the entire world-wide community of specialists.

Prof Ioan Ursu's book "Magnetic Resonance in Uranium Compounds" represents an important contribution to the knowledge of an area of a very important scientific up-to-datedness, such as physics and inner structure of matter are, as well as to the application of modern methods as NMR and EPR in nuclear power, for analyses, quantitative and qualitative determinations and practical tests. The book is unique in this area and we express our conviction that it will soon enter the world-wide scientific circulation as it is worth while.

AL. NICULA



În cel de al XXV-lea an (1980) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* apare semestrial în specialitățile :

matematică

fizică

chimie

geologie-geografie

biologie

filozofie

științe economice

științe juridice

istorie

filologie

На XXV году издания (1980) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* выходит два раза в год со следующими специальностями :

математика

физика

химия

геология-география

биология

философия

экономические науки

юридические науки

история

филология

Dans sa XXV-e année (1980) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* parait semestriellement dans es spécialités :

mathématiques

physique

chimie

géologie-géographie

biologie

philosophie

sciences économiques

sciences juridiques

histoire

philologie

43 904

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

**Lei 10**