

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES PHYSICA

FASCICULUS 2

1973

C L U J

REDACTOR ȘEF: Prof. ȘT. PASCU, membru corespondent al Academiei

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

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

În cel de al XVIII-lea an de apariție (1973) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* cuprinde seriile :

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

На XVIII году издания (1973) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* выходит следующими сериями :

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

Dans leur XVIII-e année de publication (1973) les *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* comportent les séries suivantes :

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

STUDIA

UNIVERSITATIS BABES-BOLYAI

SERIES PHYSICA

FASCICULUS 2

Redacția. CLUJ, str. M. Kogălniceanu, 1 • Telefon 134 50

SUMAR — СОДЕРЖАНИЕ — CONTENTS — SOMMAIRE

- N VEZENTAN, O COZAR, E.S.R. Study of Two Cupric Complexes with Nitrogen and Oxygen Ligands • Studiu R.Ē.S. a doi complecși cuprici cu liganzi de azot și oxigen • ЭПР исследование двух комплексов Cu (II) с лигандами азота и кислорода 3
- E TĂȚARU, Asupra detecției termice a rezonanței electronice de spin • О термической детекции электронного парамагнитного резонанса • Sur la détection thermique de la résonance électronique de spin 9
- E PAPP, Peculiarities of the Unstable Particle Description • Particularități ale descrierii particulei instabile • Особенности описания неустойчивой частицы 17
- S COLDEA, Considerații asupra dezvoltării coeficientului de conductivitate termică după parametrul α al teoriei perturbației • Относительно развития коэффициента теплопроводности по параметру α теории пертурбации • Considerations on the Expansion of the Thermal Conductivity as an α Parameter Function of the Perturbation Tehory 25
- C ȘTEȚIU, Studiul vitezei de propagare a undelor ultrasonore în alcooli primari și în amestecurile lor (II) • Исследование скорости распространения ультразвуковых волн в первичных спиртах и в их смесях (II) • Étude de la vitesse de propagation des ondes ultra-sonores dans les alcools primaires et dans leurs mélanges (II) 33
- A FARKAS, A. CHIFU, Étude des solutions aqueuses d'acétate de magnésium par la résonance magnétique nucléaire • Studiul soluțiilor apoase de acetat de magneziu prin rezonanță magnetică nucleară • Исследование водных растворов ацетата магния при помощи ядерного магнитного резонанса 39
- V CRISTEA, O instalație pentru studiul variației cu temperatura a tensiunii Seebeck în condiții de vid • Установка для изучения температурной зависимости напряжения Зеебека в вакууме • Une installation pour l'étude de la variation, d'après la température, de la tension Seebeck dans des conditions de vide . . 45

I. STAN, L. COZMA, Concentration Profile for the Unsteady Flow Near a Rotating Disk • Profilul concentrației pentru scurgerea nestaționară în vecinătatea unui disc în rotație • Профиль концентрации для нестационарного течения в окрестности вращающегося диска	51
GH CRISTEA, G SAMSON, On Phonon Limitation of Orbach Spinlattice Relaxation • Asupra efectului de limitare fononică a relaxării spin — rețea prin procesul Orbach • Об эффекте фононного ограничения спин-решеточной релаксации посредством процесса Орбаха	57
D AUSLÄNDER, I. ONIȚIU, Viteza moleculară a sunetului în soluțiile apoase ale clorurilor metalelor alcalinorământoase • Молекулярная скорость звука в водных растворах хлоридов щелочно-земельных металлов • La vitesse moléculaire du son dans les solutions aqueuses des chlorures des métaux alcalino-terreux	63
S CODREANU, O teorie statistică a amestecului turbulent dedusă dintr-un model unidimensional • Статистическая теория турбулентной смеси, выведенная из одномерной модели • A Statistical Theory for Turbulent Mixing Deduced from a One-dimensional Model	69
E. TĂȚARU, Les avantages de la modulation en impulsions dans l'enregistrement de la dispersion rotatoire • Avantajele modulației în impulsuri la înregistrarea dispersiei rotatorii • Преимущества импульсной модуляции при регистрации вращательной дисперсии	77
P. LAMOTH, I. MUȘCUTARIU, Proprietățile păturilor cilindrice de Ni—Fe depuse electrolytic în câmp magnetic • Свойства цилиндрических плёнок Ni—Fe, отложенных электролитически в магнитном поле • On the Properties of Cylindrical Ni—Fe Films Deposited Electrolytically in a Magnetic Field	81
S. GÎJU, Despre construcția unui contor de fulgere • Остроении счётчика молний • Sur la construction d'un compteur d'éclairs	87
Cronica — Хроника — Chronicle — Chronique	
Magnetic Interactions in the Metallic Systems (M. CRIȘAN)	93
Susțineri de teze de doctorat	95
Participări la manifestări științifice din țară	95
Vizite	96

E.S.R. STUDY OF TWO CUPRIC COMPLEXES WITH NITROGEN AND OXYGEN LIGANDS

N. VEZENTAN and O. COZAR

This work performs an E.S.R. study of Cu(II) bis- α -picolilphenylacetate and of Cu(II) bis-iminedibenzoylmethanate, for the establishment of the spin-hamiltonian parameters (g , A , a^N) and of the covalence degree of the σ bond between copper ion and ligand atoms in xOy plane [1]. Both complexes are studied as polycrystalline powder state and solution state of various solvents (chloroform, toluene, pyridine, etc.) at room temperature and at 77°K. The concentration of all samples is under $10^{-3}M$. The E.S.R. spectra have been recorded with a JES-3B spectrometer, working in X band.

In powder state, these complexes show the assymmetrical E.S.R. spectra, where the peak of the parallel absorption corresponding to $g_{||}$ is broader than the peak corresponding to g_{\perp} .

The E.S.R. spectra of both complexes in liquid solutions consist of four copper hyperfine lines ($I_{Cu} = 3/2$) and of nitrogen superhyperfine lines (Fig. 2). The superhyperfine structure is very well resolved on the

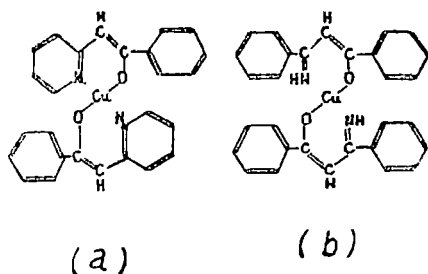


Fig. 1. The structure of complexes.
(a) Cu(II) bis- α -picolilphenylacetate,
(b) Cu(II) bis-iminedibenzoylmethanate.

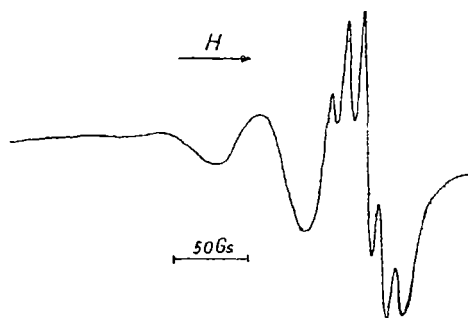


Fig. 2 E.S.R. spectrum of Cu(II) bis-iminedibenzoylmethanate in 25% chloroform + 75% carbon tetrachloride at room temperature.

$m = -3/2$ copper component and reveals five nitrogen lines. These appear from the interaction of the unpaired Cu(II) electron with two almost equivalent nitrogen nuclei ($I_N = 1$). In solvents with great viscosity (dimethylformamide), the superhyperfine structure is not resolved. The E.S.R. parameters determined from spectra of liquid solutions are given in the table 1.

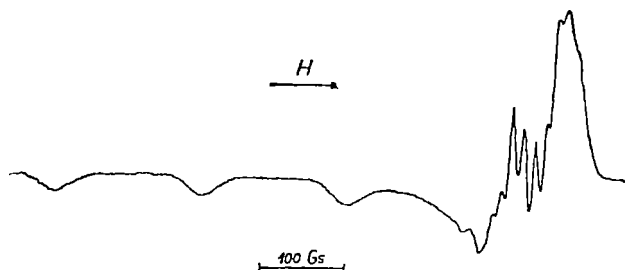


Fig 3 E.S.R. spectrum of Cu(II) bis- α -picolidphenylacetate in dimethylformamide at 77°K.

The E.S.R. spectra for the frozen solutions of both complexes show four well resolved hyperfine structure components corresponding to g_{\parallel} (Fig. 3), but those which are corresponding to g_{\perp} are not resolved because of the small values of hyperfine structure constants A_{\perp} . Generally, these spectra are containing 7–9 superhyperfine lines [2], which are indicating the presence of two inequivalent magnetic complexes in the samples.

We assume that both investigated complexes have approximately square-planar structure with D_{4h} symmetry at cupric ion site. The ground state for paramagnetic electron in the studied complexes is antibonding molecular orbital [1, 3]:

$$\psi_{B_g} = \alpha d_{x^2-y^2} - \frac{1}{2} \alpha' [-\sigma_x^{(1)} + \sigma_y^{(2)} + \sigma_x^{(3)} - \sigma_y^{(4)}] \quad (1)$$

where $d_{x^2-y^2}$ represents the 3d orbital for Cu(II) and $\sigma^{(i)}$ are the hybrid sp^2 orbitals of the ligand atoms:

$$\sigma = np \mp (1 - n^2)^{1/2} s \quad n = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

The relationship between the bonding parameters α and α' is:

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

Here S is the overlap integral of the $d_{x^2-y^2}$ orbital with the ligand orbitals, having the values of 0.093 for nitrogen and 0.076 for oxygen [1]. The information about the covalent character of the copper-ligand bond may be obtained from the superhyperfine structure.

Table 1

Complex	Solvent	g	$ A $ (10^{-4}cm^{-1})	$ a^N $ (10^{-4}cm^{-1})	α'	α'^2	α	α^2
Cu(II) bis- α -picolilphenylacetate	benzen	2 103	67 5	11	0,50	0,25	0,91	0 83
	40% chloroform +60% toluene	2 094	66	11 5	0,52	0,27	0,90	0 81
	25% chloroform +75% carbon tetrachloride	2 107	66 5	11 2	0,51	0,26	0,91	0 83
Cu(II) bis-imnedibenzoilmethanate	benzen	2 098	57	10 7	0,50	0 25	0,91	0 83
	40% chloroform +60% toluene	2 083	56	10 9	0 50	0 25	0,91	0 83
	25% chloroform +75% carbon tetrachloride	2 095	59	10 5	0 49	0 24	0 92	0 85

Table 2

Complex	Solvent	$g_{ }$	g_{\perp}	$ A_{ } $ (10^{-4}cm^{-1})	$ A_{\perp} $ (10^{-4}cm^{-1})	$ a^N_{ } $ (10^{-4}cm^{-1})	$ a^N_{\perp} $ (10^{-4}cm^{-1})	g'	α'^2	α	α^2
Cu(II) bis- α -picolilphenylacetate	25% chloroform +75% carbon tetrachloride	2,193	2 037	168	19	11	14 8	0 57	0 32	0 88	0 77
	dimethylformamide	2 210	2 040	166	18	—	14	0 56	0 31	0 88	0 77
	40% chloroform +60% toluene	2 212	2 042	163	19	10 5	14,5	0 57	0 32	0 88	0 77
Cu(II) bis-imnedibenzoilmethanate	25% chloroform +75% carbon tetrachloride	2 173	2 026	160	12 5	—	11 7	0 51	0 26	0 91	0 83
	pyridine	2 200	2 031	147	13 5	—	11,5	0 50	0,25	0,91	0 83
	17% pyridine +83% toluene	2,193	2,032	150	11 5	—	12,5	0 52	0,27	0,91	0 81

In the case of liquid solutions we neglect the anisotropic contribution, and take only the Fermi contact term for the electron-nucleus coupling energy [4, 5]:

$$a^N = -\frac{4\pi}{9} \beta_0 \beta_N \gamma_N (\alpha'^2) \delta(\vec{r}) \quad (3)$$

where: β_0 and β_N is the Bohr and respectively the nuclear magneton,

γ_N — the giromagnetic ratio for ^{14}N nucleus,

$\delta(\vec{r})$ — the $2s$ electron density at the nucleus of the nitrogen atom and has the value of $33.4 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ [4].

From the formula (3) and using the superhyperfine splittings measured at room temperature we have estimated the values α' , and then, with the help of formula (2) we have calculated the coefficient α (Table 1.)

For the frozen solutions the coefficient α' was calculated taking into consideration the anisotropic contribution at the superhyperfine splittings too [4, 6]:

$$\begin{aligned} a_{\parallel}^N &= \frac{1}{4} (\alpha'^2) (2\beta_0 \beta_N \gamma_N) \left[-\frac{8\pi}{9} \delta(\vec{r}) + \frac{8}{15} \langle r^{-3} \rangle_p \right] \\ a_{\perp}^N &= \frac{1}{4} (\alpha'^2) (2\beta_0 \beta_N \gamma_N) \left[-\frac{8\pi}{9} \delta(\vec{r}) - \frac{1}{15} \langle r^{-3} \rangle_p \right] \end{aligned} \quad (4)$$

where r_p is the radius of the $2p$ orbital of nitrogen atoms and $\langle r^{-3} \rangle_p = 21.1 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ [4]. The results obtained in this case with the formulae (4) and (2) for the coefficients α' and α , are given in the Table 2. It may be observed that for the both investigated complexes, the coefficient α^2 has a value of $\simeq 0.80$, in good agreement with the results obtained for other cupric complexes. Among these complexes we mention: Cu(II) bis-salicylaldehyde-imine ($\alpha^2 = 0.83$, $\alpha'^2 = 0.25$) [4], cupric benzoyl hydrazone ($\alpha^2 = 0.82$, $\alpha'^2 = 0.27$) and cupric ortho-vanillin ethylene diamine ($\alpha^2 = 0.80$, $\alpha'^2 = 0.29$) [3].

(Received September 19, 1972)

REFERENCES

- 1 Gersman, H R, Swalen, J D, J Chem. Phys, **36**, 3221 (1962)
- 2 Vezentan, N., Thesis (1969)
- 3 Hsu, Y, Molecular Physics, **21**, 1087 (1971)
- 4 Maki, A. H, McGarvey, B R, J Chem. Phys, **29**, 35 (1958)
- 5 Spacu, S, Gheorghiu, C, Constantinescu, O, Pascaru, I, Rev Roum. de Chimie, **16**, 667 (1970)
- 6 Assour, J, J Chem. Phys, **43**, 2447 (1965).

STUDIUL R E S A DOI COMPLECȘI CUPRICE CU LIGANZI DE AZOT ȘI OXIGEN

(R e z u m a t)

Se face un studiu R E S. a doi complecși de Cu(II) cu atomi liganzi de azot și oxigen, stabilindu-se parametrii hamiltonianului de spin (g , A , a^N) și gradul de covalență al legăturii metal-ligand ($\alpha^2 \simeq 0.80$)

ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С ЛИГАНДАМИ АЗОТА И КИСЛОРОДА

(Р е з ю м е)

Авторы провели ЭПР исследование двух комплексов Cu (II) с лигандными атомами азота и кислорода и установили параметры спинового гамильтониана (g , A , a^N) и степень ковалентности связи металл-лиганд ($\alpha^2 \simeq 0.80$)

ASUPRA DETECȚIEI TERMICE A REZONANȚEI ELECTRONICE DE SPIN

EMIL TĂTARU

Introducere. M. Guéron și I. Solomon [1] au arătat posibilitatea evidențierii semnalelor de rezonanță electronică de spin (RES) prin metoda detecției termice, care constă în înregistrarea variației temperaturii probei ca urmare a încălzirii provocate de puterea absorbită la rezonanță de probă din câmpul de microunde. Primul experiment [1] a folosit ca traductor al variației temperaturii un bolometru din InSb, iar mai târziu a fost utilizat bolometrul din fir subțire de cupru [2], termocuplul [3,4] și termistorii în montaj diferențial [5]. De asemenea, a fost arătat că detecția termică poate fi folosită cu succes și în cazul rezonanței feromagnetice a filmelor subțiri [6]. Detecția termică a rezonanței feromagnetice are frumoase perspective datorită absorbției puternice și a avantajului manipulării probei.

J. Schmidt și I. Solomon [2] au dovedit că sensibilitatea detecției termice poate fi mai mare decât în cazul detecției electromagnetice convenționale, devenind spectaculară la temperaturi joase, iar semnalul RES poate fi calibrat direct în putere, ceea ce este dificil în metoda uzuală.

Scopul lucrării de față este de a analiza detecția termică în termenii parametrilor circuitului de microunde. Vom stabili relații care permit efectuarea măsurărilor absolute, vom exprima raportul semnal-zgomot, susceptibilitatea dinamică și numărul de spini minim detectabili și vom compara rezultatele cu cele obținute în cazul detecției electromagnetice convenționale. În acest fel se completează analiza dată în [2], obținând rezultate noi și importante din punctul de vedere al exploatării detecției termice a RES.

Teorie. Considerăm o sursă de microunde care cu ajutorul unui ghid excită o cavitate în care proba este așezată în regiunea în care câmpul magnetic de microunde h_1 ia valoarea maximă H_1 . Bolometrul, care în cel mai bun caz este chiar proba, este introdus într-o punte de curent alternativ, echilibrată în absența fenomenului RES, iar prezența acestuia provoacă dezechilibrarea punții ca urmare a încălzirii probei, datorită absorbției

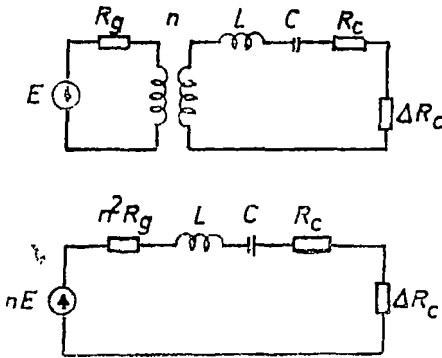


Fig. 1 Schemele echivalente ale cavității cuplată la ghidul de alimentare cu putere de microunde

de putere de la câmpul de microunde. Semnalul cauzat de dezechilibrarea punții este aplicat unui amplificator look-in și apoi înregistrat [2, 5].

Pentru circuitul de microunde folosim schemele echivalente uzuale [7—9] date în fig. 1, în care: E , R_g și n caracterizează sursa echivalentă de excitație a cavității, respectiv cuplajul între ghid și cavități, L , C , R_c — sînt parametri echivalenți ai cavității, iar ΔR_c reprezintă rezistența echivalentă absorbției de putere provocată de RES. Facem următoarele notații:

- $\omega_0 = (LC)^{-1/2}$ — pulsația de rezonanță a cavității egală cu pulsația RES,
- μ_0 — permeabilitatea spațiului liber,
- $Q_0 = \frac{L\omega_0}{R_c}$ — factorul de calitate în gol a cavității (în Q_0 sînt incluse și pierderile probei respectiv bolometrului în absența RES),
- V și ΔV — volumul cavității, respectiv al probei,
- $V_{ef} = \frac{1}{H_1^2} \int_V h_1^2 dV$ — volumul efectiv al cavității,
- $\eta = \Delta V / V_{ef}$ — factorul de umplere,
- $P_c = R_c \left(\frac{nE}{R_c + n^2 R_g} \right)^2$ — puterea debitată în cavități,
- $P_m = \frac{E^2}{4R_g}$ — puterea maximă pe care o poate debita sursa de microunde în cavități,
- $H_0 = \frac{\omega_0}{\gamma} = \frac{2\pi f_0}{\gamma}$ — câmpul magnetic static la care are loc fenomenul RES.

Pentru a calcula puterea P_a absorbită de probă, facem observația că aceasta este tocmai puterea absorbită de rezistența ΔR_c cauzată de fenomenul RES. Se poate scrie [9] $\Delta R_c = Q_0 \eta \chi'' R_c$, χ'' fiind componenta imaginară a susceptibilității magnetice dinamice. Dacă ținem seama că $[\Delta R_c / (R_c + n^2 R_g)] \ll 1$ atunci avem:

$$P_a = \Delta R_c \left(\frac{nE}{n^2 R_g + R_c + \Delta R_c} \right)^2 \simeq \left(\frac{\Delta R_c}{R_c} \right) P_c$$

adică

$$P_a = P_c Q_0 \eta \chi'' \quad (1)$$

Expresia lui χ'' la rezonanță este [9]

$$\chi'' = \frac{\frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2}{1 + \frac{1}{4} \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (2)$$

unde χ_0 — susceptibilitatea magnetică statică, γ — raportul giromagnetic, iar T_1 și T_2 reprezintă timpul de relaxare longitudinal respectiv transversal. Pe de altă parte, puterea absorbită de probă mai poate fi scrisă sub forma [10]:

$$P_a = \frac{1}{2} \mu_0 \omega_0 \chi'' H_1^2 \Delta V$$

care în combinație cu relația (1) ne dă:

$$H_1^2 = \left(\frac{2Q_0}{\mu_0 \omega_0 V_{ef}} \right) P_c \quad (3)$$

Atunci din relațiile (1), (2) și (3) rezultă.

$$P_a = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \eta Q_0 \frac{P_c}{[1 + (P_c/P_{cs})]} \quad (4)$$

unde $P_{cs} = 2\mu_0 \omega_0 V_{ef} / \gamma^2 T_1 T_2 Q_0$. Întrucît puterea absorbită la saturație de către probă este $P_{as} = \mu_0 \chi_0 H_0^2 \Delta V / T_1$, se observă că P_{cs} corespunde acelei puteri de microunde din cavitate pentru care puterea absorbită de probă este $0,5 P_{as}$. Relația (4) exprimă puterea absorbită de probă în funcție de parametrii probei și ai circuitului de microunde. Ea este utilă la efectuarea măsurătorilor absolute și la evaluarea sensibilității detecției termice.

J. Schmidt și I. Solomon [2] au arătat că puterea P_f a zgomotului echivalent are expresia:

$$P_f = P_t E^{1/2}; \quad P_t = (4k T_b P_0 \Delta f)^{1/2} \quad (5)$$

unde P_t — puterea zgomotului de fluctuații termice, k — constanta lui Boltzmann, $P_0 = G T_b$ — un parametru avînd dimensiunile unei puteri și care caracterizează sensibilitatea bolometrului, G și T_b — conductibilitatea termică, respectiv temperatura absolută de lucru a bolometrului, Δf — lărgimea benzii de trecere a sistemului de amplificare și înregistrare, iar E — factorul de zgomot al bolometrului determinat de condițiile de lucru și de zgomotul Johnson. Ținînd seama că puterea absorbită P_a este maximă în raport cu cuplajul cavității la ghid în cazul adaptării, în baza

relațiilor (1), (4) și (5) se poate scrie raportul semnal zgomot al detecției termice a RES sub formele:

$$\left(\frac{S}{Z}\right)_{DT} = \frac{P_a}{P_f} = \frac{P_m Q_0 \eta \chi''}{P_i E^{1/2}} \quad (6)$$

$$\left(\frac{S}{Z}\right)_{DT} = \frac{\chi_0 \omega_0 T_2 \eta Q_0}{4(k T_b P_0 E \Delta f)^{1/2}} \cdot \frac{P_m}{[1 + (P_m/P_{cs})]} \quad (7)$$

Din relația (6) rezultă că χ'' minim detectabil are expresia:

$$\chi''_{\min DT} = \frac{(4k T_b P_0 E \Delta f)^{1/2}}{P_m \eta Q_0} \quad (8)$$

Întrucît în cazul paramagnetismului spinorial avem

$$\chi_0 = \frac{Ng^2 \beta^2 S(S+1)}{3k T_b \Delta V}$$

(N — numărul de spini neîmperecheați conținuți în probă, g — factorul spectroscopic, β — magnetonul Bohr, S — numărul cuantic de spin) din relația (7) rezultă că numărul minim de spini neîmperecheați ce pot fi detectați cu ajutorul detecției termice este dat de relația:

$$N_{\min DT} = \frac{12k^{3/2} T_b^2 V e_f (GE \Delta f)^{1/2}}{\omega_0 T_2 Q_0 P_m g^2 \beta^2 S(S+1)} \left(1 + \frac{P_m}{P_{cs}}\right) \quad (9)$$

Vom discuta și compara rezultatele obținute mai sus pentru detecția termică cu cele din cazul detecției electromagnetice convenționale a RES, analizată detaliat în lucrările [7—9]. Conform lucrării [9], în cazul detecției electromagnetice convenționale a RES, pentru sistemul cavitate de reflexie plus detector liniar, raportul semnal-zgomot este dat de relația

$$\left(\frac{S}{Z}\right)_{DE} = \frac{P_m^{1/2} Q_0 \eta \chi''}{(4k T_b F \Delta f)^{1/2}} \quad (10)$$

unde F este un factor de zgomot ce caracterizează zgomotul detectorului și al canalului de amplificare. Această formulă a fost dedusă pentru situația optimă ce corespunde adaptării cavității la ghid, dar, după cum se știe [7, 9] pentru a nu avea distorsiuni ale semnalului se recomandă să se lucreze la un coeficient de undă staționară în jurul valorii doi. Exprimînd pe χ'' ca și în cazul detecției termice [vezi relațiile (2) și (3)] relația (10) devine:

$$\left(\frac{S}{Z}\right)_{DE} = \frac{\chi_0 \omega_0 T_2 \eta Q_0}{4(k T_b F \Delta f)^{1/2}} \cdot \frac{P_m^{1/2}}{[1 + (P_m/P_{cs})]} \quad (11)$$

Din (7) și (11) găsim :

$$\frac{(S/Z)_{DT}}{(S/Z)_{DE}} = \left(\frac{P_m}{P_0}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{F}{E}\right)^{1/2} \quad (12)$$

Raportul (12) arată în ce condiții detecția termică este mai sensibilă decât detecția electromagnetică convențională.

Din relațiile (7) și (11) se poate observa că în raport cu puterea P_m , sensibilitatea detecției termice crește, tinzând spre o valoare limită cînd P_m tinde spre infinit, în timp ce în cazul detecției electromagnetice convenționale avem un optim corespunzător la $P_m = P_{cs}$. În această situație ($P_m = P_{cs}$), lărgimea liniei RES pentru ambele detecții crește cu factorul $\sqrt{2}$ față de cazul puterilor P_m foarte mici. Întrucît conform relației (7) la $P_m > P_{cs}$ sensibilitatea detecției termice crește puțin, în schimb lărgimea liniei crește considerabil, este normal să convenim că situația optimă are loc în cazul $P_m = P_{cs}$. În acest caz, relațiile (7) și (9) devin :

$$\left(\frac{S}{Z}\right)_{DT_{\text{optim}}} = \frac{\mu_0 \chi_0 H_0^2 \Delta V}{4 T_1 (k T_b P_0 E \Delta f)^{1/2}} \quad (13)$$

$$N_{\text{min}DT_{\text{optim}}} = \frac{12 T_1 (k T_b P_0 E \Delta f)^{1/2}}{\mu_0 h^2 f_0^2 S (S + 1)} \quad (14)$$

h fiind constanta lui Planck.

Concluzii. 1° Privind relațiile (1) și (4) ajungem la concluzia că măsurînd factorul de calitate Q_0 , puterea din cavitate P_c și puterea absorbită de probă P_a putem determina susceptibilitatea dinamică χ'' , deci și susceptibilitatea statică χ_0 , numărul de spini neîmperechițați N , precum și timpul de relaxare T_1 . Eroarea de măsură va fi micșorată considerabil dacă se reprezintă grafic dreapta determinată de relația (4) în planul $(1/P_c)$, $(1/P_a)$. Această dreaptă are panta $(2/\chi_0 \omega_0 T_2 \eta Q_0)$ din care rezultă χ_0 și intersecțează axa ordonatelor la ordonata $(1/P_{as})$ din care rezultă T_1 (T_2 se determină din lărgimea liniei RES, ω_0 — se măsoară cu undametrul, iar volumul efectiv necesar în evaluarea lui η se calculează din datele cavității). Pentru a măsura puterea absorbită de probă se aplică bolometrului o putere de curent continuu atît de mare încît să provoace aceeași dezechilibrare a punții ca și fenomenul RES. În aceste condiții, puterea absorbită de probă datorită fenomenului RES și puterea de curent continuu determinată mai sus sînt egale între ele. Este evident că în baza relației (1) se pot face și măsurători relative.

2° Relațiile (8) și (9) arată că sensibilitatea detecției termice a RES este cu atît mai mare cu cît puterea debitată în cavitate este mai mare. Prin urmare, în raport cu cuplajul cavității la ghid, sensibilitatea este maximă în cazul adaptării $R_c = n^2 R_g$, adică $P_c = P_m$. Aceasta dovedește că detecția termică permite utilizarea optimă a sursei de microunde, fără să existe pericolul distorsionării semnalului, ca în cazul detecției electromagnetice convenționale.

3° Din relația (12) se vede că sensibilitatea detecției termice este cu atât mai mare față de detecția electromagnetică convențională cu cât raportul $M = (P_m F / P_0 E)^{1/2}$ este mai mare. În cazul spectrometrelor superheterodină $F \simeq 25$ [7], iar E este de ordinul a câteva unități [2]. Prin urmare detecția termică este avantajoasă atunci cînd puterea de microunde este mai mare decît puterea P_0 care caracterizează sensibilitatea bolometrului. În situația optimă $P_m = P_{cs}$, ținînd seama că P_0 este proporțional cu volumul bolometrului [2], considerînd factorul de umplere η constant și $Q_0 \alpha \omega_0^{-1/2}$ [7, 9], găsim că avantajul detecției termice față de detecția electromagnetică convențională crește în raport cu frecvența după legea $M \alpha \omega_0^{3/4}$.

4° În sfîrșit, din relațiile (13) și (14) rezultă o altă caracteristică importantă a detecției termice în contrast cu detecția electromagnetică convențională și anume că în cazul optim $P_m = P_{cs}$ sensibilitatea nu depinde de factorul de calitate al cavității.

(Intrat în redacție la 20 septembrie 1972)

BIBLIOGRAFIE

- 1 Guéron, M, Solomon, I, Phys Rev Let, **15**, 667 (1965)
- 2 Schmidt, J, Solomon, I, J Appl Phys, **37**, 3719 (1966)
- 3 Sujak, B, Bojko, I, Nosel, W, Acta Phys Polon, **31**, 777 (1967)
- 4 Bojko, I, Nowy, W, Wiechula, J, Sujak, B, Acta Phys Polon, **32**, 187 (1967), **32**, 533 (1967)
- 5 Tătaru, E_m, Tătaru, E_g, Tătaru, M, Acta Phys Polon, **36**, 901 (1969)
- 6 Tătaru, E_m, Ința, I, Czech J Phys, B **19**, 1603 (1969)
- 7 Feher, G, Bell Syst Tech' J, **36**, 449 (1957)
- 8 Ursu, I, *Rezonanță electronică de spin*, Ed Acad R S R, București, 1965
- 9 Poole, C P, *Electron Spin Resonance*, Interscience Publishers, New York, 1967
- 10 Siegman, A E, *Microwave Solid-State Masers*, Mc Graw-Hill B C, New York, 1964

О ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕТЕКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

(Резюме)

В статье проанализирована термическая детекция в смысле параметров микроволновой цепи. Установлены соотношения, позволяющие проведение абсолютных измерений динамической и статической восприимчивости, числа неспаренных спинов и продольного времени релаксации. Выражается чувствительность и сравнивается с чувствительностью, полученной в случае условной электромагнитной детекции. Показано следующее: термическая детекция позволяет оптимальное использование источника микроволн, преимущество термической детекции над условной электромагнитной детекцией возрастает с частотой как и $\omega_0^{3/4}$, и в оптимальном случае чувствительность термической детекции не зависит от качественного фактора резонатора.

SUR LA DÉTECTION THERMIQUE DE LA RÉSONANCE ÉLECTRONIQUE DE SPIN

(R é s u m é)

Dans le présent travail on analyse la détection thermique dans les termes de paramètres du circuit de micro-ondes. On établit des relations qui permettent d'effectuer des mesures absolues concernant la susceptibilité dynamique et statique, le nombre de spins non appariés et le temps de relaxation longitudinal. On exprime la sensibilité et on la compare à celle obtenue dans le cas de la détection électromagnétique conventionnelle, en montrant que la détection thermique permet l'utilisation optimale de la source de micro-ondes, que l'avantage de la détection thermique sur la détection électromagnétique conventionnelle croît avec la fréquence comme $\omega^{3/4}$, et que, dans le meilleur cas, la sensibilité de la détection thermique ne dépend pas du facteur de qualité de la cavité.

PECULIARITIES OF THE UNSTABLE PARTICLE DESCRIPTION

E. PAPP

1. Introduction. Within the framework of the usual theoretical formulations an unstable state is described by means of a S -matrix pole $\omega_r - i \frac{\Gamma}{2}$, placed on the second Riemann sheet of the complex energy plane [1–3]. The resonance energy and the resonance width are expressed by ω_r and Γ respectively. Generally there is not a one to one correspondence between the S -matrix poles possessing the above mentioned form, and the unstable states [4]. However, there exists the possibility to define the unstable states by using certain restrictions that are not directly connected with the analytic properties of the S -matrix [5, 6]. Thus an unstable state may be defined by means of a strong variation of the phase shift in the very neighborhood of a certain energy ω_r , when $\delta_l^{(r)}(p_r) \cong \frac{\pi}{2}$, where $\delta_l^{(r)}(p)$ expresses the phase-shift and p_r the resonance momentum [5].

Taking into consideration a two-pole approximation of the S -matrix (in the momentum plane) we shall evaluate the unstable particle life-time as the interaction time of the decay products. The unstable state form factor is then analysed both when the momentum spectrum is extended only on the positive semi-axis and when it is extended on the whole real axis. In this way, besides new results, the relevant peculiarities of [5, 6] will be reobtained.

2. The unstable particle life-time. The unstable particle is assumed to undergo a preparation (to decay) up to a certain instant $t = 0$. During the decay the unstable particle loses its initial individuality and may be found — after a certain time-interval, called the unstable particle life-time — as decay products. The decay products are particles that differ physically from the initial unstable particle.

We can assume that, with respect to the unstable states, the life-time evaluation is univoquely defined as "observable" time evaluation. Therefore, assuming the validity of the S -matrix formalism to describe the decay

products, we can identify the unstable particle life-time with the interaction time of the scattered particle [7] Indeed, the decay products are scattered particles, too, because all the decay products undergo the decay interaction. One may also mention that the above considerations are valid at least for the unstable systems that may be interpreted as simple scattering systems [8].

A decay-product particle may be therefore described by the scattered state

$$g_i^{(r)}(p) = g_i(p) \sin \delta_i^{(r)}(p) \exp i\delta_i^{(r)}(p), \quad p > 0, \quad (1)$$

where $g_i(p)$ is a smooth function expressing the influence of the unstable particle preparation process and where the phase-shift $\delta_i^{(r)}(p)$ obeys the restrictions defined in [5]. The spectral width of the function $g_i(p)$ is supposed to be sufficiently large in order to overlap the narrow domain in which the phase-shift $\delta_i^{(r)}(p)$ takes appreciable values. In these conditions the function $g_i(p)$ may be approximated by the constant factor $g_i(p_r)$. With a suitable normalization the state (1) may be then written as

$$\tilde{g}_i^{(r)}(p) = \sin \delta_i^{(r)}(p) \exp i\delta_i^{(r)}(p), \quad p > 0. \quad (2)$$

Consequently, neglecting the role of the phase $\arg g_i(p)$ we may define the decay — interaction time by the relation

$$\Delta\tilde{\tau}_i^{(r)} = \frac{\int_0^\infty dp \sin^2 \delta_i^{(r)}(p) \frac{d}{d\omega} \delta_i^{(r)}(p)}{\int_0^\infty dp \sin^2 \delta_i^{(r)}(p)} \quad (3)$$

Respecting the two-pole approximation, given by

$$S_i(p) = \frac{(p + p_r - ib)(p - p_r - ib)}{(p + p_r + ib)(p - p_r + ib)}, \quad (4)$$

where $p_r \gg b$, and

$$\omega_r = \frac{p_r^2 - b^2}{2m}, \quad \Gamma = \frac{2p_r b}{m}, \quad (5)$$

one obtains

$$\sin \delta_i^{(r)}(p) = 2bp [(\phi + p_r)^2 + b^2]^{-\frac{1}{2}} [(\phi - p_r)^2 + b^2]^{-\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

so that

$$\Delta\tilde{\tau}_i^{(r)} \simeq \frac{1}{\Gamma}, \quad (7)$$

where the second order contributions in $\frac{b}{\dot{p}_r}$ have been neglected and where, in order to evaluate the denominator of the right part of the expression (3), account has been made of the relation

$$\int_0^{\infty} \frac{d\dot{p}}{[(\dot{p} \pm \dot{p}_r)^2 + b^2]} = \frac{\pi}{2b} \mp \text{arc tg } \frac{\dot{p}_r}{b}, \quad (8)$$

and of its derivatives with respect to the parameter b .

As one expected the evaluation (7) is identical with that of the mean life-time calculated with the exponential decay law. One can thus mention that the approximation of the $g_i(\dot{p})$ -function with the constant factor $g_i(\dot{p})$ for $\dot{p} > 0$ (and consequently with the factor $g_i(-\dot{p}_r)$ for $\dot{p} < 0$) has to be considered as an essential step in order to obtain the correct life-time $\frac{1}{\Gamma}$. One may also remark that the above obtained interaction time is well defined as an observable evaluation, because the state (2) satisfies the hermiticity condition of the time-operator, i.e. it vanishes at least as $\dot{p}^{\frac{1}{2} + \epsilon}$ at $\dot{p} \rightarrow 0$ and at infinity [9].

The result of the evaluation (7) does not change when the state (2) and also the state (1) are extended to negative values of the momentum. Indeed if one considers, as usually, that the phase-shift $\delta_i^{(r)}(\dot{p})$ is an odd function with respect to the momentum \dot{p} , the expression (3) may be written as

$$\Delta \tilde{\tau}_i^{(r)} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} d\dot{p} \sin^2 \delta_i^{(r)}(\dot{p}) \text{sgn } \dot{p} \frac{d}{d\omega} \delta_i^{(r)}(\dot{p})}{\int_{-\infty}^{+\infty} d\dot{p} \sin^2 \delta_i^{(r)}(\dot{p})}. \quad (9)$$

Consequently, taking into consideration negative momenta values, a time-operator sign change is implied, so that, in the new conditions, it becomes

$$T' = -i \text{sgn } \dot{p} \frac{d}{d\omega}, \quad \dot{p} \in (-\infty, +\infty). \quad (10)$$

Indeed, changing the sign of the momentum, the direction of the movement changes, too. To maintain a well defined significance of the relation $r = \frac{\dot{p}}{m} t$ where $r > 0$ — which by virtue of the correspondence principle is the defining relation of the time operator — it is necessary that $t < 0$. In this situation the form of the relation (10) is explained.

Taking into account that

$$\frac{d}{dp} \operatorname{sgn} p = 2\delta_D(p), \quad (11)$$

where $\delta_D(p)$ is the Dirac function, the expression (9) becomes

$$\Delta\tau_i^{(r)} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} dp \sin^2 \delta_i^{(r)}(p) \frac{d}{d\omega} [\operatorname{sgn} p \delta_i^{(r)}(p)]}{\int_{-\infty}^{+\infty} dp \sin^2 \delta_i^{(r)}(p)}, \quad (12)$$

as soon as

$$p^{-1} \sin^2 \delta_i^{(r)}(p) \delta_i^{(r)}(p), \quad (13)$$

vanishes at the origin. This latter condition, which permits to define the effective phase-shift

$$\delta_i^{(e)}(p) = \operatorname{sgn} p \delta_i^{(r)}(p), \quad p \in (-\infty, +\infty), \quad (14)$$

and which is very closed to the hermiticity condition of the time operator (it is more general than that one) expresses in fact the adequacy of the S-matrix to perform a space-time description.

3. The unstable particle description. If one maintains as time operator the standard time operator $-i \frac{d}{d\omega}$ and one takes into account that the life-time evaluation is univoquely defined as an "observable" time — evaluation with respect to the unstable particles, we may assume that the unstable state is described, in the considered approximation by the function

$$g_i^{(s)}(p) = g_i(p, \operatorname{sgn} p) \sin \delta_i^{(e)}(p) \exp i \delta_i^{(e)}(p), \quad (15)$$

where the momentum is now extended on the whole real axis and where the function $g_i(p_r)$ possesses a well defined parity

$$g_i(-p_r) = -\theta_i g_i(p_r), \quad \theta_i = \pm 1. \quad (16)$$

In these conditions we may conclude :

- a) The "observable" evaluation of the time with respect to the state $g_i^{(s)}(p)$ is well defined and identical with the life-time of the unstable particle.
- b) The average value of the momentum p with respect to the state $g_i^{(s)}(p)$ is zero, so that the state $g_i^{(s)}(p)$ describes — in a certain sense — a system in a rest state. Because, in the center of mass system, the reduced particle may be interpreted as the representative particle of the scattering

system, we may conclude that the state $g_i^{(s)}(p)$ is able to describe the unstable system whose spatial evolution is zero during the decay interaction.

c) The spatial localization of the system described in these conditions is a very good one, because the momentum uncertainty defined by

$$\Delta_i^2 p = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} dp p^2 |g_i^{(s)}(p)|^2}{\int_{-\infty}^{+\infty} dp |g_i^{(s)}(p)|^2}, \quad (17)$$

takes large values. The mean value of the momentum with respect to the state $g_i^{(s)}(p)$ has been approximated by the resonance momentum p_r . Accordingly to [6] the condition of a good spatial localizability is a defining condition to describe an unstable system, too.

d) In contrast to the time quanta, the space quanta [9] associated to the state $g_i^{(s)}(p)$ are equal to zero. This fact signifies — in a certain sense — that the evolution of the unstable particle is stated "outside" space. Indeed the exponential decay law describes exclusively a time evolution and expresses also a defining characteristic of an unstable system [6].

Therefore the state $g_i^{(s)}(p)$ is able to describe defining properties of an unstable system. Performing the average values of the quantummechanical standard operators with respect to the states $g_i^{(s)}(p)$ and $g_i^{(r)}(p)$ one obtains the evaluation of the observables corresponding to the unstable system and to the decay-product particle, respectively. Excepting the life-time and the energy, the observables calculated in this manner generally take different values.

This signifies that the quantummechanical individuality of the unstable system remains distinct from that of the decay-product particle. Respecting the unstable state, the average value of the kinetic energy $\frac{p^2}{2m}$ loses its usual significance. In these conditions there exists — at least in principle — the possibility to assign the appearance of new particles in the very high energy scattering processes to an equivalent transfer of involved resonances (unstable states) kinetic energy.

The extension of the momentum on the whole real axis cannot be performed without affecting the usual concordance between the coordinate and momentum representation. According to the usual formulation the coordinate representation of the $g_i^{(s)}(p)$ state may be defined, up to a constant factor, as

$$\psi_i^{(s)}(r, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp g_i^{(s)}(p) \psi_i^{(+)}(r, p) \exp(-i\omega t), \quad (18)$$

where the eigenfunction of the total energy has the following asymptotics

$$\psi_l^{(+)}(r, p) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} i^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin\left(p r - \frac{\pi}{2} l + \delta_l^{(r)}(p)\right) \exp i \delta_l^{(r)}(p). \quad (19)$$

This eigenfunction may be also written as [10]

$$\psi_l^{(+)}(r, p) = (-1)^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} f^{-1}\left(l + \frac{1}{2}, -p\right) \varphi_{\text{reg}}\left(l + \frac{1}{2}, r, p\right), \quad (20)$$

where $f\left(l + \frac{1}{2}, p\right)$ expresses the Jost function and $\varphi_{\text{reg}}\left(l + \frac{1}{2}, r, p\right)$ the eigenfunction of the total energy regular at the origin and entire function respecting p^2 .

Because $f\left(l + \frac{1}{2}, -p\right) = f^*\left(l + \frac{1}{2}, p\right)$ one obtains

$$\psi_l^{(+)}(r, -p) = (-1)^{l+1} \psi_l^{(+)}(r, p) \exp[-2i \delta_l^{(r)}(p)], \quad (21)$$

so that the orthogonality of the eigenfunctions may be stated respecting also the negative momentum values.

Therefore

$$\begin{aligned} (\psi_l^{(s)}(r, t), \psi_l^{(s)}(r, t)) &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dp |g_l^{(s)}(p)|^2 + \\ &+ (-1)^{l+1} \text{Re} \int_0^{\infty} dp g_l^{(s)*}(p) g_l^{(s)}(-p) \exp[-2i \delta_l^{(r)}(p)] \end{aligned} \quad (22)$$

In these conditions, taking into account the restrictions formulated in [5] one obtains

$$(\psi_l^{(s)}(r, t), \psi_l^{(s)}(r, t)) \cong \frac{1}{2} [1 + \theta_l (-1)^{l+1}] \int_{-\infty}^{+\infty} dp |g_l^{(s)}(p)|^2, \quad (23)$$

where the factor $\exp[-2i \delta_l^{(r)}(p)]$ has been approximated by -1 . Consequently, the state (18) takes nonzero values only for those angular momentum values for which

$$(-1)^{l+1} = \theta_l \quad (24)$$

Therefore if the $g_l(p)$ function is an even / odd one the unstable state description is exclusively restricted to the even (including $l = 0$)/odd values of the angular momentum.

Assuming that the orthonormalized system of functions $\{\psi_l^{(+)}(r, p)\}$ is a complete one, the $g_l(p)$ function may be expanded as

$$g_l(p) = \int_0^{\infty} dr \psi_l^{(+)}(r, p) G_l(r). \quad (25)$$

In these conditions the relation (16) is satisfied if

$$\psi_l^{(+)}(r, p_r) = (-1)^l \theta_l \psi_l^{(+)}(r, p_r) \exp[-2i\delta_l^{(r)}(p)], \quad (26)$$

so that

$$\delta_l^{(r)}(p_r) = \pm \frac{\pi}{2}, \quad (27)$$

only for those angular momentum values satisfying the relation (24). Therefore the quantummechanical description of an unstable state may be performed only when the relation (24) is fulfilled. It may be assumed that this interdiction is able to limit the angular momentum values for which the unstable system possesses the meaning of a well localized quantummechanical object.

4. Conclusions. Within the proposed framework, the good spatial localization condition defined by [6] and the restrictions formulated by [5] become reciprocally connected as soon as the momentum spectrum is extended on the whole real axis. In this case the unstable state has the meaning of a compound resonance which appears only for certain l -values: denoting with $-\theta_l$ the parity of the incoming form factor, the unstable state may be defined only for those l -values which satisfy the condition $(-1)^{l+1} = \theta_l$.

It is a pleasure for me to thank Prof M Drăganu and Prof Z Gabos for stimulating discussions.

(Received September 19, 1972)

REFERENCES

- 1 Goldberger, M. L. and Watson, K. M., Phys Rev, **136 B**, 1472, (1964).
- 2 Bell J S and Goebel, C J, Phys Rev, **138 B**, 1198, (1965).
- 3 Agodi, A, Baldo, M and Recami, E, Preprint, CPT - 91, 1971.
- 4 Fonda, L, Fort Physik, **20**, 135, (1972)
- 5 Kilian, H and Petzold, J, Ann Physik, **24**, 335, **24**, 356, (1970).
- 6 Fonda, L and Ghirardi, G C, Nuovo Cimento, **67 A**, 257, (1970).
- 7 Papp, E, Nuovo Cimento, **5 B**, 119, (1971)
- 8 Jauch, J M, Helv Phys Acta, **31**, 127, (1958)
- 9 Papp, E, Intern Journ Theor Phys, **8**, Nr. 5, (1973)
- 10 Alfaro, V. de and Regge, T, Potential Scattering, North Holland, (1965).

PARTICULARITĂȚI ALE DESCRIERII PARTICULEI INSTABILE

(R e z u m a t)

Extinzând spectrul impulsului pe întreaga axă reală, se analizează posibilitatea efectuării unei descrieri adecvate a unei particule instabile. Starea instabilă definită în acest sens ia valori nenule numai la valori pare sau respectiv impare ale momentului cinetic

ОСОБЕННОСТИ ОПИСАНИЯ НЕУСТОЙЧИВОЙ ЧАСТИЦЫ

(Р е з ю м е)

Распространяя спектр импульса на всю действительную ось, автор анализирует возможность осуществления адекватного описания неустойчивой частицы. Определенное в этом смысле неустойчивое состояние принимает ненулевые значения лишь при четных или, соответственно, нечетных значениях кинетического момента.

CONSIDERAȚII ASUPRA DEZVOLTĂRII COEFICIENTULUI
DE CONDUCTIVITATE TERMICĂ DUPĂ PARAMETRUL α
AL TEORIEI PERTURBAȚIEI

SPERANȚA COLDEA

Pe baza unei noi forme a teoriei perturbației pentru coeficienții de transport, recent introdusă în studiul acestor coeficienți de către Watts [1] și dezvoltată în continuare de autor [2]—[3], în prezenta lucrare se efectuează calculul conductivității termice. Scopul este de a se obține o dezvoltare a acestui coeficient de transport în funcție de proprietățile moleculare ale sistemului considerat (un fluid moderat dens, cu N molecule închise în volumul V)

Metoda perturbației se aplică referitor la formula de autocorelare care definește conductivitatea termică [4]—[7]:

$$\lambda = \frac{1}{3kVT^2} \int_0^{\infty} dt \langle J_x(0) J_x(t) \rangle \quad (1)$$

unde $J_x(0)$ este componenta x a fluxului total de energie $J_\lambda(0)$, la momentul inițial $t = 0$ [4—5]:

$$J_\lambda(0) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i(0) \vec{p}_i(0)}{2m^2} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum \left[\varphi(r_{ij}(0)) \vec{p}_i(0)/m - \frac{\vec{p}_i(0)}{m} \frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial r_j} \cdot r_{ij}(0) \right] \quad (2)$$

\vec{r}_i, \vec{r}_j , respectiv \vec{p}_i, \vec{p}_j , sînt coordonatele de poziție și impulsurile moleculelor „ i ” și „ j ” din sistemul considerat; $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ este distanța relativă dintre particulele „ i ” și „ j ”, iar $\varphi(r_{ij})$ este potențialul intermolecular. Sînt considerate molecule de mase egale m

Fluxul termic la momentul de timp t , $J_x(t)$, poate fi scris cu ajutorul operatorului de deplasare în timp [1]—[2]:

$$J_x(t) = \exp(tH_0) J_x(0) \quad (3)$$

unde H_0 este operatorul hamiltonian al sistemului considerat [1]—[2].

Pentru a dezvolta operatorul $\exp(tH_0)$ în funcție de parametrul α al teoriei perturbațiilor, se utilizează formula lui Feynman [8]:

$$\exp(tH_0) = \exp(tH_0^R) + \alpha \int_0^t dt' \exp(t'H_0^R)H_0^P \exp[-(t' - t)H_0] + O(\alpha^2) \quad (4)$$

unde H_0^R reprezintă partea neperturbată a hamiltonianului, corespunzătoare sistemului de referință R , iar H_0^P este hamiltonianul de perturbație $H_0 = H_0^R + \alpha H_0^P$. Introducând în relația de autocorelare (1) pentru λ , expresiile (3)–(4), se obține:

$$\begin{aligned} \lambda = & \frac{1}{3V k T^2} \int_0^\infty dt \langle J_x(0) \exp(tH_0^R) J_x(0) \rangle + \\ & + \frac{\alpha}{3V k T^2} \int_0^\infty dt \langle J_x(0) \int_0^t dt' \exp(t'H_0^R) H_0^P \exp(-(t' - t)H_0^R) J_x(0) \rangle \end{aligned} \quad (5)$$

Efectuînd, pe baza teoriei perturbației, exact aceleași calcule ca și în cazul coeficienților de vîscozitate [2], se obține următoarea dezvoltare pentru conductivitatea termică λ :

$$\lambda = \frac{1}{3V k T^2} \int_0^\infty dt [\lambda_{00}(t) + \lambda_{01}(t) + \lambda_{10}(t)] \quad (6)$$

unde:

$$\lambda_{00}(t) = \langle J_x(0) \exp(tH_0^R) J_x(0) \rangle_R \quad (7)$$

$$\lambda_{01}(t) = -\alpha \beta \langle J_x(0) \exp(tH_0^R) J_x(0) (U^P - \langle U^P \rangle_R) \rangle_R \quad (8)$$

și

$$\lambda_{10}(t) = \alpha \left\langle J_x(0) \int_0^t dt' \exp(t'H_0^R) H_0^P \exp[-(t' - t)H_0^R] J_x(0) \right\rangle_R \quad (9)$$

Paranteza $\langle \rangle_R$ indică o mediere asupra ansamblului la echilibriu a sistemului de referință. $\beta = 1/kT$, $U = U^R + \alpha U^P$.

Dezvoltarea dată de relația (6) pentru conductivitatea termică este scrisă ca o sumă de trei termeni, în scopul unei analogii formale cu dezvoltarea obținută anterior pentru vîscozitate [2]. Se poate scrie această dezvoltare pentru λ și ca o sumă de mai mulți termeni, deoarece $\lambda_{00}(t)$, $\lambda_{01}(t)$ și $\lambda_{10}(t)$ pot fi dezvoltate în continuare prin introducerea în relațiile lor de definiție (7)–(9) a expresiei $J_x(0)$ a fluxului termic și efectuarea calculelor corespunzătoare

Nu s-au considerat în dezvoltarea (6) termenii de ordin α^2 . Făcându-se următoarele notații pentru termenii dependenți de t , obținuți prin acțiunea operatorului de deplasare în timp asupra unor termeni la momentul $t = 0$:

$$\begin{aligned} p_{ix}^R(t) &= \exp(tH_0^R) p_{ix}(0), \quad p_y^R(t) = \exp(tH_0^R) p_y(0) \\ r_{ij}^R(t) &= \exp(tH_0^R) r_{ij}(0); \quad x_{ij}^R(t) = \exp(tH_0^R) x_{ij}(0); \quad \varphi^R(r_{ij}(t)) = \\ &= \exp(tH_0^R) [\varphi(r_{ij}(0))]; \quad \frac{\partial \varphi^R(r_{ij}(t))}{\partial r_j} = \exp(tH_0^R) \left[\frac{\partial \varphi(r_{ij}(0))}{\partial r_j} \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Se obțin următoarele expresii dezvoltate în funcție de parametrul α și proprietățile moleculare, pentru termenii $\lambda_{00}(t)$, $\lambda_{01}(t)$ și $\lambda_{10}(t)$:

$$\begin{aligned} \lambda_{00}(t) &= \frac{3}{4m^4} \left\langle \sum_{i=1}^N p_{ix}^2(0) p_{ix}^3(0) p_{ix}^R(t) \right\rangle_R + \frac{3}{4m^3} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \varphi(x_{ij}) p_{ix}^3(0) \right. \\ &\quad \left. \cdot p_{ix}^R(t) - p_{ix}^3(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) p_{ix}^R(t) \right\rangle_R + \\ &\quad + \frac{1}{4m^3} \left\langle \sum_{j \neq i}^N [p_{ix}^4(0) \varphi^R(x_{ij}) + p_{ix}^3(0) \varphi(x_{ij}) p_{ix}^R(t)] \right\rangle_R - \\ &\quad - \frac{1}{4m^2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \left[p_{ix}^3(0) p_{ix}^R(t) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) + p_{ix}^4(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij}(t))}{\partial x_j} x_{ij}(0) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + p_{ix}^4(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}^R(t) \right] \right\rangle_R + \\ &\quad + \frac{1}{4m^3} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \left[\varphi(x_{ij}) \varphi^R(x_{ij}) p_{ix}^2(0) - p_{ix}^2(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) \varphi^R(x_{ij}) \right] \right\rangle_R + \\ &\quad + \frac{1}{4m^2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \left[\varphi^2(x_{ij}) p_{ix}(0) p_{ix}^R(t) - \varphi(x_{ij}) \cdot p_{ix}(0) p_{ix}^R(t) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) \right] \right\rangle_R - \\ &\quad - \frac{1}{4m^2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \left[\varphi(x_{ij}) p_{ix}^2(0) \frac{\partial \varphi^R(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) + \varphi(x_{ij}) p_{ix}^2(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}^R(t) \right] \right\rangle_R - \\ &\quad - \frac{1}{4m^2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \left[p_{ix}(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) \varphi(x_{ij}) p_{ix}^R(t) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - p_{ix}(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}^2(0) p_{ix}^R(t) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} \right] \right\rangle_R + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{4m^2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \dot{p}_{ix}^2(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} \frac{\partial \varphi^R(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}^2(0) \right\rangle_R + \\
& + \frac{1}{4m^2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \dot{p}_{ix}^2(0) \left[\frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} \right]^2 x_{ij}(0) x_{ij}^R(t) \right\rangle_R \quad (11)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\lambda_{01}(t) = & - \frac{3\alpha\beta}{4m^4} \left\langle \sum_{i=1}^N \dot{p}_{ix}^2(0) \dot{p}_{ix}^3(0) \dot{p}_{ix}^R(t) \cdot (U^P - \langle U^P \rangle_R) \right\rangle_R - \\
& - \frac{3\alpha\beta}{4m^3} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \left[\varphi(x_{ij}) \dot{p}_{ix}^3(0) \dot{p}_{ix}^R(t) - \dot{p}_{ix}^3(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) \dot{p}_{ix}^R(t) \right] (U^P - \langle U^P \rangle_R) \right\rangle_R - \\
& - \frac{\alpha\beta}{4m^3} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \left[\dot{p}_{ix}^3(0) \dot{p}_{ix}^R(t) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) + \dot{p}_{ix}^4(0) \frac{\partial \varphi^R(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) + \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \dot{p}_{ix}^4(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}^R(t) \right] (U^P - \langle U^P \rangle_R) \right\rangle_R - \\
& - \frac{\alpha\beta}{4m^2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \left[\varphi(x_{ij}) \varphi^R(x_{ij}) \dot{p}_{ix}^2(0) - \dot{p}_{ix}^2(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) \varphi^R(x_{ij}) \right] (U^P - \langle U^P \rangle_R) \right\rangle_R - \\
& - \frac{\alpha\beta}{4m^2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \left[\varphi^2(x_{ij}) \dot{p}_{ix}(0) \dot{p}_{ix}^R(t) - \varphi(x_{ij}) \dot{p}_{ix}(0) \dot{p}_{ix}^R(t) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) \right] (U^P - \langle U^P \rangle_R) \right\rangle_R + \\
& + \frac{\alpha\beta}{4m^2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \left[\varphi(x_{ij}) \dot{p}_{ix}^2(0) \frac{\partial \varphi^R(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) + \varphi(x_{ij}) \dot{p}_{ix}^2(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}^R(t) \right] (U^P - \langle U^P \rangle_R) \right\rangle_R + \\
& + \frac{\alpha\beta}{4m^2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \left[\dot{p}_{ix}(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) \varphi(x_{ij}) \dot{p}_{ix}^R(t) - \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \dot{p}_{ix}(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}^2(0) \dot{p}_{ix}^R(t) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} \right] \times (U^P - \langle U^P \rangle_R) \right\rangle_R - \\
& - \frac{\alpha\beta}{4m^2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \left[\dot{p}_{ix}^2(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial \varphi^R(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}^2(0) \right] (U^P - \langle U^P \rangle_R) \right\rangle_R - \\
& - \frac{\alpha\beta}{4m^2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \dot{p}_{ix}^2(0) \left[\frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} \right]^2 x_{ij}(0) x_{ij}^R(t) (U^P - \langle U^R \rangle_R) \right\rangle_R \quad (12)
\end{aligned}$$

și

$$\begin{aligned}
 \lambda_{10}(t) = & \frac{3\alpha}{4m^3} \left\langle \sum_{i=1}^N p_{ix}^3(0) \int_0^t dt' \exp(t' H_0^R) H_0^P \exp(-t' H_0^R) [p_{ix}^2(0) p_{ix}^R(t)] \right\rangle_R + \\
 & + \frac{\alpha}{4m^3} \left\langle \sum_{j \neq i}^N p_{ix}^3(0) \int_0^t dt' \exp(t' H_0^R) H_0^P \exp(-t' H_0^R) [\varphi^R(x_{ij}) p_{ix}(0) + \right. \\
 & \qquad \qquad \qquad \left. + \varphi(x_{ij}) p_{ix}^R(t)] \right\rangle_R - \\
 & - \frac{\alpha}{4m^3} \left\langle \sum_{j \neq i}^N p_{ix}^3(0) \int_0^t dt' \exp(t' H_0^R) H_0^P \exp(-t' H_0^R) \left[p_{ix}^R(t) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) \right] \right\rangle_R - \\
 & - \frac{\alpha}{4m^3} \left\langle \sum_{j \neq i}^N p_{ix}^3(0) \int_0^t dt' \exp(t' H_0^R) H_0^P \exp(-t' H_0^R) \left[p_{ix}(0) \frac{\partial \varphi^R(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) \right] \right\rangle_R - \\
 & - \frac{\alpha}{4m^3} \left\langle \sum_{j \neq i}^N p_{ix}^3(0) \int_0^t dt' \exp(t' H_0^R) H_0^P \exp(-t' H_0^R) \left[p_{ix}(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}^R(t) \right] \right\rangle_R + \\
 & + \frac{3\alpha}{4m^3} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \varphi(x_{ij}) p_{ix}(0) \int_0^t dt' \exp(t' H_0^R) H_0^P \exp(-t' H_0^R) [p_{ix}^2(0) p_{ix}^R(t)] \right\rangle_R - \\
 & - \frac{3\alpha}{4m^3} \left\langle \sum_{j \neq i}^N p_{ix}(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) \int_0^t dt' \exp(t' H_0^R) H_0^P \exp \right. \\
 & \qquad \qquad \qquad \left. (-t' H_0^R) [p_{ix}^2(0) p_{ix}^R(t)] \right\rangle_R + \\
 & + \frac{\alpha}{4m^3} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \varphi(x_{ij}) p_{ix}(0) \int_0^t dt' A [\varphi^R(x_{ij}) p_{ix}(0) + \varphi(x_{ij}) p_{ix}^R(t)] \right\rangle_R - \\
 & - \frac{\alpha}{4m^3} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \varphi(x_{ij}) p_{ix}(0) \int_0^t dt' A \left[p_{ix}^R(t) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) \right] \right\rangle_R -
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{\alpha}{4m^2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \varphi(x_{ij}) \dot{p}_{ix}(0) \int_0^t dt' A \left[\dot{p}_{ix}(0) \frac{\partial \varphi^R(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) \right] \right\rangle_R - \\
& - \frac{\alpha}{4m^2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \varphi(x_{ij}) \dot{p}_{ix}(0) \int_0^t dt' A \left[\dot{p}_{ix}(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}^R(t) \right] \right\rangle_R - \\
& - \frac{\alpha}{4m^2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \dot{p}_{ix}(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) \int_0^t dt' A [\varphi^R(x_{ij}) \dot{p}_{ix}(0) + \varphi(x_{ij}) \dot{p}_{ix}^R(t)] \right\rangle_R + \\
& + \frac{\alpha}{4m^2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \dot{p}_{ix}(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) \int_0^t dt' A \left[\dot{p}_{ix}^R(t) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) \right] \right\rangle_R + \\
& + \frac{\alpha}{4m^2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \dot{p}_{ix}(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) \int_0^t dt' A \left[\dot{p}_{ix}(0) \frac{\partial \varphi^R(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) \right] \right\rangle_R + \\
& + \frac{\alpha}{4m^2} \left\langle \sum_{j \neq i}^N \dot{p}_{ix}(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}(0) \int_0^t dt' A \left[\dot{p}_{ix}(0) \frac{\partial \varphi(x_{ij})}{\partial x_j} x_{ij}^R(t) \right] \right\rangle_R \quad (13)
\end{aligned}$$

unde s-a notat cu A următorul operator :

$$A = \exp(t' H_0^R) H_0^P \exp(-t' H_0^R)$$

Fiecare din termenii ce apar în aceste dezvoltări reprezintă o medie de tipul $\langle \rangle_R$ a unor expresii ce conțin diferite grupări ale proprietăților moleculare, ca impuls, poziție, distanță relativă, potențial intermolecular etc.

Din punct de vedere formal dezvoltarea după α obținută pentru conducivitatea termică λ , cu termenii dați de relațiile (11)–(13), este similară cu cele obținute anterior pentru difuzie [1] și pentru coeficienții de vâscozitate [2]. În dezvoltarea (6) pentru λ apar însă grupări mai complexe de proprietăți moleculare, datorită faptului că expresia fluxului termic $J_x(0)$ e mai complexă decât în cazul fluxurilor de difuzie sau a tensorului presiunilor, conținând contribuția potențială la fluxul termic în funcție de potențialul intermolecular $\varphi(r_{ij})$. În diferite cazuri particulare rămîne să fie dată forma concretă a potențialului $\varphi(r_{ij})$ și se va putea utiliza metoda dinamicilor moleculare pentru un calcul efectiv al diferiților coeficienți de transport. Este nevoie în acest scop de un calculator electronic de simulare a datelor moleculare și care să poată calcula numeric integralele mul-

tiple ce apar în expresiile obținute pentru difuzie [1], vîscozități [2]—[3] și conductivitate termică. Au fost deja efectuate astfel de calcule cu ajutorul tehnicii dinamicilor moleculare pentru unii coeficienți de transport [9]—[10] și autorul intenționează să efectueze calculul numeric al coeficienților de vîscozitate și al conductivității termice folosind aceeași metodă

(Intrat în redacție la 15 septembrie 1972)

BIBLIOGRAFIE

- 1 Watts, R. O., Molec Phys, **20**, 765, (1971)
- 2 Coldea, S., Studia Univ Babeș—Bolyai, Ser Phys, **1**, 41 (1973)
- 3 Coldea, S., Molec Phys, **24**, 3, 679 (1972)
- 4 Ernst, M H, Dorfman, J D și Cohen, E G D, Physica, **31**, 493 (1965)
- 5 Felderhof, B U. și Oppenheim, I, Physica, **31**, 1441 (1965)
- 6 Green, M S, J. chem Phys, **20**, 1281 (1952), **22**, 398 (1954)
- 7 Kubo, R., J Phys. Soc Japan, **12**, 570 (1957)
- 8 Feynman, R., Phys. Rev., **76**, 749 (1949)
9. Watts, R O., J chem. Phys., **56**, 3731 (1972)
- 10 Alder, B J, Gass, D A. și Wainwright, T E, J chem Phys, **53**, 3813 (1970)

ОТНОСИТЕЛЬНО РАЗВИТИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПО ПАРАМЕТРУ α ТЕОРИИ ПЕРТУРБАЦИИ

(Резюме)

На основе теории пертурбации, примененной к формуле автокорреляции транспортных коэффициентов вычислено одно развитие в параметре α для теплопроводности λ . Это развитие содержит ряд терминов, выраженных в зависимости от молекулярных свойств рассмотренной жидкости. Значение выражения, полученного для λ , заключается в том, что к нему можно применить метод молекулярных динамик для эффективного вычисления теплопроводности.

CONSIDERATIONS ON THE EXPANSION OF THE THERMAL CONDUCTIVITY AS AN α PARAMETER FUNCTION OF THE PERTURBATION THEORY

(Summary)

An α -expansion for the thermal conductivity, with the aid of the perturbation theory applied to the autocorrelation formula of transport coefficients, is obtained here. This α -expansion for λ has some terms which are expressed in terms of the molecular dynamics data. The obtained expression for λ is important because it allows applying the molecular dynamics method to evaluate the thermal conductivity.

STUDIUL VITEZEI DE PROPAGARE A UNDELOR ULTRASONORE ÎN ALCOOLI PRIMARI ȘI ÎN AMESTECURILE LOR (II)

C. ȘTEȚIU

Studiul alcoolilor a fost întregit în ultimul timp prin cercetarea proprietăților acustice ale acestora precum și ale amestecurilor lor.

În acest sens în [1] s-a studiat viteza de propagare a undelor ultrasonore în soluții de acid benzoic în alcoolii etilic, propilic, butilic și amilic; s-au efectuat determinări de viteză în soluții de glicerină în alcoolii metilic, etilic și butilic [2], și de alcool benzilic în alcool butilic și izomerii acestuia [3]. Un număr mare de lucrări este dedicat studiului amestecurilor de alcooli cu apa, exemplu [4—6], și ale alcoolilor cu tetraclorură și sulfură de carbon, exemplu [7—8] etc.

Lucrări referitoare la studiul acustic al amestecurilor de alcooli primari sînt puține. Astfel Marks [9], încercînd să lege viteza de propagare de constituția chimică a alcoolilor, a studiat amestecul alcoolului propilic cu alcoolii izopropilic și octadecilic, iar în [10] s-a studiat amestecul alcool etilic-alcool metilic.

Scopul lucrării de față este de a studia viteza și compresibilitatea adiabatică a amestecurilor alcoolului metilic cu alcoolii propilic, butilic, amilic și octilic, amestecuri nestudiate pînă în prezent, pentru a stabili o legătură între viteză și structura intimă a acestora.

Experimental s-a constatat că, în cazul amestecurilor, viteza se poate evalua arareori ca o funcție lineară de tipul

$$v = c_A v_A + c_B v_B, \quad (1)$$

de cele mai multe ori respectîndu-se legea lui Kudriavțev [11]

$$v^2 = c_A \frac{M_A}{M} v_A^2 + c_B \frac{M_B}{M} v_B^2 \quad (2)$$

unde v_A și v_B sînt vitezele de propagare în componentele pure, c_A și c_B fracțiile molare corespunzătoare celor două componente, M_A și M_B masele moleculare respective, iar M masa moleculară a amestecului. Evident,

$$M = M_A c_A + M_B c_B.$$

Compresibilitatea adiabatică este definită de expresia

$$\beta_{ad} = \frac{1}{v^2 \rho}, \quad (3)$$

ρ fiind densitatea lichidului.

În cazul amestecului a două lichide A și B , dacă acestea sînt alcătuite din molecule asemănătoare ca structură și forțe de coeziune (în sensul că forțele de coeziune se pot considera drept media geometrică a forțelor dintre moleculele componente), rezultă un amestec ideal. Pe baza unui raționament termodinamic, Mihailov [12] stabilește că numai în cazul amestecurilor ideale este valabilă relația de aditivitate

$$\beta = \sum n_i \beta_i,$$

unde β reprezintă compresibilitatea amestecului, iar β_i și n_i compresibilitatea, respectiv fracțiunea volumică a componentelor. În cazul amestecurilor neideale, același autor arată că se verifică relația :

$$\beta = \sum n_i \beta_i + \Delta\beta \quad (4)$$

unde $\Delta\beta$ caracterizează neidealitatea amestecului. În cazul cînd $\Delta\beta = 0$ amestecurile sînt ideale, deci interacțiunea moleculară între moleculele de aceeași natură, este de același ordin de mărime cu interacțiunea între moleculele de naturi diferite. $\Delta\beta > 0$ corespunde cazului în care interacțiunea dintre moleculele de aceeași natură este mai mare decît cea dintre moleculele de natură diferită, iar pentru $\Delta\beta < 0$, interacțiunea dintre moleculele de aceeași natură este mai mică decît interacțiunea dintre molecule diferite

Procedul experimental. Viteza de propagare în amestecurile studiate a fost măsurată interferometric la frecvența de $1 \text{ MHz} \pm 5 \text{ KHz}$ [13]. Eroarea maximă în evaluarea vitezei este de 0,8%. Măsurătorile au fost efectuate în intervalul de temperatură $0-90^\circ\text{C}$. Densitățile amestecurilor au fost determinate picnometric, în intervalul de temperatură $10-80^\circ\text{C}$, date asupra acestor amestecuri nefigurînd în tabelele internaționale. Eroarea maximă în determinarea densității este de 0,03%.

Rezultate experimentale. *A. Dependența de temperatură a vitezei sunetului.* În toate amestecurile studiate caracteristicile de temperatură ale vitezei sînt liniare. Ca exemplu, în fig 1 este reprezentată dependența vitezei de temperatură, pentru amestecul alcool butilic-alcool metilic. Această dependență poate fi reprezentată printr-o ecuație de forma :

$$v = \left(\frac{\Delta v}{\Delta t} \right) t + v_0 \quad (5)$$

unde v_0 reprezintă viteza la 0°C , iar t — temperatura în grade Celsius. Coeficientul de temperatură al vitezei este pentru toate amestecurile stu-

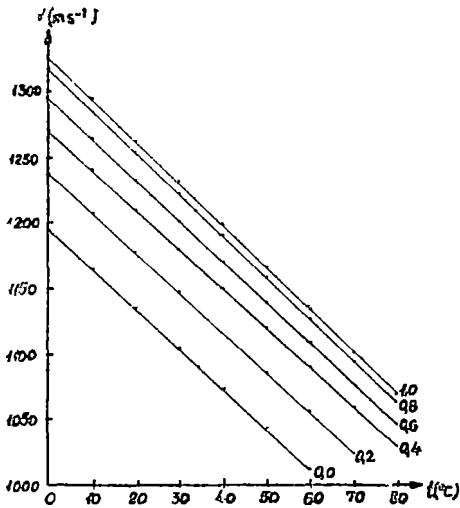


Fig 1 Dependența vitezei de propagare de temperatură, la diferite concentrații ale alcoolului butilic în alcool metilic

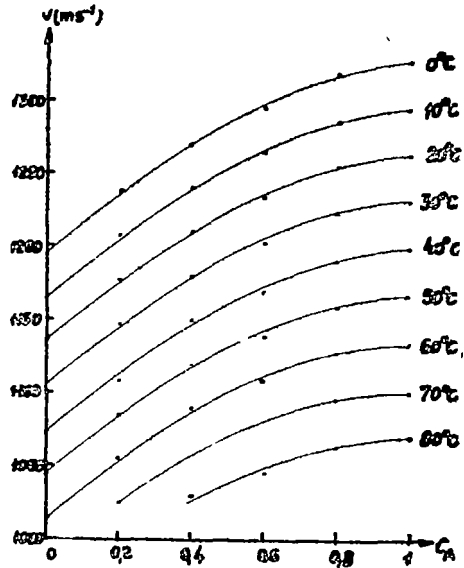


Fig 2 Dependența vitezei de propagare de concentrația c_A a alcoolului butilic în alcool metilic, la diverse temperaturi.

diate în medie — 3,00, abaterea maximă de la această valoare fiind de 4%. Relația (5) se verifică cu o eroare maximă de 1,5%.

B. Dependența vitezei de propagare de concentrație. În fig. 2 sînt reprezentate caracteristicile de concentrație ale vitezei, în amestecul alcool butilic-alcool metilic. Dependența vitezei de concentrație, la celelalte amestecuri studiate, este similară cu cea prezentată în fig. 2.

Forma familiei de curbe din fig. 2 indică o dependență patrică a vitezei de concentrație, de tipul

$$v = a + bc_A + dc_A^2$$

unde v este viteza la concentrația molară c_A . Prin metoda punctelor alese [14] s-au determinat coeficienții a , b , d , pentru izoterma de 30°. Ecuația anterioară devine

$$v = 1104 + 231,2 c_A - 103,1 c_A^2 \quad (6)$$

unde coeficientul $a = 1104$, reprezintă viteza în alcool metilic la 30°C.

Paralelismul curbelor din fig. 2 indică faptul că ecuația (6) este valabilă pentru orice temperatură, coeficientul a reprezentînd viteza v_{m_t} în alcool metilic, la temperatura dată. Prin urmare pentru o temperatură oarecare t , viteza de propagare v în amestecul alcool butilic-alcool metilic,

pentru orice concentrație molară c_A a alcoolului butilic în alcool metilic, este dată de relația

$$v_i = v_{m_i} + 231,2c_A - 103,1c_A^2 \quad (7)$$

Relații similare sînt valabile și pentru celelalte amestecuri studiate. Cu alte cuvinte, cunoscînd caracteristica de temperatură a vitezei de propagare v_{m_i} în alcool metilic, se poate determina viteza v_i în amestecurile lui cu alți alcooli, pentru orice concentrație molară c_A a acestora la orice temperatură t , după relațiile:

$$v_i = v_{m_i} + 132,7c_A - 34,3c_A^2 \quad (8)$$

pentru amestecul alcool propilic-alcool metilic;

$$v_i = v_{m_i} + 308,4c_A - 146,8c_A^2 \quad (9)$$

pentru amestecul alcool amilic-alcool metilic și

$$v_i = v_{m_i} + 474,2c_A - 246,8c_A^2 \quad (10)$$

pentru amestecul alcool octilic-alcool metilic.

Abaterea maximă a relațiilor (7–10) de la datele experimentale, în intervalul de temperatură 0–90°C, este de 0,6%

Spre deosebire de amestecul alcool etilic-alcool metilic, [10], unde se verifică relația de aditivitate a vitezelor (1), la amestecurile studiate relația (1) dă o abatere pînă la 4%, pe cînd relația (2) se verifică cu o precizie mult mai mare, abaterea de la experiment fiind de maximum 0,6%.

C. Dependența de temperatură și concentrație a compresibilității adiabatică. Din relația (3) s-a calculat compresibilitatea pentru toate amestecurile studiate. În fig. 3 și 4 sînt reprezentate caracteristicile de temperatură, respectiv de concentrație ale compresibilității pentru amestecul alcool butilic-alcool metilic. Pentru celelalte amestecuri, aceste caracteristici au o alură similară

Din fig. 3 se observă că pentru amestecuri compresibilitatea adiabatică nu se poate calcula prin aditivitatea compresibilităților componente. Evaluînd $\Delta\beta$ (4) se constată că este negativ, prin urmare în cazul acestor amestecuri interacțiunea dintre moleculele diferite este mai mare decît interacțiunea dintre moleculele de același tip.

Abaterea de la idealitate ($\Delta\beta$) crește în valoare absolută pe măsură ce componenta c_A a amestecului este un termen mai superior în seria alcoolilor primari. Acest lucru se poate explica prin formarea unor complecși moleculari cu structură mixtă. Se știe de fapt că asociația moleculară a alcoolilor se datorește legăturilor de hidrogen. La termenii superiori ai seriei, legăturile de hidrogen sînt mai slabe, deci numărul moleculelor din

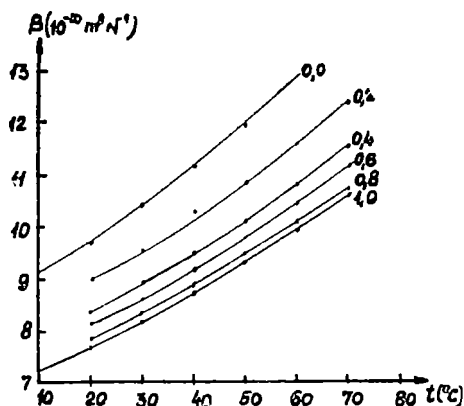


Fig 3 Dependența compresibilității de temperatură, la diferite concentrații ale alcoolului butilic în alcool metilic.

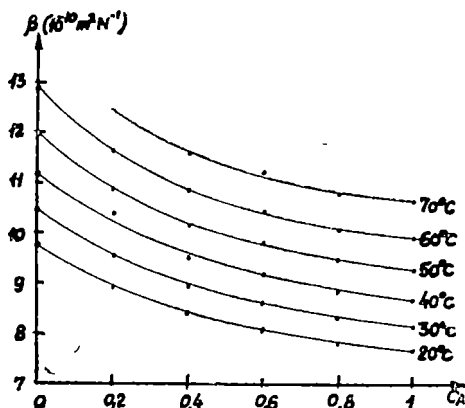


Fig 4 Dependența compresibilității de concentrația c_A a alcoolului butilic în alcool metilic, la diverse temperaturi.

complecșii moleculari este mai mic. În cazul formării unui amestec între alcoolul metilic și un termen superior al seriei, se distrug unele legături de hidrogen din complecșii moleculari proprii, formîndu-se complecși moleculari cu structură mixtă.

(Intrat în redacție la 22 septembrie 1972)

BIBLIOGRAFIE

- 1 Lal K C and Sharma, P N, Z Phys. Chem, **206**, 231 (1957).
- 2 Rao, K S and Rao, B R, Current Sci, **29**, 89 (1960).
- 3 Rao, H.S.R and Rao, B R, J Sci Ind Res (India), **20 B**, 157 (1961).
- 4 Giacomini, A, Acta Pontifica, Acad. Sci., **6**, 87 (1942).
- 5 Ahmetzianov, Petrea, I, Tr. I-1 mevsuzn. nauk Konf po prim. mol. akust k issled. vescestva Taskent, 1964, 125
- 6 Petrea, I C, Studiu și Cerc de Fizică, **16**, **7**, 799 (1964)
- 7 Rehfeld, K, Z Phys. Chem., **205**, 78 (1955)
- 8 Macavei, I., Teză de doctorat, Univ București, 1972.
- 9 Marks, G W, J. Acoust. Soc. Am, **41**, 103 (1967).
- 10 Stețiu, C, Studia Univ. Babeș-Bolyai, ser Physica, **1**, 83 (1971).
- 11 Kudriavțev, B, Akust Journ URSS, **11**, **1**, 39 (1956)
- 12 Mihailov, I G, Osnovî molekularnori akustiki, Moskva, 1964.
- 13 Vădeanu, Șt., Racz, M., Rev. de Fiz Chim A IV, **11**, 411. (1969).
- 14 Worthing, A. G., Gefner, J, Prelucrarea datelor experimentale, Ed. tehnică, București, 1959

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В ПЕРВИЧНЫХ СПИРТАХ И В ИХ СМЕСЯХ (II)

(Резюме)

Изучается скорость распространения ультразвуковых волн частотой 1 мГц в смесях метилового спирта с пропиловым, бутиловым, амиловым и октиловым спиртами в температурном интервале 0—90°C

Установлены соотношения, при помощи которых, зная температурную характеристику скорости в метиловом спирте, можно вычислить скорость распространения во всех изучаемых смесях для любой молярной концентрации и температуры

ÉTUDE DE LA VITESSE DE PROPAGATION DES ONDES ULTRA-SONORES DANS LES ALCOOLS PRIMAIRES ET DANS LEURS MÉLANGES (II)

(Résumé)

L'auteur étudie la vitesse de propagation des ondes ultra-sonores de fréquence 1 MHz, dans les mélanges d'alcool méthylique avec les alcools propyliques, butylique, amylique et octylique, dans l'intervalle de température 0—90°C Il établit des relations à l'aide desquelles, connaissant la caractéristique de température de la vitesse dans l'alcool méthylique, on peut calculer la vitesse de propagation dans tous les mélanges étudiés, pour toute concentration molaire et toute température.

ÉTUDE DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACÉTATE DE MAGNÉSIUM PAR LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

ANNA FARKAS et ALEXANDRA CHIFU

Au cours des dernières années la littérature présente une série de travaux concernant la solvatation des ions. Parmi les informations que la R.M.N. peut fournir à l'étude des solutions aqueuses d'électrolytes, la détermination du nombre d'hydratation des ions connaît des méthodes directes et indirectes [1-7]

Fratiello et ses collaborateurs [3, 4] ont mis en évidence l'existence des ions hydratés en solutions aqueuses, en observant, à basse température, la séparation de deux signaux, l'un provenant des protons de l'eau liée aux divers cations polyvalents, l'autre des protons de l'eau libre. Les nombres d'hydratation peuvent être obtenus directement en intégrant les signaux. Fratiello [4] a trouvé, de cette manière, un nombre d'hydratation égal à 6 pour Mg^{2+} dans une solution de perchlorate, à basse température. La méthode a été aussi utilisée à l'examen des effets isotopiques d'hydratation dans des solutions deutériées [9].

À la température ambiante, par suite de l'échange rapide de protons entre différents voisinages, les protons de l'eau dans la solution présentent un seul signal, dont la position — vis-à-vis de celle d'un standard externe — change avec la nature, la concentration et la température de l'électrolyte. Ce déplacement chimique peut servir, lui-aussi, à la détermination, cette fois indirecte, des nombres d'hydratation [5, 7].

La structure de l'eau libre des solutions est considérée pareille à celle de l'eau pure et donc déterminée par l'existence des liaisons hydrogène.

Conformément au modèle ci-dessus, le déplacement chimique, δ_{sol} , du signal des protons totalisés par l'eau d'hydratation et l'eau libre, peut être exprimé par la somme :

$$\delta_{sol} = X_L \delta_L + X_H \delta_H \quad (1)$$

ou X_L est la fraction molaire de l'eau libre, X_H — la fraction molaire de l'eau liée aux ions et δ_L et δ_H sont les déplacements chimiques respectives.

Si l'on suppose que δ_H ne varie pas avec la température, en écrivant X_H par son expression en h (nombre d'hydratation) et m (molalité de la solution), on obtient

$$h = \frac{55,5}{m} \cdot \left[\frac{d\delta_L}{dT} - \frac{d\delta_{sol}}{dT} \right] : \frac{d\delta_L}{dT}, \quad (2)$$

relation dans laquelle $d\delta_L/dT$ et $d\delta_{sol}/dT$ représentent les variations des déplacements chimiques avec la température

Dans les travaux [5, 6, 7] la valeur $d\delta_L/dT$ est considérée égale à celle de l'eau pure (0,00956 ppm/°C dans le domaine de température 5–95°C), déterminée expérimentalement par Malinowski et ses collaborateurs [5]. On admet aussi que l'influence des anions sur δ_{sol} est incluse dans le premier terme de la somme (1). De cette façon h représente un nombre d'hydratation effectif (pour cations et anions ensemble) On a étudié par cette méthode deux sels de magnésium, en obtenant, pour le perchlorate, $h = 8,0$ [7] et pour le chlorure $h = 8,2$ [6].

Le travail abordé, dont nous présentons quelques résultats préliminaires, envisage d'étudier la solution aqueuse de l'acétate de magnésium par la méthode de la variation des déplacements chimiques avec la température, en utilisant en tant qu'étalon interne le signal donné par l'acétate. (La méthode de Fratello n'est pas praticable dans ce cas) Nous nous proposons d'examiner l'influence de l'anion sur la structure de l'eau libre et, parallèlement, les effets isotopiques à prévoir dans des solutions deutériées

Nous avons utilisé de l'acétate de magnésium de pureté analytique, sous forme de solution aqueuse 50 pour cent en masse de $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$; de l'eau lourde production soviétique, que nous avons soumise au procédé de purification par recyclage à l'azote et ensuite à l'analyse isotopique interférométrique [10]; de l'eau distillée successivement jusqu'à la pureté exigée (conductivité électrique maximum $1 \cdot 10^{-6}$ mho/cm).

Nous avons préparé les échantillons moyennant des mesures de volumes. La contribution de chaque partenaire au bilan matière a été calculée en tenant compte de sa densité à la température d'emploi. Les volumes d'eau lourde nécessaires pour obtenir des concentrations isotopiques désirées, ont été calculés d'après des équations de bilan isotopique, en considérant que l'eau distillée et l'eau dans la solution initiale d'acétate étaient de concentration naturelle. C'était toujours l'eau lourde qu'on ajoutait la dernière aux mélanges, en raison de la contamination possible avec de l'eau atmosphérique pendant des manipulations répétées

La concentration des ions d'hydrogène dans nos échantillons présentait une valeur constante (pH = 6,5)

Les spectres ont été obtenus avec un appareillage Tesla Brno, à 80 MHz. On discute les résultats obtenus pour les échantillons 1 et 2 — concentration molale 1,38, — teneur en deutérium 20, respectivement 60 atomes pour cent. La température, qu'on a fait varier de 22 à 81°C, a été maintenue constante pendant les enregistrements, avec une précision de $\pm 0,5^\circ C$.

La variation, avec la température, des déplacements chimiques exprimées en ppm, est représentée sur la figure. La courbe est en première approximation une droite, à gradient moyen de $0,0087 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ pour les deux échantillons. En introduisant cette valeur dans l'équation (2) et en utilisant $0,00956 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ pour $d\delta_L/dT$ [5], on obtient $h = 3,5$ et $3,4$ pour les échantillons 1 et 2, respectivement. Certainement, au lieu de $55,5$, la concentration molale de l'eau dans l'échantillon 1 devient $54,4$ et celle dans l'échantillon 2, $52,5$. Ces valeurs petites des h peuvent être interprétées en admettant l'existence d'un fort processus de formation des paires d'ions. Mais la courbe expérimentale présente une déviation de la linéarité: le gradient à basse température, $0,0095 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, est supérieur à celui obtenu à températures modérées, $0,0078 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, ce qui se traduit (éq. 2) par une variation importante du nombre d'hydratation (entre zéro et $7,2$). Nous trouvons peu probable une telle variation. Si l'on relie ces résultats expérimentaux avec ceux de Hindman [8], conformément auxquels la variation du déplacement chimique de l'eau pure présenterait aussi des écarts de la linéarité ($0,0106-0,0092 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ dans le domaine de température donné), on constate (éq. 2) que les valeurs extrêmes de h se rapprochent, en devenant $4,0$ et $6,2$.

Cette série de données numériques pour h n'est pas suffisamment concluante en ce qui concerne l'influence des anions sur le déplacement chimique. Les résultats de Fratello [3, 4] relèvent seulement l'hydratation des cations. La mise en évidence des anions hydratés n'a pas été possible par la R.M.N., vu que de tels complexes sont plus labiles du point de vue cinétique que les cations hydratés. Les liaisons anion-eau, similaires aux liaisons hydrogène existant dans l'eau pure, influencent

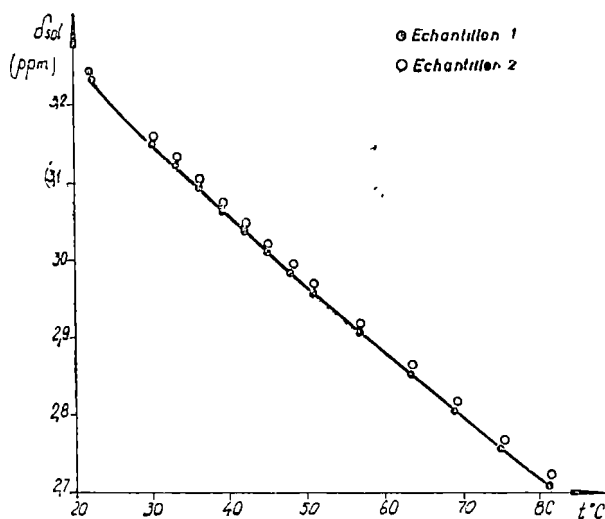


Fig 1 Déplacement chimique du signal des protons dans la solution aqueuse d'acétate de magnésium en fonction de la température

Tableau 1

Température (°C)	$\frac{d\delta_{\text{sol}}}{dT}$ (ppm/°C)	$\frac{d\delta_L}{dT}$ (ppm/°C)		Température (°C)	$\frac{d\delta_{\text{H}_2\text{O}}}{dT}$ (ppm/°C) [8]
		Échant 1	Échant 2		
22-35	0,0095	0,0112	0,0118	-5-+10	0,0116
~50	0,0085	0,0101	0,0105	20- 35	0,0106
~70	0,0078	0,0092	0,0097	40- 60	0,0098

premièrement la structure de l'eau libre, donc le premier terme dans la somme (1).

Si l'on suppose que le cation Mg^{2+} garde un nombre d'hydratation constant, 6, indépendamment de la température, on peut calculer, en partant de la relation (2), les valeurs réelles de $d\delta_L/dT$ pour les échantillons donnés. Ces valeurs, comparées à celles de l'eau pure $\frac{d\delta_{\text{H}_2\text{O}}}{dT}$ [8], nous donnent une image sur le degré de structure dans l'eau libre.

Le tableau contient les valeurs des $d\delta_L/dT$ que nous avons calculées, pour trois domaines de température, d'après nos données expérimentales. On voit que les valeurs semblables apparaissent dans des domaines différents de température; par exemple, l'eau libre, entre 22 et 35°C se comporte analogiquement à l'eau pure entre -5 et +10°C. Aux températures plus élevées cette différence se réduit.

L'échantillon plus riche en deutérium présente des valeurs plus grandes de la $d\delta_L/dT$ (10^{-4} ppm/°C), ce qui suggère un effet isotopique dont l'examen nous nous la proposons pour l'avenir. On envisage de comparer les données provenant de plusieurs échantillons à même concentration de sel, mais comportant diverses teneurs en deutérium; de même, des mesures parallèles sur des échantillons d'eau pure deutériée sont nécessaires pour compléter l'étude.

(Manuscrit reçu le 21 septembre 1972)

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Connick, R. E., Fiat, D. N., J. Chem. Phys., **39**, 1349, (1963)
- 2 Matwiyoff, N. A., Taube, H., J. Am. Chem. Soc., **90**, 2796, (1968)
- 3 Schuster, R. E., Fratiello, A., J. Chem. Phys., **47**, 1554, (1967)
- 4 Fratiello, A., Lee, R. E., Nishida, V. M., Schuster, R. E., *ibid.*, **48**, 3705, (1968).
- 5 Malinowski, E. R., Knapp, P. S., Feuer, B., *ibid.*, **45**, 4274, (1966), **47**, 347, (1967)
- 6 Creekmore, R. W., Reilly, C. N., J. Phys. Chem., **73**, 1563, (1969).

- 7 Vogrin, F J, Knapp, P S, Flint, W. L., Anton, A. Higsberger, G., Malinowski, E R, J Chem Phys, **54**, 178, (1971).
- 8 Hindman, J C, *ibid*, **44**, 4582, (1966)
- 9 Farkas, A, Koch, F, Studia Univ Babeş—Bolyai, ser Phys, **1**, 75, (1970)
- 10 Blaga, L, Blaga, L, Chifu, A., St Cerc Fizică, **15**, 48, (1964); **15**, 125, (1964)

STUDIUL SOLUȚIILOR APOASE DE ACETAT DE MAGNEZIU
PRIN REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ

(R e z u m a t)

Se studiază variația deplasării chimice a semnalului protonic dat de apa din soluție cu temperatura. Rezultatele experimentale obținute se compară cu rezultatele analoge cunoscute din literatură pentru apa pură.

Se constată, că atât prezența amonilor cât și a deuteriului ridică gradul de structuralizare al apei libere din soluție.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЦЕТАТА МАГНИЯ ПРИ ПОМОЩИ
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

(Р е з ю м е)

Изучается изменение химического сдвига протонного сигнала, данного водой из раствора, в зависимости от температуры. Полученные экспериментальные результаты сравниваются с аналогичными результатами, известными в научной литературе для чистой воды.

Установлено, что как присутствие анионов, так и присутствие дейтерия повышает степень структурализации свободной воды из раствора.

O INSTALAȚIE PENTRU STUDIUL VARIAȚIEI CU TEMPERATURA A TENSIUNII SEEBECK ÎN CONDIȚII DE VID

VALER CRISTEA

1. Introducere. Cu toate că fenomenele termoelectrice au fost descoperite încă de la începutul secolului XIX iar unele din aplicațiile lor tehnice sînt deja de mult încetățenite, în legătură cu dezvoltarea tehnologiei semiconductorilor din ultimii ani aceste fenomene au revenit în actualitate [1—3]. Măsurarea tensiunii Seebeck prezintă atît interes științific — prin posibilitatea de informare asupra mecanismului de conductibilitate ce ne-o oferă — cît și interes practic, legat de numeroasele aplicații tehnice.

În literatura de specialitate există numeroase descrieri de instalații pentru studiul efectului Seebeck în diferite condiții. Majoritatea dintre acestea, însă, fie că sînt aplicabile numai atunci cînd dispunem de eșantioane mari [4, 5], fie că permit efectuarea măsurătorilor numai într-un interval limitat de temperatură [6, 7]. Instalația descrisă în [8] prezintă două inconveniente și anume: dificultatea montării probelor pe suport și imprecizia determinării gradientului de temperatură prin probă.

Instalația descrisă aici permite măsurarea tensiunii termoelectromotoare pe probe mici (începînd cu 4—5 mm lungime), în condiții de vid înaintat (10^{-6} mm col. Hg) și la temperaturi variînd de la 80 la 800°K.

2. Descrierea criostatului. Criostatul (fig 1), partea centrală a instalației, se compune din trei părți principale și anume: recipientul exterior (4), îmbinat prin șlif cu recipientul interior (6) și suportul probei. Cei doi recipiente sînt construiți din sticlă Jena și la îmbinarea lor

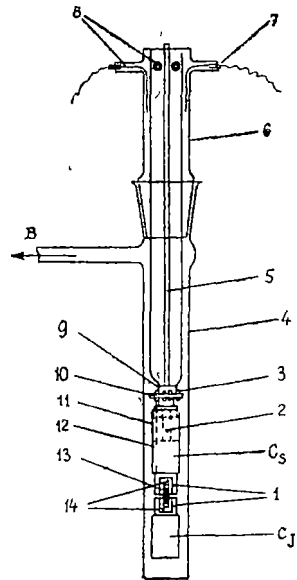


Fig. 1.

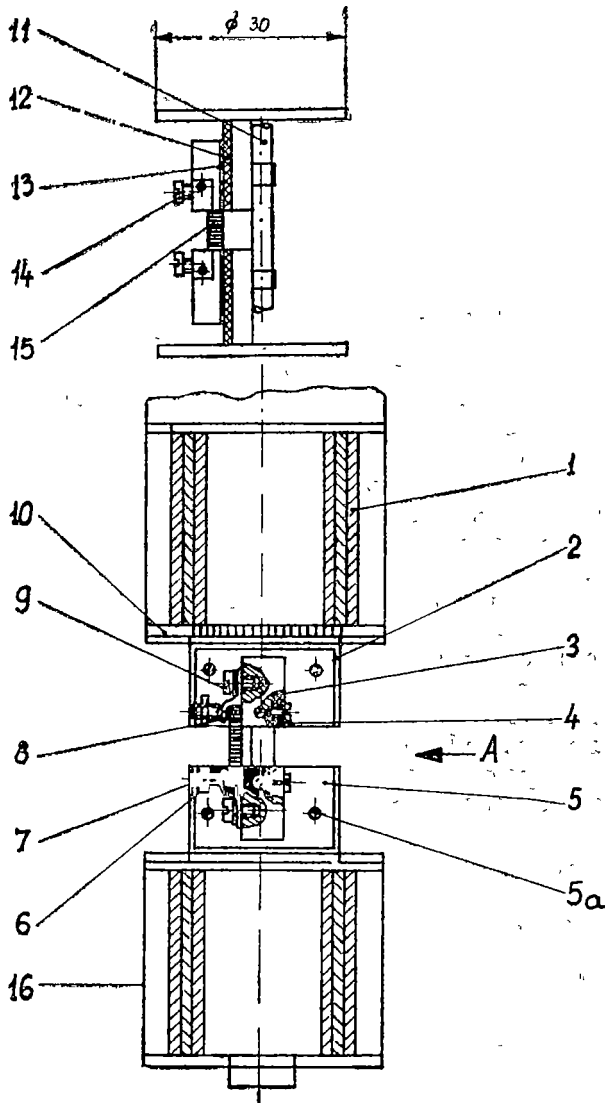
Vedere din A

Fig 2

închid un spațiu care poate fi vidat prin tubul lateral B. Recipientul interior se îngustează la partea inferioară, unde se prelungeste cu un tub de covar (9), iar acesta la rândul său este prevăzut cu un fund de formă specială, din cupru (10), de care, prin tija de porțelan (2), este fixat suportul probei.

Supportul probei este de formă cilindrică și a fost construit din cupru. Este format din două mosoare pe care au fost montate încălzitoarele C_s și C_j , iar între ele mosoarele sînt prelungite cu cîte o platformă (1), pe care proba (13), fixată între două cleme (14), formează un fel de punte. Tot suportul este îmbrăcat într-un conductor termic, din cupru (11), care în timpul efectuării unor măsurători la temperaturi mai mici decît temperatura camerei, se fixează și pe fundul recipientului. Capetele mosoarelor sînt prevăzute cu canale prin care conductoarele, protejate în tuburi de cuarț (12), trec pe sub conductorul termic (11) spre clemele (14).

În fig. 2 este prezentată construcția clemelor precum și modul de fixare a probei (15).

Din figură se vede că fiecare capăt al probei este apăsat de o lamelă subțire elastică, îndoită (8), fixată prin șurubul (9) către un contact electric și termic masiv (3), care, în scopul asigurării unui contact termic, bun este nituit pe plăcuța (5). Aceasta din urmă, cu ajutorul șuruburilor (5a), este presată către platforma (2), de care este izolată electric cu o foaie de mica (12). Șuruburile (7), fixate pe plăcuțele (5) de piulițele (6), asigură posibilitatea de reglare a apăsării probei pe contacte. Sudura termocuplului, învelită într-o foaie subțire de mică, este presată de plăcuța (4) către contactul (3), în așa fel încît termocuplul va măsura, cu o bună aproximație, temperatura suprafeței probei în regiunea contactului electric. Pentru a putea avea gradient de temperatură în lungul probei, cele două platforme au fost fixate la distanță de 3 mm una de alta pe o tijă de porțelan (11).

3. Reglarea temperaturii. Regimul dorit de încălzire a probei poate fi asigurat pe de o parte cu ajutorul încălzitoarelor, care sînt făcute din fir de cromnichel de 0,15 mm diametru, bobinat în spirală (1) și introdus în izolator de porțelan, iar pe de altă parte, cu ajutorul peretelui rece constituit de fundul recipientului interior. Ecranele termice (16) reduc pierderile de căldură prin radiație și ajută în același timp la conducerea căldurii spre platforme.

Temperaturi joase pot fi realizate turnînd azot lichid în recipientul interior. Prin conductibilitate termică suportul se răcește pînă la temperaturi apropiate de aceea a azotului lichid din vas. O răcire mai rapidă se realizează dacă din exterior, peste capătul inferior al criostatului, introducem de asemenea un vas cu azot lichid. Fără a grăbi răcirea, avem posibilitate să efectuăm măsurători în timpul răcirii, căci izolația termică dintre cele două platforme asigură un gradient de temperatură îndestulător între capetele probei. În domeniul de temperatură deasupra aceleia a azotului lichid, controlul temperaturii se asigură prin schema electrică reprezentată în fig. 3. Încălzitoarele C_S și C_J sînt alimentate de la stabilizatorul de tensiune S. Autotransformatorul Tr permite controlul temperaturii medii la care se desfășoară experiența, în timp ce prin deplasarea cursorului potențiometrului P se asigură

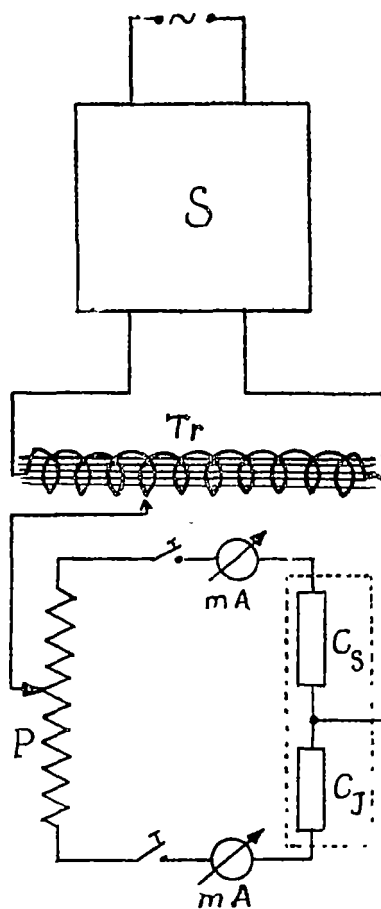


Fig. 3

gradientul de temperatură dorit prin probă. La temperaturi apropiate de aceea a camerei, pentru răcire, pot fi utilizate — în lipsa azotului lichid — diferite amestecuri refrigerente. În acest caz o tijă metalică fixată în recipientul interior [(5), fig. 1], înlătură instabilitatea temperaturii ce poate apare datorită formării de curenți de convecție în amestec.

La temperaturi superioare temperaturii camerei, în scopul evitării topirii cositorului cu care este fixat fundul criostatului, în criostat se pune apă (eventual cu gheață) iar din exterior, în scopul limitării încălzirii peretilor recipientului prin radiație, peste capătul inferior al acestuia este introdus un vas cu apă. În cazul când dorim să atingem temperaturi mai înalte este indicat să înlăturăm conductorul termic (11) care leagă suportul probei de peretele rece. Temperatura limită ce poate fi atinsă depinde de calitatea izolatorilor electrici folosiți și în primul rând a foștelor de mica

4. Circuitul de măsură. Atît forța termoelectromotoare E cît și temperaturile se măsoară cu ajutorul unor compensatoare. În scopul limitării transportului de căldură prin conductori au fost folosite fire subțiri. Pentru măsurarea lui E , firele de cupru, de 0,1 mm diametru, se leagă la cleme cu ajutorul șuruburilor (14) (fig. 2) Pentru măsurarea temperaturii se folosesc termocupluri de cupru-constantan confecționate din fire de 0,08 mm diametru. Schema circuitelor de măsură este reprezentată în fig. 4

Comutatorul K ne permite să măsurăm succesiv temperatura T_f la capătul de jos (cald) al probei în raport cu temperatura de 0°C și apoi

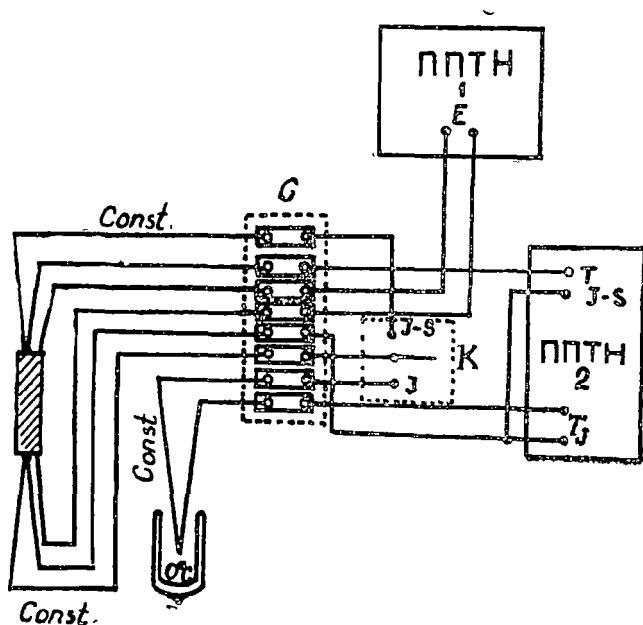


Fig. 4.

diferența de temperatură T_{J-S} între capetele probei. Această metodă prezintă avantajul că elimină erorile — uneori foarte mari — în determinarea corectă a gradientului de temperatură prin probă. Semnalul E se măsoară pe un al doilea compensator, căci este mai sensibil la variațiile de temperatură și trebuie observat permanent. Contactele C , montate pentru termostatare într-o cutie metalică masivă, au rolul de a permite separarea operativă a părții de circuit din criostat de cel exterior.

5. Concluzii. A fost construită o instalație pentru studierea variației cu temperatura a tensiunii termoelectromotoare la semiconductoare, în condiții de vid înaintat și într-un interval larg de temperatură. Măsurătorile se efectuează în aceeași instalație, cu aceleași contacte electrice pe probă în întregul interval de temperatură. Probele pot fi mici, începând cu 4—5 mm lungime, și se montează cu ușurință, prin simpla lor introducere sub clemele suportului. Cunoșcând regimul de lucru al încălzitoarelor, temperatura de lucru dorită poate fi atinsă destul de repede, iar stabilitatea ei este asigurată datorită construcției masive pe care o are suportul probei.

(Intrat în redacție la 9 septembrie 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. Joffe, A F, Poluprovodnikovie termoelementi, Izd-vo AN SSSR, Moskva, 1960.
2. Morgulis, N. D, Termoelektronni (plazmennii) preobrazovateli energii, Gosatomizdat, Moskva, 1961
3. Cadoff, I B, Miller, E, *Thermoelectric materials and devices*, New York, London, 1960
4. Henisch, H. K, *Electr comm.*, 25, 2, 163 (1948).
5. Şelih, A I, Ciukanov, B Z, *Poroškovaia metallurghia*, 6, 96 (1962).
6. Still, G A, *Teh Fu Yen, Rev Sci. Instr.*, 41, 6, 878, (1970)
7. Ursu, I, Puskás, F, Cristea, V, *Rev Roum Phys.*, 10, 2, 223, (1965)
8. Cristea, V, *J Phys E. Sci. Instr.*, 3, 139 (1970)

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ НАПРЯЖЕНИЯ ЗЕЕБЕКА В ВАКУУМЕ

(Резюме)

Описана установка для изучения температурной зависимости напряжения Зеебека полупроводниковых материалов. Измерения могут быть проведены в условиях высокого вакуума и в температурном интервале 80—800°К. Образцы могут иметь небольшие размеры и легко монтируются на держателе образца.

UNE INSTALLATION POUR L'ÉTUDE DE LA VARIATION, D'APRÈS LA
TEMPÉRATURE, DE LA TENSION SEEBECK DANS DES CONDITIONS DE VIDE

(R é s u m é)

On décrit une installation pour l'étude de la variation en fonction de la température, de la tension Seebeck des matériaux semi-conducteurs. Les mesures peuvent être effectuées dans des conditions de vide élevé même à des températures variant de 80 à 800°K. Les échantillons peuvent avoir de petites dimensions, car on peut les monter aisément sur leur support respectif.

CONCENTRATION PROFILE FOR THE UNSTEADY FLOW NEAR A ROTATING DISK

IOAN STAN and LIDIA COZMA

The flow over a surface is often accompanied by chemical processes in which the diffusion of the components to and from surface plays an important part. In the immediate vicinity of the surface the velocity drops to zero forming a hydrodynamic boundary layer [1, 2, 3].

Recent papers have investigated the flow over surfaces with chemical reaction taking into account only the ordinary mass diffusion in the boundary layer. It is the aim of the present paper to study the pressure effect on the diffusion of the profile concentration near a flat disk which rotates about an axis perpendicular to its plane, in the case of the unsteady flow.

For an inviscid and two components fluid the governing equations are given by the equation of continuity

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (1)$$

where \vec{v} denotes the velocity, the Navier-Stokes equations of motion

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \vec{v} \quad (2)$$

where p is the pressure, ν the kinematic viscosity and ρ the density.

If we denote c to be the concentration or species density of one component, the equation of continuity for that component is

$$\frac{\partial c}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) c = D \Delta c - k \Delta p \quad (3)$$

where D is the diffusion coefficient and k the barodiffusion coefficient.

The unsteady flow around a flat disk which rotates about an axis perpendicular to its plane, with variable velocity in a fluid otherwise at rest

is described by cylindrical co-ordinates r , θ , z and the equations (1), (2) and (3) become

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (4a)$$

$$\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} = \nu \left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_r}{r^2} \right) \quad (4b)$$

$$\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} = \nu \left(\frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r^2} \right) \quad (4c)$$

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \quad (4d)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_r \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \theta^2} \right) - k \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \quad (4e)$$

The non slip condition at the wall will be given by the following boundary conditions [4]

$$z = 0, \quad v_r = 0, \quad v_\theta = \omega r (e^{\omega t})^m, \quad v_z = 0;$$

$$z \rightarrow \infty, \quad v_r = ar (e^{\omega t})^m, \quad v_\theta = 0,$$

where m , ω and a are constants. For pressure when $z \rightarrow \infty$ we have from the potential flow

$$p = -\frac{\rho}{z} ar^2 (e^{\omega t})^m [\omega m + a (e^{\omega t})^m]$$

and for chemical reactions

$$z = 0, \quad c = 0; \quad z \rightarrow \infty, \quad c = c_\infty (e^{\omega t})^m$$

In order to integrate the system (4a) to (4d) it is convenient to introduce the following dimensionless variables

$$r = \sqrt{\frac{\nu}{\omega}} R, \quad z = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\nu}{\omega}} \eta, \quad t = \frac{1}{\omega} T, \quad b = \frac{a}{\omega}$$

$$v_r = \omega \sqrt{\frac{\nu}{\omega}} F(\eta, T), \quad v_\theta = \sqrt{\omega \nu} G(\eta, T), \quad v_z = \sqrt{\omega \nu} H(\eta, T) \quad (5)$$

$$p = -\frac{\rho}{2} b \nu R^2 e^{mT} [\omega m + a e^{mT}] + \rho \nu \omega P(\eta, T)$$

The substitution of (5) in (4) give the system

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial T} + H \frac{\partial F}{\partial \eta} + F^2 - G^2 &= be^{mT} [m + be^{mT}] + \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \\ \frac{\partial G}{\partial T} + H \frac{\partial G}{\partial \eta} + 2FG &= \frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} \\ \frac{\partial H}{\partial T} + H \frac{\partial H}{\partial \eta} &= - \frac{\partial P}{\partial \eta} + \frac{\partial^2 H}{\partial \eta^2} \\ 2F + \frac{\partial H}{\partial \eta} &= 0 \end{aligned} \tag{3}$$

with the boundary conditions

$$\begin{aligned} \eta = 0 \quad F = 0, \quad G = e^{mT}, \quad H = 0, \\ \eta \rightarrow \infty \quad F = be^{mT}, \quad G = 0. \end{aligned}$$

Particular solutions of the boundary layer equations are taken

$$\begin{aligned} F &= e^{mT} [f'_0(\eta) + f'_1(\eta)e^{mT} + \dots] \\ G &= e^{mT} [g_0(\eta) + g_1(\eta)e^{mT} + \dots] \\ H &= - 4e^{mT} [f_0(\eta) + f_1(\eta)e^{mT} + \dots] \\ P &= 2e^{mT} h_0(\eta) + h_2(\eta)e^{mT} + \dots \end{aligned}$$

finally having the form [4]

$$\begin{aligned} f_0 &= \frac{b}{2\sqrt{m}} [e^{-2\sqrt{m}\eta} - 1] + b\eta \\ f'_0 &= b [1 - e^{-2\sqrt{m}\eta}] \\ h_0 &= 2b\eta \left[\eta - \frac{1}{\sqrt{m}} \right] + \text{const} \end{aligned}$$

In the framework of boundary layer theory we assume that concentration depends only on z and t . Considering a new variable

$$c = k\rho C(z, t)$$

we obtain from (4e)

$$\frac{\partial C}{\partial T} + \frac{H}{2} \frac{\partial C}{\partial \eta} = \frac{1}{4Sc} \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} - \frac{\omega}{4} \frac{\partial^2 P}{\partial \eta^2} + 2ae^{mT}(m + be^{mT}) \tag{7}$$

where $Sc = \frac{\nu}{D}$ is the Schmidt number.

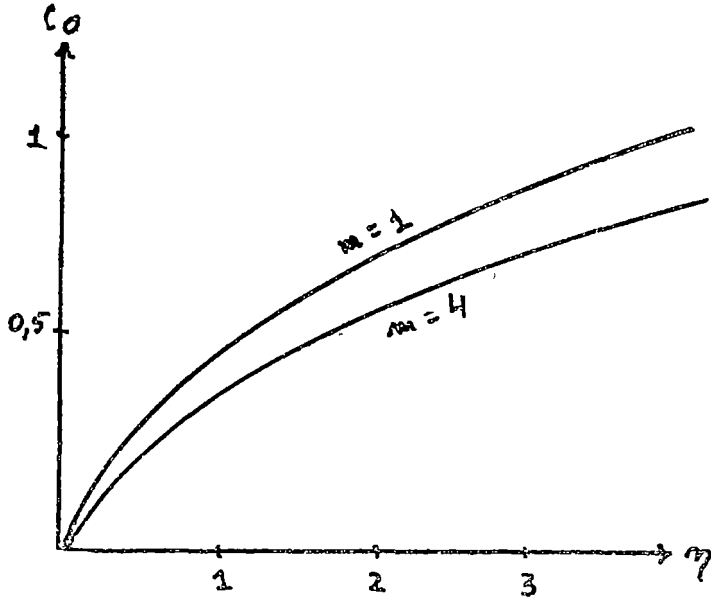


Fig. 1

As in the case of the boundary layer theory we take the same solution

$$C(\eta, T) = e^{mT} [C_0(\eta) + C_1(\eta)e^{mT} + \dots]$$

which introduces in (7) gives for the first two approximations

$$mC_0 = \frac{1}{4Sc} C_0'' - \frac{\omega}{2} h_0'' + 2am$$

$$2mC_1 - 2f_0C_0' = \frac{1}{4Sc} C_1'' - \frac{\omega}{2} h_1' 2ab$$

or after few calculations for the first equation we have

$$C_0'' - 4mScC_0 = 8aSc(1 - m)$$

with the boundary conditions

$$\eta = 0, \quad C_0 = 0, \quad C_1 = 0$$

$$\eta \rightarrow \infty, \quad C_0 = c_{0\infty}, \quad C_1 = 0$$

The first approximation solution is

$$C_0 = c_{0\infty} (1 - e^{-2\sqrt{mSc}\eta}) \quad (8)$$

with the additional condition

$$C_{0\infty} = \frac{2a(m-1)}{m}$$

The concentration profile given by [8] is plotted in figure for $Sc = 1$ and $m = 1$ and 4.

The second approximation is given by the equation

$$C_1 - 8mScC_1 = a_0 + a_1c^{-2\eta}\sqrt{m} + a_2e^{-4\eta}\sqrt{m} + a_3e^{-2\eta}\sqrt{mSc} + \\ + a_4e^{-4\eta}\sqrt{mSc} + a_5\eta$$

where a_0, a_1, \dots, a_5 are constants. The solution of this equation is easy to find but its contribution is third order because k , the barodiffusion coefficient, is very little

In this way we succeeded to calculate the barodiffusion effect on the concentration profile near a disk which rotates about an axis perpendicular to its plane, in the case of an unsteady flow.

Received September 18, 1972

REFERENCES

1. Kao, T. W., The Phys of Fluids, **6**, 1261, (1966)
2. Stan, I., Studii și cercetări matematice, **6**, 742, (1972)
3. Stan, I., Congresso Nazionale di Meccanica Teorica ed Applicata, Udine, 1971.
4. Pop, I., Inj-fiz. jurnal, **6**, 793, (1967)

PROFILUL CONCENTRAȚIEI PENTRU SCURGEREA NESTAȚIONARĂ ÎN VECINĂTATEA UNUI DISC ÎN ROTAȚIE

(Rezumat)

Se deduce profilul concentrației la scurgerea în apropierea unui disc în rotație neuniformă în cazul unor reacții chimice între disc și fluid. În acest scop se ia în considerare pe lângă difuzia datorată gradientului de concentrație și cea datorată efectului barodifuziei. Se dă și o aplicație pentru numărul lui Schmidt egal cu unitatea și m egal cu 1 și 4.

ПРОФИЛЬ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЛЯ НЕСТАЦИОНАРНОГО ТЕЧЕНИЯ В ОКРЕСТНОСТИ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКА

(Резюме)

Выводится профиль концентрации при течении в окрестности неравномерно вращающегося диска в случае химических реакций между диском и жидкостью. Для этой цели рассматривается кроме диффузии, возникшей вследствие концентрационного градиента, и диффузия, вызванная эффектом бародиффузии. Дается также один пример для числа Шмидта, равного 1 и для m , равного 1 и 4.

ON PHONON LIMITATION OF ORBACH SPIN-LATTICE RELAXATION

GH. CRISTEA and G. SAMSON

1. Introduction. The influence of the bottleneck effect on Orbach spin-lattice relaxation has lately been the object of numerous both experimental and theoretical works. So, the papers [1, 2, 3, 4, 5] were dedicated to the development of the theory of phonon limitation of Orbach spin-lattice relaxation, while the results of experimental measurements on this subject were examined especially in the papers [6, 7, 8, 9]. So far in all the existent theories, concerning bottleneck effect in Orbach spin-lattice, use have been made of the assumption that the first excited orbital level of the paramagnetic ion is not spin populated at the temperatures at which the measurements are carried out. This assumption allows an easy linearization of the coupled system of kinetic equation, written for the spin system plus phonon system. As a result it can be solved without difficulties.

The main result of the theory and of the experiment is as follows: the relaxation rate of Orbach spin-lattice relaxation process decreases when it is phonon limited, but exponential temperature dependence still holds. It was also theoretically shown and experimentally established that the spin-lattice relaxation rate, when phonon limited, depends on the concentration of paramagnetic ions in sample as well as on the size of the crystal.

The purpose of this work is to extend the theory of phonon limited Orbach relaxation process for the case when the first excited orbital level is populated, but it has a constant population.

2. Theory. Let us suppose that our system is made up of three subsystems: 1. the spin-subsystem — the ansamble of paramagnetic ions incorporated in crystal, 2. the phonon — subsystem, represented by the diamagnetic lattice of single crystal, containing the acoustic phonons thermally excited and 3. liquid helium bath, to which the crystal is in good thermal contact.

The paramagnetic ions we have in mind are of Kramers type and the crystal symmetry of the host is axial. These assumptions, discussed in [2],

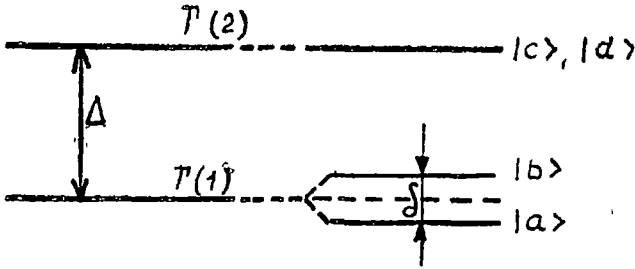


Fig 1. The energetic levels structure of paramagnetic ions.

make the calculation easier.

Under common influence of crystalline electric field and applied magnetic field the pattern of energetic levels of the paramagnetic ions is as shown in figure 1.

By a glance it can be seen from figure 1, that the Zeeman splitting of the first excited orbital level is considered as being so small that it may be assumed to be double degenerated concerning the spin. The significance of the notations in the figure 1 will become clear from the text below.

The kinetic equations for the spin subsystem are

$$\begin{aligned} n_b &= -n_b \omega_{bc} + n_c \omega_{cb} \\ n_a &= -n_a \omega_{ac} + n_c \omega_{ca} \end{aligned} \quad (1)$$

where, in contrast with the equivalent system of equation in [5] we do not take $n_c = 0$, but $n_c = \text{const}$.

For the phonon subsystem, which is in thermal contact with the spin subsystem, and whose frequency width Γ is comprised between $\Delta - \delta/2$ and $\Delta + \delta/2$, the kinetic equations may be written as in [5]

$$\begin{aligned} \dot{p}_+ &= \frac{\dot{n}_a}{\rho_+ \Gamma} - \frac{p_+ - p_+^0}{T_f} \\ \dot{p}_- &= \frac{\dot{n}_b}{\rho_- \Gamma} - \frac{p_- - p_-^0}{T_f} \end{aligned} \quad (2)$$

where ρ_+ and ρ_- are phonon spectral densities at energies $\Delta + \delta/2$ and $\Delta - \delta/2$, respectively, in Debye approximation, δ the value of Zeeman splitting, Δ the crystalin field splitting between ground orbital level and first orbital excited level and T_f is phonon relaxation time presumed small enough. By p_+ and p_- we understand the phonon occupation numbers at corresponding energies, and index zero means that these occupation numbers are taken at thermal equilibrium.

Introducing the notations

$$\begin{aligned} n &= n_a - n_b \\ N^* &= n_a + n_b \\ N &= n_a + n_b + n_c \end{aligned}$$

and making the approximations

$$\begin{aligned}\rho_+ &\approx \rho_- = \rho \\ p_+^0 &\approx p_-^0 = p_0 \\ p_+ + p_- &= 2p_0\end{aligned}$$

which hold quite well in concrete experimental conditions, by combining (1) and (2) we get the coupled system of equations.

$$\begin{aligned}n &= -Bp_0n - \frac{N-3n_c}{2}B(p_+ - p_-) \\ p_+ - p_- &= -\frac{Bp_0}{\rho\Gamma}n - \left[\frac{N-3n_c}{2} \frac{B}{\rho\Gamma} + \frac{1}{T_f} \right] (p_+ - p_-).\end{aligned}\quad (3)$$

The new variables in here are n and $(p_+ - p_-)$ B is Einstein's coefficient for transition probability

By solving the equation system (3) we got the expression for experimentally observed spin lattice relaxation rate $(1/T_{1\text{ obs}})$

The experimentally observed relaxation time, when the relaxation process is phonon limited, is always longer than when it is not We obtained

$$\frac{1}{T_{1\text{ obs}}} = \left(\frac{1}{T_f} \right) \left(\frac{3V\Delta^2\Gamma}{\pi^3\hbar^3v^3(N-3n_c)} \right) e^{-\frac{\Delta}{\hbar T}} \quad (4)$$

where V is the volume of measured crystal, v the phonon propagation speed in it (the speed of sound), and T the liquid helium bath temperature in Kelvin degree.

3, Discussion of the results. First of all there can be seen a close analogy between our result (4) and the results obtained in [1, 5] using the approximation $n_c = 0$, as follows

$$\frac{1}{T_{1\text{ obs}}} = f\left(\frac{1}{N}\right) f\left(\frac{1}{T_f}\right) e^{-\frac{\Delta}{\hbar T}} \quad \text{for } n_c = 0 \quad (5)$$

and

$$\frac{1}{T_{1\text{ obs}}} = f\left(\frac{1}{N-3n_c}\right) f\left(\frac{1}{T_f}\right) e^{-\frac{\Delta}{\hbar T}} \quad \text{for } n_c = \text{const} \quad (6)$$

The only difference we found, concerns the dependence of Orbach spin-lattice relaxation rate on concentration of paramagnetic ions in sample.

The experimental way of obtaining such conditions when $n_c \neq 0$, is rising the temperature of sample so that the thermal excitations of lattice may keep enough spins on the first excited orbital energetic level. The

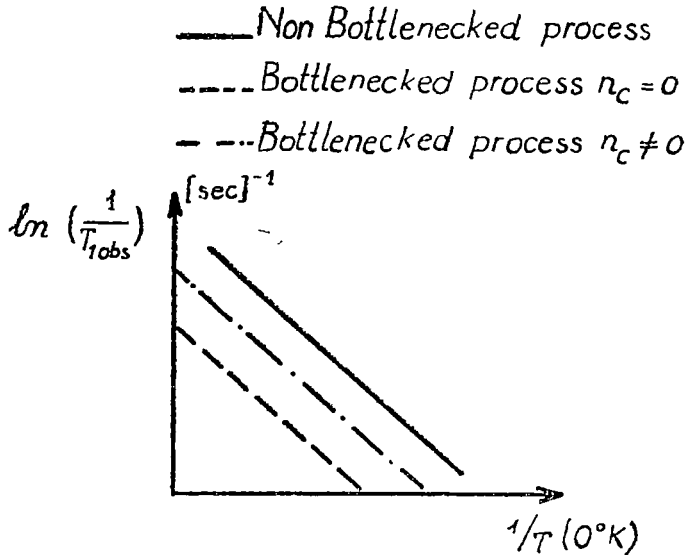


Fig 2. Graphical comparison between $n_c = 0$ and $n_c = \text{const.}$ approximations.

value of required temperature depends both on studied paramagnetic ions, on the size of crystalin field splitting, as well as on diamagnetic host in which the ions are incorporated

According to (4) we expect that at relatively high temperature, where $n_c \neq 0$, the concentration dependence of Orbach spin-lattice relaxation rate is expected to be diminished. This has been already observed experimentally in [3, 8, 9] and is in agreement with the fact that at upper temperature limit the concentration dependence of spin-lattice relaxation time must completely cease. This is because in this temperature limit the predominant relaxation mechanism becomes the Raman process which cannot be bottlenecked. The number of phonons taking part in energy transfer from the spin-subsystem to the liquid helium bath is so big that the phonon temperature does not rise up, during the relaxation process.

In figure 2 we give a diagram which shows the difference between the three situations

As it is known [3, 9] when the dilution of the paramagnetic ions increases the relaxation rate of a bottlenecked process increases, too. Transferring a number of paramagnetic ions from the ground state to the first excited orbital state has the same effect on the relaxation rate. As can be seen in figure 2, the bottleneck effect is diminished at high temperature ($n_c \neq 0$), as compared to the low temperature ($n_c = 0$).

(Received September 2, 1972)

REFERENCES

1. Stoneham, A. M, Proc Phys Soc **86**, 1163, (1965)
2. Culvahouse, J m, and Richards P M, Phys Rev, **178**, 485, (1969)
3. Geschwind, S, Devlin, G F, Cohen, R L, and Chinn, S R, Phys. Rev, **137 A**, 1087, (1965)
4. Cristea, Gh, Thesis, 1971
5. Cristea, Gh, Studia Univ. Babeş—Bolyai, ser Phys (2) **45**, (1972).
6. Brya, W. J and Wagner, P E, Phys Rev, **239**, **147**, (1966)
7. Adde, R, Geschwind, S and Walker, L. R, Proceedings of the XVth Colloque AMPÈRE, Grenoble, sept 1968, 460
8. Cristea, Gh, Bohan, T. L, Stapleton, H J, Phys Rev S Solid State, **4**, 2081, (1971)
9. Cristea, Gh and Stapleton, M J, Proceedings of the XVIth Congress AMPÈRE, Bucharest, sept. 1970, 605
10. Finn, C B P, Orbach, R and Wolf, W P, Proc Phys Soc, **77**, 261 (1961)
11. Kittel, Ch, *Quantum Theory a Solids*, John Wiley and Sons Inc, 1963

ASUPRA EFECTULUI DE LIMITARE FONONICĂ A RELAXĂRII
SPIN-REȚEA PRIN PROCESUL ORBACH

(R e z u m a t)

În lucrare se dezvoltă o teorie a efectului de limitare fononică a procesului Orbach de relaxare spin-rețea, într-o aproximație superioară, când populația primului nivel orbital excitat nu este nulă ci constantă. Rezultatele calculelor arată că în această aproximație, care se poate satisface practic la temperaturi relativ ridicate, influența efectului de limitare fononică se diminuează. Această diminuare se manifestă printr-o mai slabă dependență a vitezei de relaxare spin-rețea Orbach, de concentrația ionilor paramagnetici în probă.

ОБ ЭФФЕКТЕ ФОНОННОГО ОГРАНИЧЕНИЯ СПИН-РЕШЁТЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
ПОСРЕДСТВОМ ПРОЦЕССА ОРБАХА

(Р е з ю м е)

В работе развивается теория фоновногo ограничения процесса Орбахa спин-решётчонной релаксации в высшей аппроксимации, когда популяция первого возбужденного орбитального уровня является не нулевой, а постоянной. Результаты вычислений показывают, что в этой аппроксимации, — которая практически осуществляется при относительно высоких температурах, — влияние эффекта фоновногo ограничения уменьшается. Это уменьшение проявляется более слабой зависимостью скорости спин-решётчонной релаксации Орбахa от концентрации парамагнитных ионов в образце.

VITEZA MOLECULARĂ A SUNETULUI ÎN SOLUȚIILE APOASE ALE CLORURILOR METALELOR ALCALINO-PĂMÎNTOASE

D. AUSLÄNDER și LIA ONIȚIU

Cercetările structurii fazei lichide prin metode ultrasonice au permis stabilirea în mod empiric a unei mărimi independente de temperatură. S-a constatat că lichidele ideale, într-un domeniu destul de larg de temperatură, se caracterizează prin valoarea constantă a raportului dintre coeficientul de temperatură al vitezei de propagare a ultrasunetului și al densității [1]:

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt} \Big/ \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = -3,03 \sim -3 \quad (1)$$

prin integrare obținînd:

$$\frac{M}{\rho} \sqrt[3]{v} = R \quad (2)$$

Independența de temperatură a constantei lui Rao, precum și proprietățile ei aditive și constitutive, oferă posibilități de cercetare ale lichidelor și soluțiilor neideale, prin intermediul abaterilor lui R față de proprietățile menționate [2], [3], [4].

Lucrarea urmărește comportarea soluțiilor apoase ale clorurilor de: Mg, Ca, Sr și Ba cu privire la funcțiile: $R = f(t)$ și $R = f(c)$.

Procedeele experimentale. Pentru determinarea vitezei ultrasunetului s-a utilizat metoda de difracție [5] iar densitățile au fost extrase din tabele de constante [6]. Măsurătorile au cuprins intervalul de temperatură cuprins între 15°C și 45°C pentru 4, respectiv 5 concentrații la fiecare soluție, la care se mai adaugă valorile corespunzătoare ale apei distilate.

Rezultate experimentale. La toate soluțiile și concentrațiile explorate se constată nerealizarea independenței de temperatură a constantei lui Rao; R crește aproximativ liniar, în mod analog variației acestei mărimi în cazul apei. Curbele din fig. 1 prezintă pentru ilustrare funcțiile $R = f(t)$ obținute din măsurătorile efectuate în soluții de CaCl_2 .

Celelalte trei soluții studiate prezintă aceeași comportare, deosebirile constînd numai în privința valorilor lui R la temperaturi și concentrații

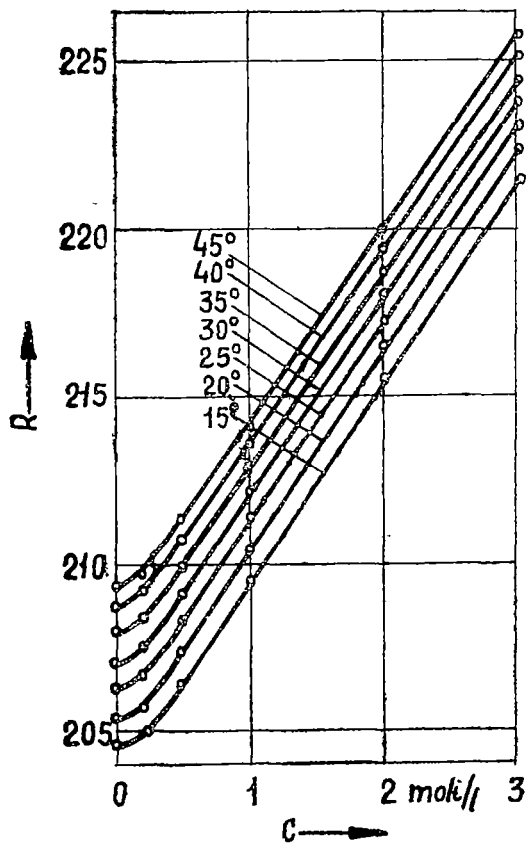


Fig 2 Variația vitezei moleculare a ultrasunetului în funcție de concentrație

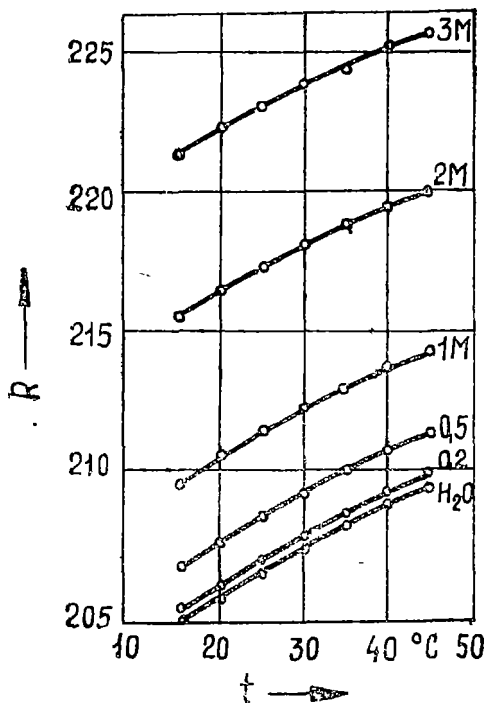


Fig 1 Variația vitezei moleculare a ultrasunetului în funcție de temperatură

identice. Comparativ cu soluțiile apoase ale clorurilor metalelor alcaline se constată absența abaterilor negative crescînde cu concentrația [7].

Variația lui R cu concentrația este ilustrată în fig. 2 pentru soluțiile de CaCl_2 , comportarea celorlalte săruri fiind analoagă.

La toate temperaturile se constată creșterea cu concentrația a constantei lui Rao, domeniul diluțiilor mari, pînă la 0,2 M, se caracterizează printr-o pantă variabilă, care nu se pune în evidență în cazul soluțiilor de cloruri alcaline, urmată de respectarea unei liniarități riguroase.

Măsura abaterii de la idealitate a soluțiilor studiate s-a pus în evidență cu ajutorul expresiei:

$$R_{\text{rel}} = \frac{v_0^{1/3} \rho_t}{v_t^{1/3} \rho_0} \quad (3)$$

considerînd temperatura de 15°C drept valoare de referință. Curbele din fig. 3, care reprezintă variația asocierii relative în funcție de temperatură pentru soluțiile de CaCl_2 , prezintă pante negative, cu deviații pozitive

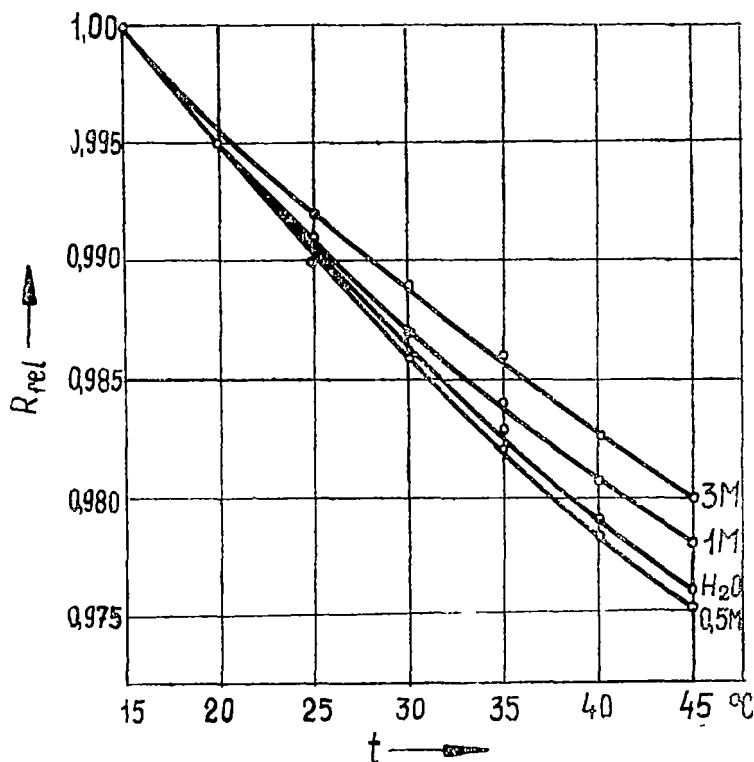


Fig 3 Variația asocierii relative în funcție de temperatură

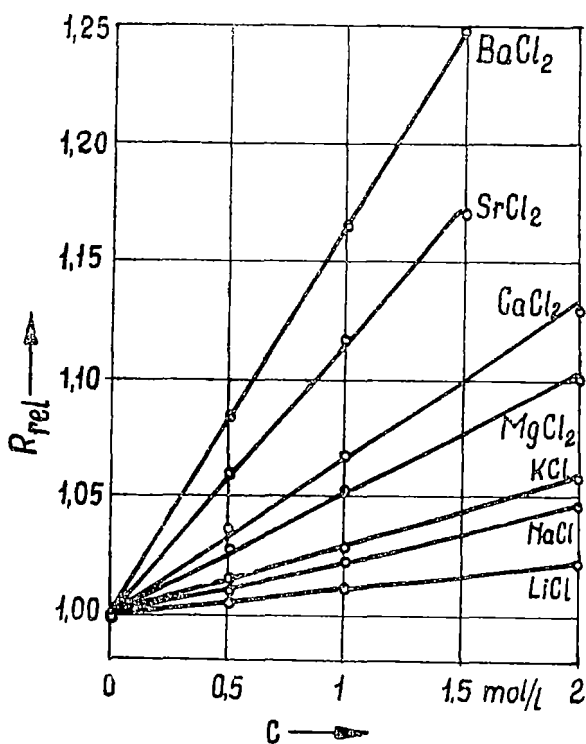


Fig 4 Variația asocierii relative în funcție de concentrație

derea lui R_{rel} cu temperatura, se explică prin structura ei complexă [8]. În realitate nici nu este de așteptat o altă comportare, având în vedere speciile diferite de molecule prezente în apă, în concentrații dependente de temperatură.

Astfel, rezultatele experimentale reflectă modificările structurale cauzate de agitația termică prin deplasarea echilibrului diferitelor specii de molecule, care se suprapune asupra efectului normal de creștere a distanțelor intermoleculare. Același mecanism de rupere progresivă a legăturilor de hidrogen explică creșterea lui R în soluțiile apoase de electroliți.

Acțiunile ion-dipol se manifestă atât în sensul efectului agitației termice asupra structurii apei, cât și invers prin procesul ordonării moleculelor de apă în jurul ionilor prin formarea sferelor de hidratare. Valorile mai scăzute ale asocierii relative indicate prin poziția curbei R_{rel} , situată sub cea corespunzătoare apei la diluțiile mari ale soluțiilor, demonstrează caracterul predominant al desfacerii agregatelor de apă de către ioni față de efectul opus. Creșterea de concentrație, datorită nu-

de la liniaritate. Cu excepția concentrației de 0,5 M, la temperaturi mai mari de 20°C ordinea curbelor corespunde sensului de creștere a concentrației. Se remarcă din nou deosebirea față de comportarea soluțiilor apoase ale electroliților uni-uni-valenți, care prezintă o ordonare inversă a funcțiilor $R_{rel} = f(t)$ la creșterea concentrației.

La temperatură constantă R_{rel} crește liniar cu concentrația, după cum se vede în fig. [4 în care au fost reprezentate și soluțiile clorurilor metalelor alcaline la $t=20^\circ\text{C}$. Ordinea așezării dreptelor corespunde, separat pentru cele două grupe de cationi, aceluiași sens al creșterii razei acestora.

Interpretarea rezultatelor. Abaterea de la legea lui Rao a apei prin creșterea lui R , respectiv scă-

mărului mai mare de ioni, au drept urmare deplasarea echilibrului în favoarea efectului de hidratare.

Proprietățile cationilor sînt reflectate prin intermediul lui R_{rel} corespunzător soluțiilor diferite. Este probabil ca ionii avînd numere mai mici de hidratare să afecteze în măsură considerabil mai mică legăturile de hidrogen, soluțiile prezentînd astfel un grad mai ridicat de asociere. Pe de altă parte însă, se pare că rolul determinant îi revine sarcinii și nu dimensiunilor ionilor, după cum rezultă din compararea cationilor cu sarcini diferite, avînd raze aproximativ egale.

Concluzii. 1. Viteza moleculară a ultrasunetului variază cu temperatura și cu concentrația în soluțiile apoase ale clorurilor metalelor alcalino-pămîntoase.

2. Asocierea relativă scade cu temperatura și crește cu concentrația soluțiilor, corespunzător sarcinii și dimensiunilor ionilor.

(Intrat în redacție la 21 septembrie 1972)

BIBLIOGRAFIE

- 1 Otohiko Nomoto, J Phys Soc Japan, **21**, 4, 569—571, (1966)
- 2 Subrahmanian, S V, Acustica, **13**, 2, 111, (1963)
- 3 Otohiko Nomoto, Bul Chem Soc Japan, **44**, 1, 16—19, (1971).
- 4 Rao, M. Seshagiri, Rao B Ramachandra, Nature, 1961.
- 5 Țîntea H, Lia Onișiu, Auslander, D, Studia Univ. Babeș—Bolyai, ser. Math-Phys, **1**, (1969)
- 6 Timmermans, I, *The Physico-Chemical Constants of binary Sistem*, III, New-York, 1960
- 7 Auslander, D, Onișiu, L, 7th Int Congr. Ac, Budapest, 49—53, 1971
- 8 Otohiko Nomoto, J Phys Soc Japan, **11**, 11, 1149—1152 (1956)

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СКОРОСТЬ ЗВУКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНО—ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Резюме)

В работе изучается связь между молекулярной скоростью ультразвука и температурой, соответственно концентрацией, в ряде водных растворов хлоридов; константа Рао вычислялась по значениям скорости распространения, определенной экспериментально методом дифракции

Установлено отклонение всех растворов от закона Рао, причем были выявлены посредством R_{rel} эффекты ассоциации, характерные для катионов изучаемых растворов

LA VITESSE MOLÉCULAIRE DU SON DANS LES SOLUTIONS
AQUEUSES DES CHLORURES DES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX

(R é s u m é)

L'étude traite de la dépendance de la vitesse moléculaire de l'ultrason de la température et la concentration, dans une série de solutions aqueuses de chlorures, la constante de Rao a été calculée avec les valeurs de la vitesse de propagation déterminée expérimentalement par la méthode de diffraction

On a constaté l'écart de toutes les solutions de la loi de Rao, mettant en évidence par l'intermédiaire de R_{1e1} des effets d'association spécifiques aux cations des solutions étudiées.

O TEORIE STATISTICĂ A AMESTECULUI TURBULENT DEDUSĂ DINTR-UN MODEL UNIDIMENSIONAL

STELIANA CODREANU

1. Introducere. În cadrul fizicii fenomenelor neliniare un loc important îl ocupă studiul turbulenței. Metodele de investigare ale acestui fenomen sînt de regulă metode statistice. Aceste metode însă conduc la o ierarhie de ecuații cuplate, în care numărul ecuațiilor este mai mic decît cel al necunoscutelor. Deoarece toate informațiile fizice referitoare la sistemul turbulent considerat sînt conținute în această ierarhie, problema centrală a studiului devine astfel închiderea ierarhiei de ecuații. Cu alte cuvinte problema se reduce la găsirea unor argumente plauzibile atît matematic cît și fizic, care să permită limitarea la un sistem finit de ecuații cu un număr finit de necunoscute.

Recent W. P. M. Malfliet [1] a prezentat o metodă de închidere a ierarhiei aplicînd ideile lui N. N. Bogoliubov [2] la studiul turbulenței omogene slabe. Metoda sa, care conduce la rezultate interesante, a fost aplicată pe o ecuație model unidimensională în cazul turbulenței hidrodinamice obișnuite [3] și extinsă apoi la cazul turbulenței M.H.D. [4].

Un fenomen al cărui studiu conduce de asemenea la o problemă de închidere este acela al amestecului unei cantități scalare (masă sau căldură) într-un cîmp de viteză turbulent [5]. Aici problema de închidere apare datorită nelinearității în variabilele stochastice, cu toate că ecuația de conservare satisfăcută de cantitatea scalară este o ecuație liniară. Se poate astfel ușor o analogie între viteza turbulență și cantitatea scalară [6].

În cele ce urmează ne propunem să utilizăm metoda propusă de Malfliet pentru a stabili ecuația dinamică a spectrului cantității scalare.

2. Stabilirea ecuațiilor fundamentale. Fie ecuația:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + v \frac{\partial \theta}{\partial x} - \chi \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = 0 \quad (1)$$

care descrie comportarea fluctuației cantității scalare unidimensionale $\theta(x, t)$ [7]. În această ecuație χ este difuzivitatea moleculară, iar $v(x, t)$ -fluctuația vitezei.

Admitem că $v(x, t)$ satisface o ecuație de tip Burgers :

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial x} - \nu \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = 0 \quad (2)$$

unde ν este vîscozitatea cinematică.

Sistemul fizic este astfel considerat încît .

$$\langle v(x, t) \rangle = \langle \theta(x, t) \rangle = 0 \quad (3)$$

paranteza indicînd media pe un „ansamblu” de fluide

Pentru a analiza fluctuațiile mărimilor fizice considerate, se dovedește a fi utilă introducerea transformărilor lui Fourier în funcție de soluțiile ecuațiilor lor linearizate :

$$v(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} v(k, t) e^{ikx - \nu k^2 t} dk \quad (4)$$

și

$$\theta(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(k, t) e^{ikx - \chi k^2 t} dk \quad (5)$$

cu $v(k, t) = v^*(-k, t)$ și $\theta(k, t) = \theta^*(-k, t)$ — condiția de realitate

Existența acestor transformări implică admiterea faptului că toate fluctuațiile pot fi reprezentate prin unde cu diferite numere de undă k

Admitem de asemenea că :

$$v(k = 0, t) = \theta(k = 0, t) = 0 \quad (6)$$

această condiție exprimînd faptul că avem de-a face numai cu cantități fluctuante care au media spațială nulă.

Ținînd cont de transformările (4) și (5), ecuațiile (1) și (2) devin

$$\frac{\partial \theta(k)}{\partial t} = -i \int_{-\infty}^{+\infty} k' \theta(k') v(k - k') e^{-2\chi(k'^2 - k k') t} dk' \quad (7)$$

$$\frac{\partial v(k)}{\partial t} = \frac{-ik}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} v(k') v(k - k') e^{-2\nu(k'^2 - k k') t} dk' \quad (8)$$

La stabilirea ecuației (7) am considerat cazul cînd $\nu = \chi$, adică numărul lui Prandtl egal cu unitatea ($Pr = \frac{\nu}{\chi} = 1$). De asemenea am omis aici și în continuare, pentru simplitate, scrierea dependenței de t a mărimilor θ și v , aceasta subînțelegîndu-se.

Din ecuația (7) se observă că variația în timp a lui θ (de exemplu a unei unde termice dacă $\theta =$ temperatura) la un k dat se datorește interacțiunii neliniare a acestei mărimi cu viteza v la numere de undă diferite.

Sistemul ecuațiilor (7), (8) reprezintă sistemul fundamental în studiul problemei propuse. Din păcate însă, sub această formă, ecuațiile de mai sus nu conțin într-o formă accesibilă informații fizice, astfel că în continuare vom introduce în studiu așa numitele funcții de undă de corelare de diferite ordine

3. Funcții de undă de corelare. De la început am considerat că $\langle \theta(x, t) \rangle = \langle v(x, t) \rangle = 0$, astfel că și $\langle \theta(k, t) \rangle = \langle v(k, t) \rangle = 0$.

Să considerăm acum valoarea medie a produsului a două asemenea mărimi la același moment t dar în puncte x diferite. Spre exemplu :

$$\langle v(x, t)v(x + r, t) \rangle = R(x, r, t) \quad (9)$$

Această funcție reprezintă o funcție de corelare de ordinul doi a vitezei, iar r este distanța de corelare. Admițind că sistemul turbulent considerat de noi este omogen, funcția R trebuie să fie un invariant față de translația comună a punctelor x și $x + r$, adică :

$$R(x, r, t) = R(r, t) \quad (10)$$

Pentru că de la început ne-am situat analiza în spațiul k , este util să introducem și transformata Fourier a acestei funcții R :

$$R(r, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(k, t)e^{ikr} dk \quad (11)$$

În această relație funcția $E(k, t)$ este o funcție de undă de corelare de ordinul doi sau o funcție spectrală a mărimii fluctuante v . Se poate observa ușor că dacă $r = 0$, atunci

$$\frac{1}{2} R(0, t) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} E(k, t) dk = \frac{1}{2} \langle v(x, t)^2 \rangle \quad (12)$$

astfel că $E(k, t)$ reprezintă o densitate de energie în spațiul k , adesea în literatură fiind numită funcția spectrală a energiei.

În mod cu totul analog vom considera și funcția spectrală a mărimii $\theta(k, t)$.

$$\langle \theta(x, t)\theta(x + r, t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} E(k, t)e^{ikr} dk \quad (13)$$

Se poate arăta ușor că aceste funcții $E(k, t)$ și $E_0(k, t)$ satisfac următoarele relații :

$$\langle e^{-vk_1^2 t} v(k_1, t) e^{-vk_2^2 t} v(k_2, t) \rangle = E(k_1, t) \delta(k_1 + k_2) \quad (14)$$

$$\langle e^{-\chi k_1^2 t} \theta(k_1, t) e^{-\chi k_2^2 t} \theta(k_2, t) \rangle = E(k_1, t) \delta(k_1 + k_2) \quad (15)$$

sau

$$\langle v(k_1) v(k_2) \rangle = F(k_1) \delta(k_1 + k_2) \quad (16)$$

$$\langle \theta(k_1) \theta(k_2) \rangle = F(k_1) \delta(k_1 + k_2) \quad (17)$$

în care

$$F(k) = E(k) e^{2vk^2} \quad (18)$$

și

$$F_0(k) = E_0(k) e^{2\chi k^2} \quad (19)$$

Apariția funcției δ în aceste relații este o consecință a presupunerii turbulenței omogene. Corelările de tipul $\langle \theta v \rangle$ le neglijăm *a priori*. Funcțiile F_0 , F respectiv E_0 , E sînt funcții reale și pare.

În mod similar celor arătate mai sus se pot defini și funcții de undă de corelare de ordin mai înalt. Astfel vom avea funcții de corelare de ordinul trei.

$$\langle v(k_1, t) v(k_2, t) v(k_3, t) \rangle = L(k_1, k_2, t) \delta(k_1 + k_2 + k_3) \quad (20)$$

$$\langle \theta(k_1, t) v(k_2, t) \theta(k_3, t) \rangle = S(k_1, k_2, t) \delta(k_1 + k_2 + k_3) \quad (21)$$

precum și corelări de ordinul patru de tipul $\langle v(k_1, t) v(k_2, t) v(k_3, t) v(k_4, t) \rangle$ și $\langle \theta(k_1, t) v(k_2, t) v(k_3, t) \theta(k_4, t) \rangle$. Corelările de ordinul patru, conform cu o ipoteză generalizată a lui Millionșcikov [3] pot fi scrise sub forma :

$$\begin{aligned} \langle v(k_1, t) v(k_2, t) v(k_3, t) v(k_4, t) \rangle = & G(k_1, k_2, k_3) \delta(k_1 + k_2 + k_3 + k_4) + \\ & + F(k_1) F(k_3) \delta(k_1 + k_2) \delta(k_3 + k_4) + \\ & + F(k_1) F(k_4) \delta(k_1 + k_3) \delta(k_4 + k_2) + \\ & + F(k_1) F(k_2) \delta(k_1 + k_4) \delta(k_2 + k_3) \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \langle \theta(k_1, t) v(k_2, t) v(k_3, t) \theta(k_4, t) \rangle = & H(k_1, k_2, k_3) \delta(k_1 + k_2 + k_3 + k_4) + \\ & + F_0(k_1) F(k_2) \delta(k_1 + k_4) \delta(k_2 + k_3) \end{aligned} \quad (23)$$

Noțiunile introduse mai sus permit stabilirea ecuației dinamice a spectrului mărimii θ , care este și scopul prezentei lucrări. Menționăm că toate informațiile referitor la spectrul mărimii v le considerăm cunoscute și în acest sens facem referire la articolul lui Malfliet [3].

Vom arăta în continuare că încercarea de a deduce ecuația pentru funcția de corelare F_θ conduc la o ierarhie de ecuații, așa cum am anunțat în introducere.

4. Stabilirea ierarhiei de ecuații. Plecând de la ecuația (7) și observând că .

$$\frac{\partial}{\partial t} [\theta(k_1) \theta(k_2)] = \left[\frac{\partial \theta(k_1)}{\partial t}, \theta(k_2) \right] + [k_1 \rightleftharpoons k_2] \quad (24)$$

putem scrie :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\theta(k_1) \theta(k_2)] = \left[-v \int_{-\infty}^{+\infty} k' \theta(k') v(k_1 - k') \theta(k_2) e^{-2\chi(k'^2 - k_1 k')} dk' + [k_1 \rightleftharpoons k_2] \right] \quad (25)$$

Mediind ecuația (25) și ținând cont de relațiile (17) și (21) avem .

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_\theta(k_1)}{\partial t} \delta(k_1 + k_2) &= \left[-v \int_{-\infty}^{+\infty} k' S(k', k_1 - k') e^{-2\chi(k'^2 - k_1 k')} \delta(k_1 + k_2) dk' \right] + \\ &+ [k_1 \rightleftharpoons k_2] \end{aligned} \quad (26)$$

Integrând ecuația (26) în raport cu k_2 și făcând apoi schimbarea $k_1 \rightarrow k$, obținem :

$$\frac{\partial F_\theta(k)}{\partial t} = \left[-v \int_{-\infty}^{+\infty} k' S(k', k - k') e^{-2\chi(k'^2 - k k')} dk' \right] + [k \rightarrow -k] \quad (27)$$

Se observă astfel că în ecuația pentru funcția de corelare de ordinul doi a apărut și funcția de corelare de ordinul trei $S(k', k - k')$. Ecuația pentru această din urmă funcție de corelare se poate obține plecând de la ecuațiile (7) și (8) și observând că .

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\theta(k_1) v(k_2) \theta(k_3)] &= \left[\frac{\partial \theta(k_1)}{\partial t} v(k_2) \theta(k_3) \right] + [k_1 \rightleftharpoons k_3] + \\ &+ \left[\frac{\partial v(k_2)}{\partial t} \cdot \theta(k_1) \theta(k_3) \right] \end{aligned} \quad (28)$$

Astfel după mediere obținem :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \theta(k_1) v(k_2) \theta(k_3) \rangle &= \left[-v \int_{-\infty}^{+\infty} k' \langle \theta(k') v(k_1 - k') v(k_2) \theta(k_3) \rangle e^{-2\chi(k'^2 - k_1 k')} dk' \right] + \\ &+ [k_1 \rightleftharpoons k_3] - \frac{v k_2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle v(k') v(k_2 - k') \theta(k_1) \theta(k_3) \rangle e^{-2\chi(k'^2 - k_2 k')} dk' \end{aligned} \quad (29)$$

Ținând cont de relațiile (21) și (23) ecuația (29) devine :

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(k_1, k_2)}{\partial t} \delta(k_1 + k_2 + k_3) = & -i \int_{-\infty}^{+\infty} k_0 H(k_0, k_1 - \\ & - k_0, k_2) e^{-2\chi(k_0^2 - k_1 k_0)t} \delta(k_1 + k_2 + k_3) dk_0 - i \int_{-\infty}^{+\infty} k_0 H(k_0, k_3 - \\ & - k_0, k_2) e^{-2\chi(k_0^2 - k_2 k_0)t} \delta(k_1 + k_2 + k_3) dk_0 - \frac{i k_2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} H(k_0, k_2 - k_0, k_1) \times \\ & \times e^{-2\chi(k_0^2 - k_1 k_0)t} \delta(k_1 + k_2 + k_3) dk_0 + i k_3 F_0(k_3) F(k_1 + k_3) e^{-2\chi(k_3^2 + k_1 k_3)t} \times \\ & \times \delta(k_1 + k_2 + k_3) + i k_1 F_0(k_1) F(k_1 + k_3) e^{-2\chi(k_1^2 + k_1 k_3)t} \delta(k_1 + k_2 + k_3) \end{aligned} \quad (30)$$

Integrând ecuația (30) în raport cu k_3 și apoi făcând schimbarea $k_1 \rightarrow k'$ și $k_2 \rightarrow k - k'$ obținem

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t}(k', k - k') = & -i \int_{-\infty}^{+\infty} k_0 H(k_0, k' - k_0, k - k') e^{-2\chi(k_0^2 - k' k_0)t} dk_0 - \\ & - i \int_{-\infty}^{+\infty} k_0 H(k_0, -k - k_0, k - k') e^{-2\chi(k_0^2 + k k_0)t} dk_0 - \\ & - i \frac{(k - k')}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} H(k_0, k - k' - k_0, k') e^{-2\chi(k_0^2 - (k - k') k_0)t} dk_0 - \\ & - i k F_0(k) F(k - k') e^{-2\chi(k^2 - k k')t} + i k' F_0(k') F(k - k') e^{-2\chi(k'^2 - k k')t} \end{aligned} \quad (31)$$

Se observă ușor că ecuația (31) pentru funcția de corelare de ordinul trei conține și funcția de corelare de ordinul patru. Acest procedeu poate fi continuat la infinit, sistemul de ecuații obținut formînd o ierarhie de ecuații. Rezolvarea unui asemenea sistem de ecuații este desigur imposibilă, de aceea în acest stadiu se impune introducerea unor considerente suplimentare care să limiteze șirul de ecuații.

Atenția noastră se va îndrepta în special spre găsirea ecuației care să conțină numai pe F_θ (deci E_θ) ca necunoscută.

5. Ecuația dinamică a lui $E_\theta(k, t)$. Pentru închiderea ierarhiei vom face apel la metoda de dezvoltare a lui Bogoliubov [2]. Aplicarea acestei metode necesită introducerea unui parametru formal mic $\epsilon < 1$. Motivarea considerării acestui parametru este dată de faptul că ne referim la un sistem turbulent slab, în care fluctuațiile sînt mici dar în același timp

suficient de mari pentru ca să interacționeze neliniar. Acest fapt ne permite să presupunem corelările duble de $O(\varepsilon)$, corelările triple de $O(\varepsilon^2)$ și așa mai departe. De aici posibilitatea de închidere a lanțului de ecuații prin neglijarea termenilor în care ε apare la o putere suficient de mare.

Conform cu aceste considerente și utilizând o notație formală [8] în care operatorul $\frac{\partial}{\partial t}$ se înlocuiește cu $\frac{\partial}{\partial t_0} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial t_1} + \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial t_2} + \dots$, din ecuațiile (27) și (31) deducem că:

— în $O(\varepsilon)$:

$$\frac{\partial F_{\theta}(k)}{\partial t_0} = 0 \quad (32)$$

— în $O(\varepsilon^2)$:

$$\frac{\partial F_{\theta}(k)}{\partial t_1} = \left[-i \int_{-\infty}^{+\infty} k' S(k', k - k') e^{-2\chi(k'^2 - k k') t_0} dk' \right] + [k \rightarrow -k] \quad (33)$$

și

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(k', k - k')}{\partial t_0} = & -i k F_{\theta}(k) F(k - k') e^{-2\chi(k'^2 - k k') t_0} + \\ & + i k' F_{\theta}(k') F(k - k') e^{-2\chi(k'^2 - k k') t_0} \end{aligned} \quad (34)$$

De asemenea este cunoscut faptul [3] că în $O(\varepsilon)$ și

$$\frac{\partial F(k)}{\partial t_0} = 0 \quad (35)$$

Relațiile (32) și (35) ne permit să considerăm în prima aproximație $F_{\theta}(k)$ și $F(k)$ independente de t_0 , astfel că integrând ecuația (34) în raport cu t_0 obținem soluția particulară:

$$S(k', k - k') = \frac{i}{2\chi} \frac{F_{\theta}(k) F(k - k')}{k - k'} e^{-2\chi(k'^2 - k k') t_0} - \frac{i}{2\chi} \frac{F_{\theta}(k') F(k - k')}{k' - k} e^{-2\chi(k'^2 - k k') t_0} \quad (36)$$

Substituind relația (36) în ecuația (33) obținem:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{\theta}(k)}{\partial t_1} = & \frac{1}{\chi} \int_{-\infty}^{+\infty} k' \frac{F_{\theta}(k) F(k - k')}{k - k'} e^{-2\chi(k - k')^2 t_0} dk' + \frac{1}{\chi} \int_{-\infty}^{+\infty} k' \frac{F_{\theta}(k') F(k - k')}{k - k'} \times \\ & \times e^{-4\chi(k'^2 - k k') t_0} dk' \end{aligned} \quad (37)$$

la deducerea căreia am ținut cont de paritatea funcțiilor $F_{\theta}(k)$ și $F(k)$.

În continuare, trecând la limita $\varepsilon \rightarrow 1$ astfel că $t_0, t_1, t_2, \dots \rightarrow t$ și ținând cont de relațiile (18) și (19), ecuația (37) devine:

$$\frac{\partial E_1(k)}{\partial t} = \frac{1}{\chi} \int_{-\infty}^{+\infty} k' \frac{E_{\theta}(k) E(k - k')}{k - k'} dk' + \frac{1}{\chi} \int_{-\infty}^{+\infty} k' \frac{E_{\theta}(k') E(k - k')}{k - k'} dk' - 2\chi k^2 E_{\theta}(k) \quad (38)$$

pentru $\chi = \nu$.

Ecuația (38) reprezintă ecuația dinamică căutată, care mai poate fi scrisă sub o formă obișnuită [6]:

$$\frac{\partial E_{\theta}(k)}{\partial t} = T_{\theta}(k) - 2\chi k^2 E_{\theta}(k) \quad (39)$$

în care $T_{\theta}(k)$ este termenul de transfer.

Se poate vedea astfel că variația în timp a spectrului cantității θ are loc datorită transferului acestei mărimi, ceea ce conduce la o redistribuire a mărimii fluctuante pe diferite numere de undă k , precum și datorită influenței difuziei moleculare.

6. Concluzii. Plecînd de la un sistem de ecuații unidimensionale pentru mărimile $\theta(x, t)$ și $v(x, t)$ și utilizînd o metodă similară celei propuse de Malfliet, am obținut o ecuație dinamică pentru funcția spectrală $E_{\theta}(k, t)$. Dacă prin $\theta(k, t)$ înțelegem fluctuațiile de temperatură, atunci $E_{\theta}(k, t)$ ar putea fi considerată ca o măsură a neomogenității cîmpului termic. Ecuația (38) arată astfel că variația în timp a acestei mărimi se datorește atât influenței termoconductibilității χ , cît și interacțiunii ei cu energia cinetică a turbulenței.

(Intrat în redacție la 24 ianuarie 1973)

BIBLIOGRAFIE

- 1 Malfliet, P. W. M., *Physica*, **59**, 321 (1972)
- 2 Bogoliubov, N. N., *Studies in Statistical Mech.*, **1**, 1972
- 3 Malfliet, W. P. M., *Physica*, **45**, 257, (1969)
- 4 Malfliet, W. P. M., Proc 9th International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Bucharest, 391, 1969
- 5 Lee, J., *Phys of Fluids*, **9**, 5, 363, (1966)
- 6 Corrsin, S., *J Appl Phys*, **22**, 469, (1951)
- 7 Monin, A. S., Iaglom, A. M., *Statisticeskaja gidromehanika*, 1-2, Izd Nauka, Moskva, 1965
- 8 Sandri, G., *Ann Phys*, **24**, 332, (1963)

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТУРБУЛЕНТНОЙ СМЕСИ, ВЫВЕДЕННАЯ ИЗ ОДНОМЕРНОЙ МОДЕЛИ

(Резюме)

Автор выводит уравнение спектра скалярного количества, применяя метод, предложенный Малфлиетом

A STATISTICAL THEORY FOR TURBULENT MIXING DEDUCED FROM A ONE-DIMENSIONAL MODEL

(Summary)

Using the method proposed by Malfliet, the equation for the spectrum of the scalar quantity is deduced.

LES AVANTAGES DE LA MODULATION EN IMPULSIONS DANS L'ENREGISTREMENT DE LA DISPERSION ROTATOIRE

EMIL TĂTARU

La méthode du modulateur Faraday est la plus utilisée pour l'enregistrement de la dispersion rotatoire. Jusqu'à présent on a utilisé la modulation sinusoïdale qui a l'inconvénient d'introduire des erreurs de mesure matérialisée dans la dépendance de la ligne de zéro de la longueur d'onde. Dans le but de diminuer ces erreurs, des conditions sévères sur la purification spectrale du signal de modulation et sur l'atténuation de la seconde harmonique s'imposent [1—3].

Dans la note que nous présentons nous montrerons que ces erreurs peuvent être écartées en utilisant la modulation Faraday en impulsions rectangulaires symétriques.

Soit i_a — le courant anodique du photomultiplicateur, φ_p — la rotation introduite par l'échantillon, $\varphi_F(t)$ — la rotation variable avec le temps, causée par le modulateur Faraday et A — une constante, alors, pour des petits angles près de l'extinction on peut écrire :

$$i_a = A [\varphi_p + \varphi_F(t)]^2 \quad (1)$$

Dans le cas de la modulation sinusoïdale $\varphi_F(t) = \varphi_m \sin \omega t$ (ω — la pulsation de modulation), en tenant compte que $\varphi_p \ll \varphi_m$ la relation (1) devient :

$$i_a = A \left(\frac{1}{2} \varphi_m^2 + 2\varphi_p \varphi_m \sin \omega t - \frac{1}{2} \varphi_m^2 \cos 2\omega t \right) \quad (2)$$

La relation (2) relève la présence indésirable, à la sortie, de la deuxième harmonique, qui est plus puissante que l'harmonique fondamentale proportionnelle à la rotation introduite par l'échantillon. D'autre part de la relation (1) on peut observer aisément que si $\varphi_F(t)$ contient en plus de l'harmonique fondamentale la deuxième harmonique, on obtient un signal parasite à la pulsation ω même si $\varphi_p = 0$. Les erreurs de mesure causées par l'impureté du signal de modulation et par la présence de la deuxième

harmonique à la sortie dépendent de φ_m qui est fonction de la longueur d'onde. C'est pour cela que ces erreurs viennent se matérialiser dans la dépendance de la ligne de zéro en rapport avec la longueur d'onde.

Considérons maintenant que la modulation Faraday $\varphi_F(t)$ a la forme des impulsions rectangulaires symétriques avec une composante continue, qui est égale avec zéro. Le développement en série Fourier est [4]

$$\varphi_F(t) = \frac{4\varphi_m}{\pi} \left[\sin \omega t + \frac{1}{3} \sin 3\omega t + \dots + \frac{1}{2p+1} \sin (2p+1)\omega t + \dots \right] \quad (3)$$

et

$$\varphi_F^2(t) = \varphi_m^2$$

En introduisant (3) en (1) on obtient

$$i_a = A \left\{ \varphi_m^2 + \frac{8\varphi_m\varphi_p}{\pi} \left[\sin \omega t + \frac{1}{3} \sin 3\omega t + \dots + \frac{1}{2p+1} \sin (2p+1)\omega t + \dots \right] \right\} \quad (4)$$

La relation (4) nous prouve que dans le cas de la modulation en impulsions, les harmoniques supérieures sont plus petites que la fondamentale et que pour $\varphi_p = 0$ l'harmonique fondamentale est zéro. Dans le cas où le signal de modulation s'écarte de la forme idéale, pour que i_a et en conséquence, $\varphi_F^2(t)$ ne contiennent pas l'harmonique fondamentale, il est nécessaire que $\varphi_F(t)$ ait des alternances symétriques. D'autre part il est à souhaiter que l'écart de la forme rectangulaire soit le plus petit possible parce que dans ce cas l'amplitude de la seconde harmonique sera petite.

Par conséquent, en utilisant une modulation Faraday, ayant la forme des impulsions symétriques avec une petite déviation de la forme rectangulaire on écarte les inconvénients de la modulation sinusoïdale concrétisés dans la dépendance de la ligne de zéro en rapport avec la longueur d'onde. Il faut mentionner le fait que l'utilisation de la modulation en impulsions crée des conditions de filtrage plus favorables dans le canal du stabilisateur de courant anodique continu du photomultiplicateur et permet l'utilisation optimum des dispositifs électroniques de puissance.

En ce qui concerne le rapport signal-bruit, dans le cas de la modulation sinusoïdale nous avons [1, 5]

$$\left(\frac{S}{B} \right)_s = \varphi_p \sqrt{\frac{2A}{e\Delta f}} \quad (5)$$

où e — la charge de l'électron et Δf représente la bande passante du système d'enregistrement. Pour la modulation en impulsions la valeur efficace du signal utile est

$$S \propto \frac{8\varphi_p\varphi_m}{\pi\sqrt{2}} A$$

et la valeur efficace du bruit a l'expression

$$B\alpha \sqrt{2eA\varphi_m^2\Delta f}$$

En conséquence

$$\left(\frac{S}{B}\right)_i = \frac{4\varphi_p}{\pi} \sqrt{\frac{A}{e\Delta f}} \quad (6)$$

En comparant les relations (5) et (6) nous arrivons à la conclusion que le rapport signal-bruit dans le cas de la modulation en impulsions subit une diminution nonessentielle d'environ 10% par rapport à la modulation sinusoïdale.

(Manuscrit reçu le 26 mars 1973)

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Billardon, M, Ann Phys, 7, 233 (1962)
- 2 Forsythe, J G Kieselbach, R. Shashoua, V E Appl Opt, 6, 699 (1967)
- 3 Sharonov, Yu A, Opt Spectr, 25, 514 (1968)
- 4 Angot, A, Compléments de mathématiques, Ed Rev d'Optique, Paris, 1961
- 5 RCA Technical Manual PT-60, 1963

AVANTAJELE MODULAȚIEI ÎN IMPULSURI LA ÎNREGISTRAREA DISPERSIEI ROTATORII

(R e z u m a t)

[Se arată că utilizarea modulației în impulsuri la înregistrarea dispersiei rotatorii înlătură neajunsul modulației sinusoidale de dependență a lincei de zero în raport cu lungimea de undă, fără a altera sensibil raportul semnal zgomot

ПРЕИМУЩЕСТВА ИМПУЛЬСНОЙ МОДУЛЯЦИИ ПРИ РЕГИСТРАЦИИ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ

(Р е з ю м е)

Показывается, что применение импульсной модуляции при регистрации вращательной дисперсии устраняет недостаток синусоидальной модуляции как зависимость нулевой линии от длины волны, не изменяя чувствительно отношения сигнал-шум



PROPRIETĂȚILE PĂTURILOR CILINDRICE DE Ni—Fe DEPUSE ELECTROLITIC ÎN CÎMP MAGNETIC

P. LAMOTH, I. MUȘCUTARIU

1. Introducere. Knner și Zinn [1], plecând de la considerațiile teoretice ale lui Néel [2] și Taniguchi [3], au arătat că unele proprietăți magnetice ale păturilor subțiri de Ni—Fe se datoresc ordonării perechilor de atomi de fier. Reluând studiul acestor pături [4], cu scopul de a stabili în ce măsură tensiunile interne și defectele de structură pot modifica energia de activare a rotațiilor perechilor atomilor de fier, ei ajung la concluzia că energia de activare trebuie să crească. Sloan-czewski [5] explică anizotropia și forma ciclurilor de histereză a păturilor subțiri de Ni—Fe prin două mecanisme, unul pe bază de tensiuni și altul bazat pe ordonarea pe o direcție a perechilor de atomi de fier.

Unul dintre autori a cercetat [6] structura de domenii și anizotropia magnetică uniaxială indusă — în păturile subțiri nemagnetostrictive de Ni—Fe sub formă de disc — de câmpul magnetic prezent în timpul depunerilor. Bazați pe importanța obținerii unor pături nemagnetostrictive de Ni—Fe, cu anumite proprietăți magnetice, potrivite pentru a fi aplicate în practică, în lucrarea de față ne-am propus să urmărim modificarea caracteristicilor magnetice a păturilor cilindrice nemagnetostrictive de Ni—Fe, sub influența câmpului magnetic prezent în timpul depunerilor.

Păturile de Ni—Fe au fost depuse [7] în câmp magnetic nul sau de anumite valori, aplicat paralel la suprafața suportilor cilindrici din cupru. Magnetizarea de saturație M_s , s-a calculat cu relația (8):

$$M_s = K \frac{1}{\mu_0 \cdot n \cdot V} \cdot Y$$

unde $K = S_y/a$, V_p — volumul probei; n — numărul de spire din bobina de sondaj, Y — deflecția pe verticală a spotului; S_y — sensibilitatea deflecției pe verticală a osciloscopului; a — constanta instalației.

Constanta K s-a determinat experimental prin aplicarea la bornele integratorului a unei tensiuni cunoscute. Câmpul coercitiv H_c și câmpul de saturație H_s s-au scos din ciclurile de histereză.

2. Rezultate experimentale. Câmpul magnetic, aplicat în timpul depunerilor, determină întotdeauna apariția axei de ușoară magnetizare paralel cu câmpul [9]. Aceasta a fost evidențiat prin determinarea direcției de ușoară magnetizare, atât cu ajutorul magnetometrului de torsiune, cât și din structura de domenii [6]

În fig. 1 sînt prezentate ciclurile de histereză de-a lungul axei păturilor depuse în câmp magnetic de diferite intensități, aplicat coaxial cilindrului. Analizînd oscilogramele se constată modificarea ciclurilor de histereză sub influența câmpului magnetic. Diagramele permit de-

terminarea variației factorului de remanență $r = \frac{M_r}{M_s}$,

de rectangularitate $R = \frac{H_c}{H_s}$, precum și a al-

tor mărimi caracteristice ciclurilor de histereză, funcție de intensitatea câmpului magnetic de depunere H_d (M_r — magnetizarea remanentă pe direcția obținerii saturației M_s) Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1 și fig 2, 3 și 4

Câmpul magnetic $H_d = 8$ Oe ($H_d < H_k$, H_k — câmpul de anizotropie), aplicat tot timpul depunerii, determină modificarea, isesizabilă măsurătorilor noastre, a magnetizării de saturație M_s (fig 1, a și b) și a câmpului de saturație H_s , față de valorile M_{s0} și H_{s0} , corespunzătoare păturilor depuse în câmp nul. De asemenea nu se modifică nici remanența. În același timp câmpul de 8 Oe produce modificare însemnată rectangularității ciclului de histereză (tabelul 1) prin schimbarea câmpului coercitiv

La depuneri în câmp magnetic $H_d > H_k$ ($H_k \cong 50$ Oe) (fig. 1, c, d, e), acesta determină variații considerabile, față de depunerile în câmp magnetic nul, atât asupra magnetizării de saturație, rectangularității și câmpului de saturație, cât și asupra câmpului coercitiv H_c .

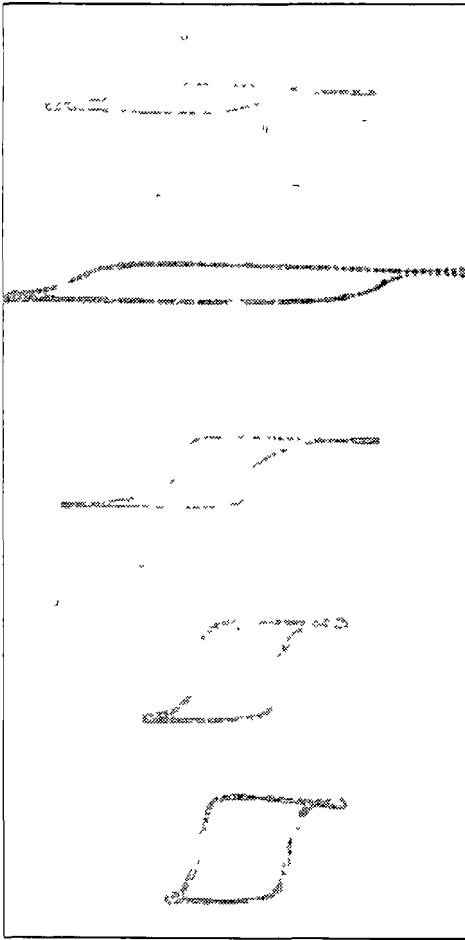


Fig 1 a $H_d = 0$ Oe, $d = 0,73 \mu\text{m}$, b $H_d = 8$ Oe, $d = 0,73 \mu\text{m}$, c $H_d = 500$ Oe, $d = 0,86 \mu\text{m}$, d $H_d = 100$ Oe, $d = 0,67 \mu\text{m}$, e $H_d = 200$ Oe, $d = 0,57 \mu\text{m}$

Astfel, magnetizarea de saturație crește (fig. 2) iar câmpul de saturație scade (fig. 3), tinzând la valori constante pentru câmpuri de depunere de peste 200 Oe. Aceste mărimi au variație mică pentru păturile depuse la 250 Oe față de cele depuse la 100 Oe.

Spre deosebire de acestea, abaterea absolută de la rectangularitate raportată la câmpul coercitiv suferă o scădere pronunțată (fig. 4), tinzând la valoarea zero pentru câmpul de depunere de aproximativ 340 Oe, obținut prin extrapolare.

3. Discuții și concluzii. Depunerile în câmpuri mai intense decât câmpul de anizotropie, față de depunerile în câmp egal cu H_k , nu determină creșterea magnetizării de saturație și nici îngustarea ciclului de histereză, ci îmbunătățește rectangularitatea. Acest rezultat are importanță deosebită în găsirea tehnologiei de obținere a păturilor cilindrice cu ciclul de histereză rectangular și anizotropie uniaxială pronunțată.

Creșterea, pe de o parte a magnetizării de saturație, a factorului de remanență și rectangularității și, pe de altă parte, micșorarea câmpului de saturație și îngustarea ciclului de histereză, este o măsură a creșterii anizotropiei păturilor cilindrice depuse în câmp magnetic.

Aceste rezultate confirmă și completează rezultatele obținute prin alte metode [6] cu privire la posibilitatea obținerii, prin depunere în câmp magnetic, a unor pături cu anumite proprietăți magnetice și anizotropie uniaxială controlată. Astfel pentru câmpuri de depunere mai mici decât

Tabel 1

Probe	d Grosimea păturii (μm)	H (Oe)	$r = \frac{M_r}{M_s}$	$R = \frac{H_c}{H_s}$
a	0,73	0	0,91	0,57
b	0,73	8	0,91	0,86
c	0,86	50	1	0,48
d	0,67	100	1	0,58
e	0,57	200	1	0,75

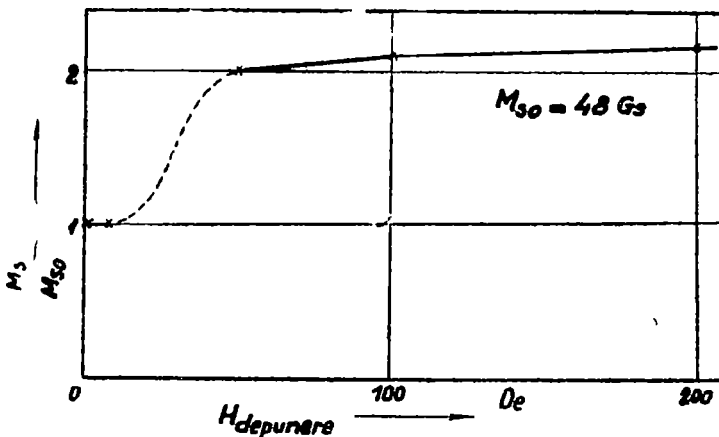


Fig 2. Dependența magnetizării relative de saturație, de câmpul magnetic de depunere

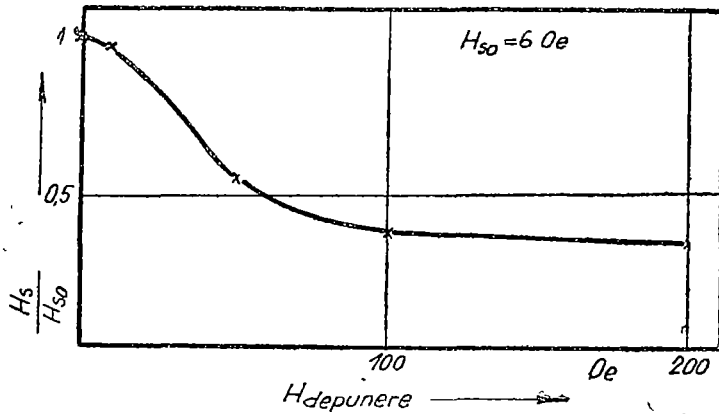


Fig. 3. Dependenta cîmpului relativ de saturație, de cîmpul magnetic de depunere

valoarea cîmpului de anizotropie, modificările nu sînt importante, ele determinînd doar o ușoară creștere a anizotropiei [9]. Modificările se accentuează, față de depunerile în cîmp nul, pentru depuneri în cîmpuri $H_d > H_k$, mărimile magnetice se mențin relativ constante pentru aceste valori ale cîmpului de depunere.

Cîmpul magnetic aplicat în timpul depunerii determină o orientare preferențială a vectorului de magnetizare. Datorită cuplării magnetice între imperfecțiunile rețelei sau atomii de fier și magnetizare, direcțiile pe care se fixează în timpul depunerii atît imperfecțiunile cît și

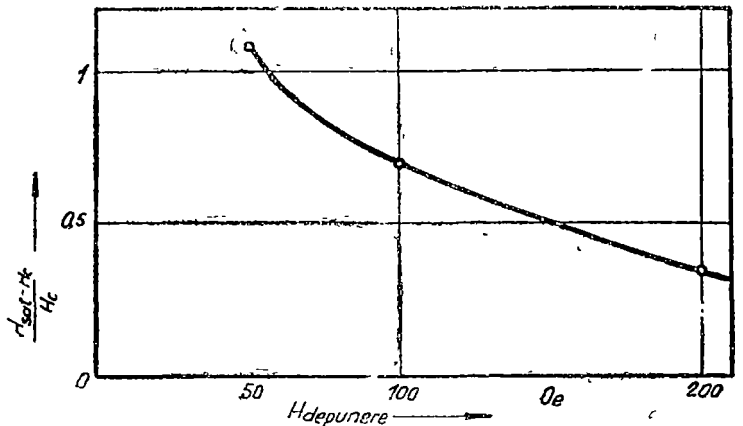


Fig. 4. Dependenta abaterii absolute de la rectangularitate raportată la H_e , de cîmpul magnetic de depunere.

atomii de fier, pot fi astfel încît să determine o comportare uniaxială de aranjare.

Deoarece energia de activare a migrării dislocațiilor este mică (11), aceasta se poate produce și la temperatura camerei. Depunerile în cîmp magnetic terestru sau cîmp mai mic decît H_k determină orientarea pe o direcție a unui anumit procent de dislocații. Cîmpul magnetic de depunere mai mare decît H_k are un efect mai pronunțat de aranjare a dislocațiilor care apar în timpul depunerii.

Peste efectul de obținere a unei topografii structurale, care facilitează apariția anizotropiei magnetice uniaxiale, apare și efectul de dispersie a anizotropiei, care determină abaterea de la rectangularitate a ciclurilor de histereză. Micșorarea sau înlăturarea abaterii anizotropiei locale din cristale de la direcția de ușoară magnetizare a păturii în ansamblu, trebuie să ducă la mărirea rectangularității ciclurilor de histereză.

(Intrat în redacție la 31 martie 1973)

BIBLIOGRAFIE

- 1 K n n e i, G, Z i n n, W, Int Symposium on Thin Films, Clausthal—Göttingen, 437 1965
- 2 N é e l, L, J Phys radium, 15, 225, (1954)
- 3 T a n i g u c h i, S, Sci Rep Tohoku Univ, A 7, 269, (1955)
- 4 K n n e r, G, Z i n n, W, Phys. Stat. Sol, 17, 323, (1966)
- 5 S l o o n s z e w s k i, J, I E E E Trans. Mag, MAG-4, 1, (1968).
- 6 M u ș c u t a r i u, I, Studia Univ. Babeș—Bolyai, (sub tipar).
- 7 M u ș c u t a r i u, I., An. Univ. Timișoara, 12, 2, (1972)
- 8 M u ș c u t a r i u, I, Dizertație, Univ. Timișoara, 1972
- 9 L a m o t h, P, M u ș c u t a r i u, I., Z. Angew. Phys, 32, 2, (1971).
- 10 L a u r e n t e, M., B a g r o w s k i, J, J Appk. Phys, 33, 3S, 1109, (1962)
- 11 M u ș c u t a r i u, I, Studiu și cerc fiz, sub tipar.

СВОЙСТВА ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПЛЁНОК Ni—Fe, ОТЛОЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

(Резюме)

В работе приведены результаты исследований, касающихся магнитных свойств намагнитнострикционных плёнок Ni—Fe, отложенных электролитически в магнитном поле различных интенсивностей. Эти свойства претерпевают значительное изменение у плёнок, полученных в магнитном поле, большем, чем поле анизотропии. Изменения отнесены за счет магнитного взаимодействия, при приготовлении плёнок, между несовершенствами решётки или атомами железа и намагничиванием.

ON THE PROPERTIES OF CYLINDRICAL Ni-Fe FILMS
DEPOSITED ELECTROLYTICALLY IN A MAGNETIC FIELD

(Summary)

The paper presents the results of the researches on the magnetic properties of the nonmagnetostrictive Ni-Fe films formed electrolytically in a magnetic field of different intensities.

The magnetic properties undergo a deep change with the films got in the magnetic field greater than the anisotropy field.

These changes are assigned to the magnetic coupling between the imperfections of the net or the iron atoms and magnetization during the process of depositing.

DESPRE CONSTRUCȚIA UNUI CONTOR DE FULGERE

STELA GIJU

I. Introducere. Pentru caracterizarea acțiunilor de descărcări electrice din timpul unei furtuni, este important să cunoaștem numărul descărcărilor electrice generate. Aceste date se pot obține prin înregistrarea directă a numărului de descărcări electrice pe un teritoriu oarecare cu ajutorul unui contor de fulgere. Determinarea centrelor de furtună se poate face cu ajutorul radarului meteorologic care identifică și locul furtunilor pînă la distanța de 250—300 km, sau prin metodele sferix tradiționale, dar din cauza cheltuielilor mari se experimentează instalații mai ieftine cum sînt contoarele de fulgere.

II. Tipuri de contoare de fulgere. La baza construcției contoarelor de fulgere stă măsurarea numărului impulsurilor de tensiune care apar într-o rezistență cuplată între antenă și pămînt, în urma tensiunii electromotoare ce se induce la loviturile apropiate ale trăsnetului.

Cele două forme de descărcări electrice dintr-o furtună, fulgerul și trăsnetul, se deosebesc prin urmările lor electromagnetice foarte diferite [1, 2]. Acest lucru se poate observa din tabelul 1.

Tabel 1

	Fulger	Trăsnet
Domeniu privilegiat de frecvență	20—150 kHz	2—15 kHz
Polaritate predominantă a cîmpurilor electrostatice	negativ	pozitiv
Valoarea medie a intensității cîmpului la 100 km distanță	$0,5 \frac{V}{m}$	$3 \frac{V}{m}$

Din cauza diferențelor mari dintre intensitățile cîmpului la cele două forme de descărcări electrice atmosferice, contoarele de fulgere se proiectează de obicei numai pentru una din ele. Din comparația prezentată în tabelul 1 se vede că acest lucru se poate realiza prin două posibilități de construcție, alegerea domeniului de frecvență și alegerea polarității la care reacționează contorul.

În prezent, numărarea trăsnetelor se poate face cu două tipuri principale de contoare:

1. Pentru un domeniu de distanțe pînă la 40 km se poate construi un contor de fulgere cu tiratron (fig. 1), conform recomandării lui E. T. Pierce. Pentru acest dispozitiv este nevoie de o antenă lungă orizontală cu o înălțime efectivă de 5 m. Din cauza sensibilității mici a aparatului, tensiunea indusă în antenă poate ajunge direct la grila unui tiratron care funcționează ca un releu. Grila este atît de negativată încît aprinderea tubului are loc la o tensiune de impuls de 10 V. Deoarece aparatul intră în funcțiune numai la impulsuri pozitive, el va număra cu preponderență impulsurile provocate de trăsnete [1].

2. Pentru înregistrarea trăsnetelor produse la distanțe mai mari, de aproximativ 150 km, A. W. Sullivan și I. W. Wells au construit un alt tip de contor de fulgere (fig. 2). Descărcările sînt recepționate de o antenă lungă de 20 m, iar un filtru taie frecvențele sub 2 kHz și peste 15 kHz, ceea ce permite ca aparatul să înregistreze preponderent impulsurile generate de trăsnete. Tensiunea amplificată declanșează la depășirea unei valori prescrise un multivibrator, care furnizează un impuls calibrat pentru acționarea unui mecanism de numărare [1, 2, 4]. Cu ajutorul circuitului de etalonare se reglează precis sensibilitatea.

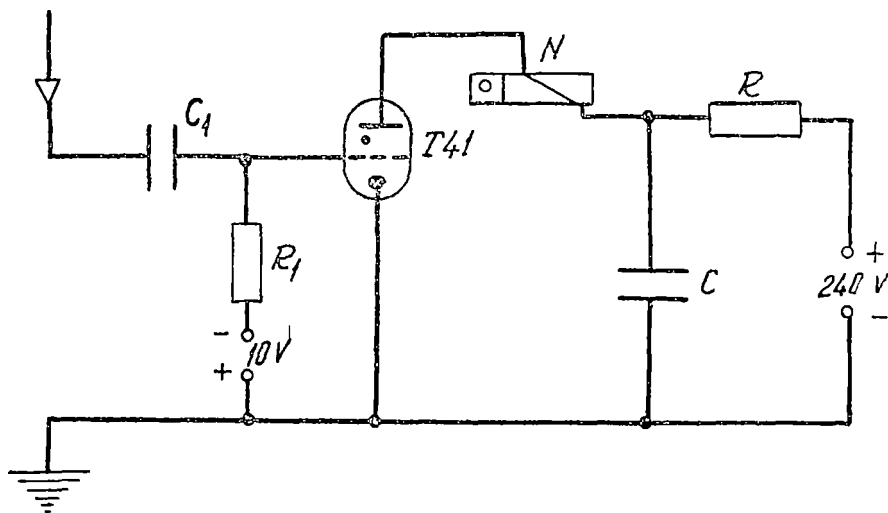


Fig. 1. Contor de tip Pierce.

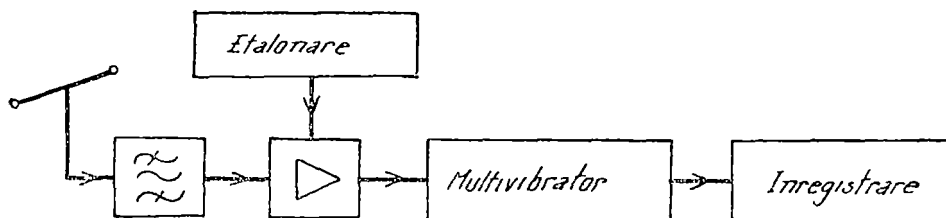


Fig 2 Contor de tip Sullivan–Wells

III. Descrierea aparaturii. În vederea inițierii unor măsurători sistematice privind studiul distribuției temporale a descărcărilor electrice din atmosferă, am construit un contor de fulgere cu tiratron (fig. 3). Antena de tip baston folosită este prevăzută, pentru protejarea împotriva trăsnetelor directe, cu un eclator și pământată.

La intrarea aparatului, între antenă și pământ, este conectat eclatorul cu gaz inert N — 25 care se aprinde la o tensiune mai mare de 100 V, ceea ce face ca pe grila tubului să nu ajungă semnale mai mari de 100 V, conform datelor tubului PL 21 folosit în schemă ca releu.

Contorul de fulgere se compune din trei circuite: un filtru trece bandă, un circuit format dintr-un tub de descărcare, un condensator de încărcare, un numărător de impulsuri și sursa de alimentare care este un redresor stabilizat, iar cel de al treilea circuit este circuitul de etalonare.

Contorul de fulgere prezentat înregistrează un semnal minim de 6,5 V, la o tensiune de alimentare de 160 V și o negativare a grilei de — 1,3 V. Sensibilitatea maximă a aparatului corespunde frecvenței de 4 kHz, ceea ce înseamnă, conform tabelului 1, că aparatul numără cu precădere descărcările nor-pământ.

În urma măsurătorilor efectuate, a rezultat o rază statistică de acțiune de 30 km.

O vedere de ansamblu a aparaturii este prezentată în fig. 4. Contorul este prevăzut cu câteva borne de ieșire pentru a se putea conecta instrumente pentru măsurarea tensiunii de negativare a grilei, tensiunii semnalului din circuitul de calibrare, a curentului anodic.

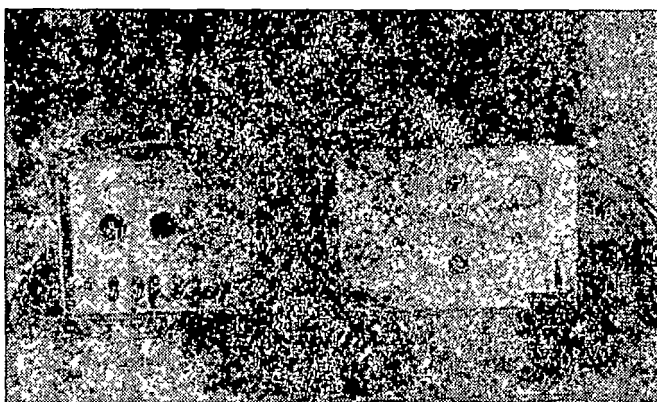


Fig 3 Contor de trăsnete construit la Tg-Mureș.

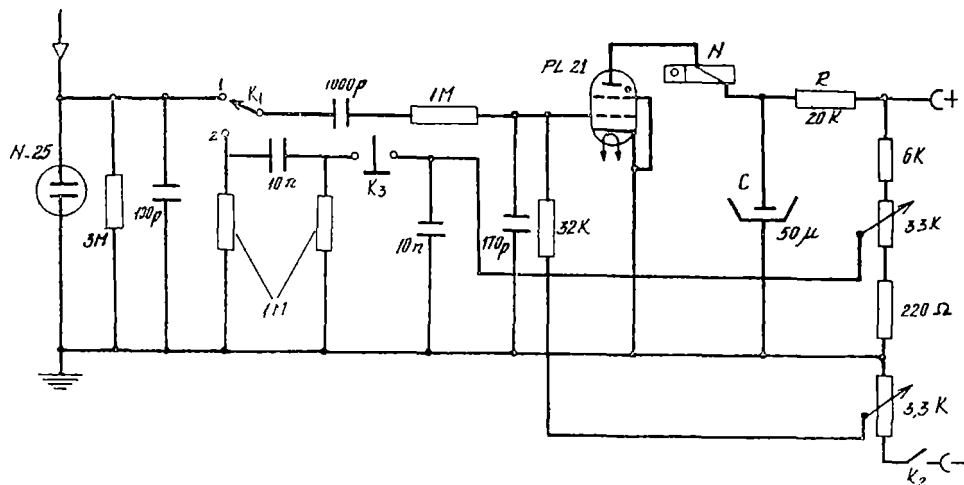
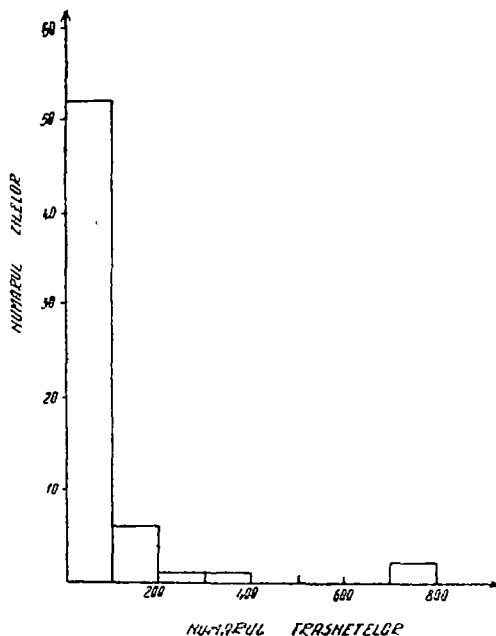


Fig 4 Contor de trăsnete construit la Tg-Mureș.

IV. Rezultate experimentale. În vederea unei stabilități mai bune a aparatului, am lucrat cu tensiunea de negativare a grilei de $-1,5$ V, care corespunde unei sensibilități de 10 V, când tensiunea de alimentare este 160 V.

Contorul înregistrează zilnic numărul descărcărilor nor-pământ începând cu data de 8 iulie 1972. Citirea datelor s-a făcut între orele 8–20 la intervale de 3 ore. Rezultatul înregistrărilor efectuate în intervalul 8 iulie 8 septembrie 1972 este redat în tabelul 2.



La data de 13 iulie 1972 după-masă, deasupra orașului Tg. Mureș a fost o furtună puternică, care dimineața nu putea fi prevăzută. După cum rezultă din datele tabelului 2, contorul a semnalizat această furtună încă de dimineața.

Se observă că numărul maxim de trăsnete este situat în intervalul de timp 14–17,

Fig 5. Repartiția de frecvență a zilelor orajoase conform tabelului 2.

Tabel 2

Numărul trăsnetelor înregistrate între 8 VII—8 IX 1972 în jurul oraşului Ty.-Mureş

Data	Numărul trăsnetelor înregistrate între orele				Σ	Data	Numărul trăsnetelor înregistrate între orele				Σ
	8—11	11—14	14—17	17—20			8—11	11—14	14—17	17—20	
8 VII 1972	10	32	71	3	116	8 VIII 1972	0	0	0	0	0
9 VII 1972	0	0	0	0	0	9 VIII 1972	2	3	1	2	8
10 VII 1972	0	0	9	2	11	10 VIII 1972	1	0	0	2	3
11 VII 1972	0	0	0	0	0	11 VIII 1972	2	0	0	1	3
12 VII 1972	0	0	0	0	0	12 VIII 1972	0	0	6	8	14
13 VII 1972	23	83	567	99	772	13 VIII 1972	0	0	0	0	0
14 VII 1972	0	0	0	0	0	14 VIII 1972	1	0	0	2	3
15 VII 1972	0	9	0	0	9	15 VIII 1972	0	0	3	2	5
16 VII 1972	1	1	0	1	3	16 VIII 1972	0	1	23	5	29
17 VII 1972	11	114	14	42	181	17 VIII 1972	8	1	56	31	96
18 VII 1972	0	0	2	3	5	18 VIII 1972	0	1	14	10	25
19 VII 1972	0	0	24	4	23	19 VIII 1972	0	0	35	35	70
20 VII 1972	2	17	123	6	148	20 VIII 1972	0	0	0	0	0
21 VII 1972	0	15	78	14	107	21 VIII 1972	0	1	2	4	7
22 VII 1972	4	124	386	208	722	22 VIII 1972	0	0	0	0	0
23 VII 1972	0	19	32	55	106	23 VIII 1972	0	0	0	0	0
24 VII 1972	0	30	51	72	153	24 VIII 1972	0	0	0	0	0
25 VII 1972	0	33	19	3	55	25 VIII 1972	0	0	0	2	2
26 VII 1972	0	0	3	337	340	26 VIII 1972	6	2	1	0	9
27 VII 1972	0	0	0	0	0	27 VIII 1972	0	0	0	0	0
28 VII 1972	0	0	1	0	1	28 VIII 1972	0	2	1	3	6
29 VII 1972	0	0	0	0	0	29 VIII 1972	0	1	0	5	6
30 VII 1972	0	2	12	6	20	30 VIII 1972	3	1	6	64	74
31 VII 1972	0	0	0	0	0	31 VIII 1972	0	0	0	0	0
1 VIII 1972	0	2	14	5	21	1 IX 1972	0	0	0	0	0
2 VIII 1972	2	6	221	3	232	2 IX 1972	0	0	0	0	0
3 VIII 1972	1	1	1	50	53	3 IX 1972	0	0	0	0	0
4 VIII 1972	0	1	1	1	3	4 IX 1972	0	1	1	26	28
5 VIII 1972	0	0	0	0	0	5 IX 1972	0	0	1	1	2
6 VIII 1972	0	0	0	0	0	6 IX 1972	0	0	4	8	12
7 VIII 1972	0	0	0	0	0	7 IX 1972	0	1	3	1	5
						Σ	77	504	1786	1126	3.493

ceea ce corespunde cu datele din literatură. Minimul numărului de trăsnete este situat în orele de dimineață.

Din datele tabelului 2 se poate construi repartiția de frecvență a zilelor în funcție de numărul trásnetelor înregistrate (fig. 5) sub forma unei histogramme. La sfârșitul sezonului în care sînt frecvente descărcările electrice atmosferice se va putea face o interpretare statistică detaliată a datelor obținute cu ajutorul acestui contor de fulgere.

V. Concluzii. Contorul de fulgere prezentat permite determinarea frecvenței descărcărilor electrice dintr-o furtună. Acest parametru poate fi folosit pentru caracterizarea activității orajoase dintr-un loc geografic dat. Contorul semnalizează de asemenea cu cîteva ore mai devreme apariția furtunii, ceea ce este util în vederea luării unor măsuri de protecție.

(Intrat în redacție la 20 septembrie 1972)

BIBLIOGRAFIE

- 1 Keiser, H., Schulze, H. G., Zeitschrift fur Meteorologie, 14, 2, 50—55, (1960)
- 2 Mezősi, M., OMI, XXV⁴, 284—286, (1961).
- 3 Kilinski, E., Elektrie, 7, 220—221, (1963)
- 4 Gallá, V., Idojárás, 2, 81—85, (1964)
- 5 Mezősi, M., O.M.I., XXVII, 203—207, (1964)

О СТРОЕНИИ СЧЁТЧИКА МОЛНИЙ

(Резюме)

В работе описан счётчик молний типа Пирса с разрядными лампами. Максимальная чувствительность прибора составляет 6,5 в, рабочая частота 4 кггц, а радиус действия 30 км.

Прибор может быть использован для исследования временного распределения электрических разрядов в атмосфере, для определения количества молний, порожденных одной бурей, и для указания бури.

SUR LA CONSTRUCTION D'UN COMPTEUR D'ÉCLAIRS

(Résumé)

Le travail présente un compteur d'éclairs de type Pierce à tubes de décharge. La sensibilité maximale du compteur est de 6,5 V, sa fréquence est de 4 KHz et son rayon d'action de 30 km.

L'appareil peut être utilisé à étudier la distribution temporelle des décharges électriques dans l'atmosphère, à déterminer le nombre d'éclairs générés pendant l'orage et à signaler un orage.

CRONICĂ

MAGNETIC INTERACTIONS IN THE METALLIC SYSTEMS

Abstract of the Doctor Thesis of Physical Sciences presented by M. CRIȘAN maintained at the Physics Faculty of the Cluj University, on February 10, 1973

The first part of the work entitled "The instabilities of the conduction electrons in the transition metals and alloys" is devoted to the research of the transition of the conduction electrons from the normal state in the ordered places itinerant antiferromagnetism of the metals (Cr) and alloys and Kondo state

Using the Bethe-Salpeter integral equation for the vertex function

$$\hat{\Gamma} = \hat{I} + \hat{I} \hat{G} \hat{G} \hat{\Gamma}$$

we obtained

$$\Gamma_Q = \text{const.} \left[\frac{p_0}{2} + \frac{1}{2Q} \left(p_0^2 - \frac{Q^2}{4} \right) \ln \frac{Q + 2p_0}{Q - 2p_0} \right]$$

which is called the Overhauser instability of the paramagnetic state against the electron-hole pairs formation.

For the alloys of the transition metals we pointed out the instability:

$$\Gamma = g^2 \left[1 - g^2 (2p_0 - \beta)^2 \ln \frac{Q + (2p_0 - \beta)}{Q - (2p_0 - \beta)} \right] \quad \text{if } \omega_s(k) = \omega_0 + \beta k$$

and

$$\Gamma = g^2 \left[1 - \frac{g^2}{(1 - \alpha)^2} \ln \frac{Q + \frac{2p_0}{1 - \alpha}}{Q - \frac{2p_0}{1 - \alpha}} \right] \quad \text{if } \omega_s(k) = \alpha k^2$$

$\omega(k)$ being the dispersion law of the spin waves which generate the itinerant antiferromagnetism

The interaction of the conduction electrons with the impurity spins gives rise to the Kondo instability.

$$\Gamma(Q) = \frac{J/2N}{1 + K_0 - \frac{3}{4} K_0^2} K_0 = \frac{J\rho}{4N} \ln \frac{D^2}{x^2 + (2kT)^2} + i\pi \frac{J\rho}{4N} \ln \frac{2T}{x}$$

The second part of the work contains a treatment of the ordered phases by means of the Gorkov anomalous Green functions. The Green functions:

$$\hat{G}_{\alpha\alpha'} = -\frac{i\omega_n + \epsilon_\alpha(p)}{\omega_n^2 + E^2(p)} \hat{\delta}_{\alpha\alpha'} \quad \hat{F}_{\alpha\beta} = \frac{\Delta(p) \hat{I}_{\alpha\beta}}{\omega_n^2 + E^2(p)}$$

obtained from Gorkov system have been used in the calculation of the order parameter $\Delta(T)$ which satisfy the equation

$$1 = \frac{Vm\phi_0}{2\pi^2} \int_0^D \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} \operatorname{tgh} \frac{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}}{2kT}$$

and which in the limit $T < T_N$ becomes

$$\Delta(T) = \Delta_0 - (2\Delta_0\pi kT)^{1/2} \left(1 - \frac{kT}{\Delta_0}\right) \exp -\frac{\Delta_0}{kT}$$

The Kondo problem has been treated as a phase transition of the second kind and the Green function for the conduction electrons and "quasifermions" are

$$G(\omega) = \frac{1}{\omega - \tilde{\alpha}(p)} - \int_{\omega_0}^{\infty} \frac{F(\omega') d\omega'}{\omega' - \omega - i\delta} \quad \tilde{\epsilon}(p) = \epsilon(p) \pm \sigma_v \eta_0 \hbar_0$$

$$D_{\beta\beta'}(\omega) = \frac{\delta_{\beta\beta'}}{\omega - \tilde{\epsilon}_\alpha + i\Delta} \quad \tilde{\epsilon}_\alpha = \epsilon_\alpha \pm \sigma_z \mu_0 \hbar_0$$

The last part of the work contains a diagrammatic method for the calculation of the susceptibility as function of temperature. We have obtained for the magnetic susceptibility of the itinerant antiferromagnet

$$\chi(T) = \chi_0 \left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \frac{d\epsilon/2kT}{\cos k^2 \sqrt{\epsilon^2 + \frac{\Delta(r)}{4k^2 T^2}}} \right]$$

In the paramagnetic domain we obtained for the susceptibility of the alloys.

$$\chi(T) = \frac{(\mu_0 g/2)^2}{2\pi kT} \psi' \left(\frac{1}{2} + \frac{\tau^{-1}}{2\pi kT} \right) \quad \text{where } \psi(x) = \frac{d \log \Gamma(x)}{dx}$$

For the magnetic susceptibility of the Kondo alloys we obtained

$$\chi(T) = \chi\phi + \frac{C}{3kT} \left[1 - \frac{1}{\ln T/T_k} \right]$$

for the high temperature and

$$\chi(T) = \chi\phi + \frac{C}{3kT} \left[1 - \frac{4}{\pi^2} \ln \frac{T_k}{T} \right]$$

for the low-temperature

The magnetic field dependence of $\chi(h, T)$ for the Kondo system has been calculated as

$$\chi(h, T) = (\mu_0 g)^2 \frac{kT}{2\mu_0 g \hbar} \int_0^{\infty} 1 - \Delta v \frac{\sin \mu_0 g \hbar x}{\text{sh } \pi \hbar x T} dx$$

which becomes

$$\chi(T) = \frac{\mu_0 g}{2} \text{tgh} \frac{\mu_0 g \hbar}{2kT}$$

The theoretical result has been compared with the experimental data and a good agreement has been obtained

President. Prof dr ZOLTÁN GÁBOS

Scientific leader Prof dr IULIU POP

Reviewers Prof dr doc ARETIN CORCIOVEI

Prof dr GHEORGHE CIOBANU

Dr ALEXANDRU GLODEANU

I. Sustineri de teze de doctorat

- 3 februarie 1973 Mircea Crișan, *Interacțiun magnetice în sisteme metalice* Conducător științific prof dr Iuliu Pop

II. Participări la manifestări științifice din țară

- 22–23 decembrie 1972 Sesiunea de comunicări științifice a Institutului de Izotopi Stabili Cluj și a Facultății de fizică a Universității din Cluj

Au prezentat comunicări

- 1 V Mercea, *Dezvoltarea cercetărilor de fizică la Cluj în ultimii 25 de ani*
- 2 M Drăgan, *Realizări în domeniul fizicii teoretice la Facultatea de fizică din Cluj*
- 3 I Pop, M Coldea, V Niculescu, *RMN și susceptibilitatea magnetică a compusului CeCu₂*
- 4 L Stănescu, I Ardelean, O Pop, *Contribuții privind structura și unele proprietăți fizice ale sistemului semiconductor V₂O – MoO₃*
- 5 M Vasiliu, *Unele probleme ale teoriei sistemelor cu aplicații în magnetohidrodinamică.*
- 6 V Znamirovski, *Studiul RES al efectelor izotopice structurale în soluții apoase.*

- 7 S Coldea, *Asupra echivalenței formale a teoriilor de perturbație Frisch-Berne și Watts aplicate la calculul coeficienților de transport ai unui fluid clasic*
- 8 I Macavei, D Auslander, *Viteza molară a ultrasunetului în amestecuri de alcooli cu tetraclorură de carbon*
- 9 L Giurgiu, I Ardelean, L Stănescu, A Darabont, *Spectrul RES al monocristalelor de V₂O₅*
- 10 S Codreanu, *Contribuții asupra ecuației lui Burgers în turbulența magnetohidrodinamică.*

III. Vizite

- Octombrie 1972 Prof E Wallace, decanul Facultății de chimie a Universității din Pittsburg, S.U.A. Prof Janus Morkowski, șeful secției de magnetism a Institutului de Fizică al Academiei Poloneze de Științe din Poznań
- 25–27 noiembrie 1972 Prof Jan Sanietzky de la Institutul de Fizică Poznań R.P. Polonă.
- 1 octombrie 1972–1 martie 1973 Conf dr Fr Koch, vizită de documentare și cercetări la Universitatea din Göttingen, R.F.G. Bursă DAAD.
- 11–23 decembrie 1972. Conf dr. Valer Cristea, vizită de documentare la Universitatea din Leningrad, U.R.S.S.



Întreprinderea Poligrafică Cluj 358 — 1973

43 904