# STUDIA universitatis babeş-bolyai

## SERIES PHYSICA FASCICULUS 2

## 1972

## CLUJ

REDACTOR ŞEF: Prof. ŞT. PASCU, membru corespondent al Academiei

REDACTORI ȘEFI ADJUNCȚI: Acad. prof. ȘT. PÉTERFI, prof. GH. MARCU, prof. A. NEGUCIOIU

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. I. BARBUR (secretar de redacție)

#### ANUL XVII

## STUDIA universitatis babeş-bolyai

7

#### SERIES PHYSICA

,

#### FASCICULUS 2

Redacția: CLUJ, str. M. Kogălniceanu, 1 • Telefon: 13450

#### SUMAR - СОДЕРЖАНИЕ - CONTENTS - SOMMAIRE - INHALT

A MOȚIU, L. STĂNESCU, S GOCAN, I ARDELEAN, Studiul structural al sis- temului semiconductor №0-СоО-СиО о Структурное исследование полу- проводниковой системы №0-СоО-СиО • Structural Investigations on №0-СоО-СиО System	3
<ul> <li>КЕЦЕМЕN, A. NÉDA, Un efect de adsorbţie al oxigenului în cupru şi în argint о Эффект адсорбции кислорода в меди и серебре о Un effet d'adsorption de l'oxygène dans le cuivre et l'argent</li> </ul>	11
P I TĂTARU-MIHAI, On the Connection between Analyticity and Regularization within the Framework of the Lee Model o Asupra legăturii între anali- ticitate și regularizare în cadrul modelului Lee • О связи между аналитич- иостью и регулированием в молеци Пи	17
<ul> <li>E PAPP, Field — Theoretical Space — Time Operators • Operatori spațiu și timp în teoria cuantică a cîmpului • Операторы пространство и время в квантовой теории поля</li> </ul>	23
Z GÁBOS, D DUMITRESCU, Sur la polarisation des bosons de masse de repos zéro • Asupra polarizării bozonilor cu masa de repaos zero • О поляризации бозонов с нулевой массой покоя	33
GH ILONCA, Das Studium des magnetischen Verhaltens der Mn <sub>3</sub> GeAl → Legie- rung ● Studiul comportării magnetice a aliajului Mn <sub>3</sub> GeAl ● Исследование магнитного поведения сплава Mn <sub>3</sub> GeAl	39
GH CRISTEA, Asupra teoriei fenomenului de limitare fononică în relaxarea Orbach • О теории явления фононового "узкого горла" в релаксации Орбаха • Оп the Theory of Fonon Limitation Phenomenon in Orbach Relaxation.	45
M. CRISAN, Instability of the Paramagnetic State Against Antiferromagnetic State in the Transition Metals • Instabilitatea fazei paramagnetice la starea anti- feromagnetică în metale de tranzitie • HeycroäyuBocrb парамагнитной фазы	
при антиферромагнитном состоянии в переходных металлах V CRISAN, M. CRISAN, Spin Waves Spectrum for the F.C.C. Antiferromagnetic Systems • Spectrul undelor de son pentru sisteme antiferomagnetice cu fete	53
centrate • Спектр спиновых волн для антиферромагнитных г.ц.к. систем	59

1972

- I. ONIȚIU, D. AUSLANDER, A CIUPE, Despre viteza de propagare a ultrasunetelor și compresibilitatea adiabatică în soluțiile apoase ale unor halogenuri (VIII) Bromură de magneziu și calciu • О скорости распространения ультразвуков и об адиабатической сжимаемости в водных растворах некоторых галоидов (VIII) Бромиды магния и кальция • Sur la vitese de propagation des ultrasons et la compressibilité adiabatique dans les solutions aqueuses de certains halogènes (VIII) Bromures de magnésium et calcium.
- O COZAR, N VEZENTAN, Studiul R E S al bis-(monotiodibenzoil-metanato) Cu(II)
   ЭПР исследование бис-(монотиодибензоил-метанато)—Cu(II)
   L'étude RES de bis-(monothiodibenzoylméthanato)—Cu(II)
- E. TĂTARU, Influența RMN asupra osculațulor parametrice în regim de limitare disipativă о Влияние ЯМР на параметрические колебания в режиме диссипативного ограничения о L'influence RMN sur les oscillations paramétriques en régime de limitation dissipative .

Note — Заметки — Notes — Notizen

- S CODREANU, Considerații privind rezolvarea sistemului de ecuații al lui Chandrasekhar în cazul unei turbulențe MHD • О решении системы уравнений Чандрасекхара в случае МГД турбулентности • On a Resolution of Chandrasekhar's Equations for a MHD turbulence
- P. ȘTEȚIU, Asupra influenței grosimi peretelui fiolelor de cuarț asupra măsurătorilor de analiză termică diferențială • О влиянии толщины стенки кварцевых ампул на измерения термодифференциального анализа • Sur l'influence de l'épaisseur de la paroi des fioles de quartz sur les mesures d'analyse thermique différentielle

Cronică — Хроника — Chronicle — Chronique — Chronik

87

65

71

77

83

91 95

#### STUDIUL STRUCTURAL AL SISTEMULUI SEMICONDUCTOR NiO-CoO-CuO

#### ADRIAN MOȚIU, LIVIU STĂNESCU, S. GOCAN, I. ARDELEAN

Sistemul ternar NiO-CoO-CuO a stat și în atenția altor cercetători ca: I. T. Sheftel, E. V. Kurlina și G. N. Texter-Proskuiakowa (1961), însă rezultatele la care au ajuns acești autori nefiind concludente, am apreciat oportună efectuarea unui studiu structural și optic în vederea clarificării acelor factori care influențează comportamentul magnetic și electric al acestui sistem.

#### Date experimentale.

A. Prepararea probelor. Probele au fost preparate prin termoliza azotaților de Ni, Co, și Cu.

Sistemele studiate, notate cu indicativul  $NCC_n$  unde n = 1 - 10, corespund următoarelor procente molare:

B. Studiul röntgenografic, microscopic, și absorbția în I.R. Pentru studiul röntgenografic a fost utilizată metoda pulberilor, folosindu-se o instalație de proveniență TUR-Dresden. S-a lucrat cu o anticatodă de Co la un regim de 50 kV și 7 mA. Preparatele au fost expuse timp de 8 ore.

Studiul microscopic a fost executat la un microscop Zeiss Neophot, în lumină reflectată, deoarece și în secțiuni cu grosime de 30  $\mu$  preparatele rămîn opace.

Proba	% mol			
	N1O	CoO	CuO	
NCC₁	91	4,5	4,5	
NCC₂	82	9	9	
NCC₃	74	13	13	
NCC₅	65	17,5	17,5	
NCC₅	56	22	22	
NCC	48	26	26	
NCC	39	30,5	30,5	
NCC	30	35	35	
NCC	22	39	39	
NCC	13	43,5	43,5	

Spectrele de absorbție au fost realizate cu un spectrofotometru Zeiss U.R. 10 folosindu-se pastilarea cu BrK.

Sistemul NCC<sub>1</sub>

Spectrul de difracție al razelor X pune în evidență patru reflexe caracteristice (fig. 1). Se constată formarea soluției solide NiO-CoO și o ușoară



Diagrama valorilor d/n la sistemele NiO-CuO-CoO

SISTEMUL SEMICONDUCTOR N10-CoO-CuO





dilatare a distanțelor interplanare, cuprinsă între 0,0046-0,015 Å. Deși NiO predomină (91% mol) față de CoO (4,5% mol), deci rețeaua de bază este a NiO (a = 4,1769 Å), totuși valorile distanțelor interplanare sînt ușor crescute datorită pătrunderii ionilor Co<sup>2+</sup> (0,82 kX) în rețea. Prezența CuO nu este sesizată rontgenografic. Extincțiile confirmă tipul de structură, cub cu fețe centrate.

Absorbția în infra-roșu, efectuată în domeniul  $400-1000 \text{ cm}^{-1}$ , relevă (fig. 2) un maxim la 465 cm<sup>-1</sup> și doi umeri abia marcați între 620-645 cm<sup>-1</sup>, respectiv 650-685 cm<sup>-1</sup>. Lărgimea maximului de absorbție amintit (415 cm<sup>-1</sup>-470 cm<sup>-1</sup>) se datorește suprapunerii vibrațiilor de deformare metal-oxigen, specifice componenților;  $\nu_{11}$  (Co-O) 446 cm<sup>-1</sup>  $\nu_5$  (Cu-O) 415, 455, 462 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_5$  (Ni-O) 397, 452, 458 cm<sup>-1</sup> (N a k a m o t o, 1963).

La microscop se constată existența unei mase fundamentale de culoare cenușie-verzuie, cu putere de reflexie scăzută, în care se disting cristale



F1g 3 Cristale cu secțiune patratică și triunghiulară



Fig 4. Cristale glomerulare.

mărunte cu secțiune patratică (fig. 3), triunghiulară și cristale glomerulare (fig. 4) reprezentind aspecte deosebite ale uneia și aceleași substanțe Toate aceste cristale se caracterizează piintr-o putere de reflexie mult mai ridicată. culoare cenușie cu nuanță roz-cărămizie, și duritate mai mare decît a materialului ce constitue masa fundamentală. O particularitate a cristalelor glomerulare constă în existența unui nucleu format din nichel metalic (fig. 4). Prezenta nichelului metalic a fost pusă în evidentă chiar în oxidul de nichel foarte pur, stoechiometric (Perakis, 1962) și a fost confirmată (Shobar y, 1967) prin studu magnetice și fizicochimice (Gravelle 1969).

Considerăm că nichelul metalic apare în urma interacțiunii NiO cu cantități mici de  $Co_2O_3$ , care poate să apară în sistemul nostru ca o consecință a tratamentului termic aplicat. În această situație este plauzibilă desfășurarea procesului conform reacției:

$$(\mathrm{Ni}_{1}^{2+})(\mathrm{O}_{1}^{2-}) + \frac{n}{2} \operatorname{Co}_{2} \mathrm{O}_{3} \to \left( \mathrm{Ni}_{1-\frac{n}{2}}^{2+} \operatorname{Co}_{n}^{3+} |\overline{\mathrm{C}}| \frac{n}{2} \right) (\mathrm{O}_{1+n}^{2-}) + \frac{n}{2} \operatorname{Ni}_{0}^{0} + \frac{n}{4} \operatorname{O}_{1}^{2}$$

$$(1.1)$$

c – lacună cationică fără sarcină

Sistemul NCC<sub>2</sub>

 crește și cantitatea de CuO, prezența acestui component nu poate fi sesizată rontgenografic (fig. 1)

Domeniul de absorbție în I.R. din zona frecvențelor mai scăzute înregistrează o ușoară lărgire și deplasare spre frecvențe mai ridicate (415-550 cm<sup>+1</sup>), ca o consecință a creșterii cantității de CoO (fig 2)

Aspectul optic general este asemănător cu acela al sistemului NCC<sub>I</sub>, cu deosebirea că cristalele glomerulare care la sistemul NCC<sub>1</sub> sînt predominant sferoidale și cu nucleul mai mult sau mai puțin compact (fig. 4), aici apar uneori cu secțiune patratică și nucleu de nichel compact (fig. 5). Sistemul NCC<sub>2</sub>



Fig 5 Cristal de NiO CoO cu nucleu compact de nichel metalic



Fig 6 Cristale de CuO cu secțiune pseudorombică

Difracția razelor X pune în evidență un spectru caracteristic soluției solide NiO-CoO (fig. 1), constatîndu-se o accentuare a dilatării rețelei NiO;  $\Delta = 0.016-0.0404$  Å. Deși cantitatea de CuO a crescut (13% mol) prezența acestui component nu este pusă în evidență rontgenografic.

La spectrul I.R. se constată lărgirea domeniului de absorbție situat spre numerele de undă mici (fig. 2). Umărul de la 640 cm<sup>-1</sup> este deplasat la 650 cm<sup>-1</sup> și ușor accentuat.

Spre deosebire de sistemele anterioare, se constată prezența — e drept sporadică — a unor cristale cu secțiune pseudorombică (fig. 6) pe care le atribuim CuO, cunoscut fiind faptul că acest oxid cristalizează în sistemul monoclin.

#### Sistemul NCC<sub>4</sub>

Debyegrama evidențiază aceleași patru reflexe caracteristice soluției solide NiO-CoO ca și la sistemele precedente, prezența CuO fiind și de astă-dată mascată de rețeaua soluției solide (fig. 1). Domeniul de absorbție cuprins între  $400-500 \text{ cm}^{-1}$  este caracterizat prin deplasarea limitei superioare spre frecvențe mai mici. Se observă apariția a doi umeri la 605 cm<sup>-1</sup>, respectiv la 615 cm<sup>-1</sup> (fig. 2).

Optic se constată individualizarea frecventă a unor cristale cu secțiune circulară și putere de reflexie medie față de masa fundamentală constituită dintr-o rețea fină de cristale dendritice. Sub aspectul texturii sistemul  $NCC_4$  este mai omogen decît sistemele anterioare. Repartizare golurilor, avînd forme predominant ovoidale sau sferice, este destul de uniformă.

#### Sistemul NCC<sub>5</sub>

Creșterea substanțială a cantității de CuO în sistem (22% mol) se manifestă prin apariția reflexelor proprii acestui oxid (fig. 1). În același timp se constată și formarea paramelaconitului tetragonal,  $(Cu_{1-2x}^{2+} \cdot Cu_{2x}^{1+})O_{1-x}^{2-}, x = 0,116$  [M i h e e v, 1957]. Reflexele specifice soluției solide NiO-CoO își păstrează caracteristicile.

In infraroșu se observă o îngustare a domeniului de absorbție între 465 cm<sup>-1</sup>-520 cm<sup>-1</sup>, 1ar în spre numere de undă mai mari apar doi umeri, la 530 cm<sup>-1</sup> respectiv 660 cm<sup>-1</sup> (fig. 2).

La microscop se observă o masă fundamentală mult mai omogenă în raport cu sistemele precedente, și în ea apar cristale izolate, caracterizate prin predominanța formelor rombice, pseudorombice și prismatice, care atestă prezența masivă a CuO. Masa fundamentală este microporoasă

#### Sistemul NCC<sub>6</sub>

Odată cu creșterea cantității de CuO și CoO, concomitent cu scăderea cantității de NiO, spectrul röntgen se diversifică (fig. 1). Se constată creșterea cantității de paramelaconit și apariția cobaltitului de nichel. Prezența spinelului de nichel\_în sistemul Ni-CO-O a fost constatată și la



Fig. 7 Diagrama de stare<sup>w</sup>a sistemului Co-Ni-O (după J. Robin).

lidicarea diagramei de fază (fig. 7) (J. Robin 1955).

Absorbția în I.R. relevă individualizare la 665 cm<sup>-1</sup> a unei benzi pe care o atribuim tocmai spinelului NiO  $\cdot$  Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fig. 2).

Analiza microscopică evidențiază o masă fundamentală cenușie cu putere de reflexie scăzută, cuprinsă într-o rețea de cristale dendritice, printre care apar sporadic cristale de formă neregulată, uneori glomerulare sau prismatice și care se caracterizează printr-o putere de reflexie medie.

#### Sistemul NCC,

Spectrul rontgen pune în evidență creșterea cantității de cobaltit de nichel (fig. 1). Înregistrînd modificări neesențiale față de sistemul precedent, absorbția în I.R. nu este revelatoare pentru cazul de față.

În secțiune microscopică apare o masă fundamentală, omogenă la prima vedere, cu putere de reflexie destul de ridicată și culoare albă cu nuanțe roz-gălbui La o observare mai atentă se constată existența unui dezamestec foarte fin  $(0,00053 \times 0,0011 \text{ mm})$  caracterizat printr-o putere de reflexie mai ridicată decît masa fundamentală și cu relief mai pregnant.

#### Sistemul NNC<sub>8</sub>

Debyegrama relevă creșterea numărului reflexelor specifice paramelacontului și cobaltitului de nichel (fig. 1).

Domeniul de absorbție în I.R. din partea inferioară a spectrului suferă o deplasare spre numere de undă mai mari, iar banda de absorbție de la  $668 \text{ cm}^{-1}$  se accentuează (fig. 2).

Față de proba precedentă, în secțiune se constată creșterea dimensiunilor corpurilor de dezamestec (0,105-0,105 mm).

#### Sistemul NCC<sub>9</sub>

Deși numărul reflexelor caracteristice CuO și paramelaconitului este același, totuși rețeaua CuO este mai bine consolidată, fapt ce se poate remarca prin valorile vizibil crescute ale intensității reflexelor CuO (fig. 1). Valorile d/n corespunzătoare soluției solide NiO—CoO înregistrează o ușoară creștere datorită modificării raportului NiO/CoO fără ca stabilitatea rețelei să fie afectată.

Aspectul general al spectrului de absorbție în I.R. (fig. 2) nu prezintă modificări structurale esențiale, relevînd persistența fazei spinelice.

La microscop corpurile de dezamestec prezintă o tendință de orientare preferențială.

#### Sistemul NCC10

Rețeaua cristalină a cobaltitului de nichel se consolidează, fapt relevat prin creșterea intensității reflexelor. Deși cantitatea de NiO este minimă, acest lucru nu afectează stabilitatea soluției solide, ceea ce demonstrează miscibilitatea nelimitată a celor doi oxizi (NiO, CoO) (fig. 1).

Spectrul I.R. prezintă o modificare, prin apariția umărului cuprins între 535 cm<sup>-1</sup>-550 cm<sup>-1</sup> (fig. 2).

În secțiune se observă constituirea corpurilor de dezamestec sub forma unor cristalite izometrice.

**Concluzii.** Studiul rontgenografic a pus în evidență modificările ce apar în sistem pe măsura scăderii conținutului de NiO și a creșterii cantității de CoO și CuO. Asfel s-a putut constata că sistemele caracterizate printr-un conținut de NiO cuprins între 65%-91% mol și un conținut de CoO respectiv CuO între 4,5%-17,5% mol, favorizează formarea soluției solide NiO-CoO, prezența CuO nefiind sesizabilă prin difracția razelor X.

În probele studiate se pune în evidență CuO începînd abia cu sistemul NCC<sub>5</sub>, formele structurale identificate fiind tenoritul și paramelaconitul.

Examinînd constanta reticulară a soluției solide NiO-CoO se constată creșterea valorii acesteia pe măsura adăugirii unor cantități tot mai mari de CoO în sistem (a = 4,202 Å - 4,248 Å)

Începînd cu sistemul NCC, se identifică prezența fazei spinelice.

Prin studiul absorbției în I R. s-a putut urmări constituirea soluției solide, prin lărgirea domeniului de absorbție între 435 cm<sup>-1</sup>-495 cm<sup>-1</sup>, precum si formarea cobaltitului de nichel.

Examinarea sistemelor NiO-CoO-CuO în lumină reflectată pune în evidență formarea nucleelor de nichel metalic și apariția cobaltitului de nichel. Studiul optic permite de asemenea aprecierea gradului de compactitate (porozitatea) și omogenitate a sistemelor luate în considerare

(Intrat în redacție la 13 decembrie 1971)

J

#### BIBLIOGRAFIE

- 1. Sheftel, I T, Kurlina, E V, Texter-Proskuriakova, G N, Fiz tverd. tela, 3, 2712, 1961, Moskva
- 2 Nakamoto, Kazuo, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, New York, London, 1963
- Perakis, Jonabal, 1990
  Perakis, N. J Phys et Radium, 23, 96, 1962
  Shobary, G E, Gravelle, P C, Teichner, S J, Trambouze, Y, Turliei, P, J Ch Phys, 64, 310, 1967
  Gravelle, P. C, Shobary, G E, Teichner, S J, J Ch Phys, 66, 1758, 1997
- 1969
- 6 Miheev, V I, Rentghenometriceskie opredeliteli mineralov, 1957, Moskva
- 7 Robin, J., Ann Chim, 10, 395, 1955, Paris

#### СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СИСТЕМЫ $N_{10}-C_{00}-C_{u0}$

#### (Резюме)

Используя рентгенографические и микроскопические анализы, а также поглощение в ИК области, авторы идентифицировали фазовый состав системы N1O-CoO-CuO и соответствующие структурные и текстурные характеристики

#### STRUCTURAL INVESTIGATIONS ON NIO-COO-CuO SYSTEM

#### (Sumary)

The phase composition and some textural properties of the N1O-CoO-CuO system were studied using infrared, microscopical and Rontgen determinations.

#### UN EFECT DE ADSORBȚIE AL OXIGENULUI ÎN CUPRU ȘI ÎN ARGINT

#### FRIDERIC KELEMEN și ARPAD NÉDA

În ultimii ani, preocupîndu-ne de realizarea unui calorimetru adiabatic de vid, în variația cu temperatura a capacității termice a calorimetrului am observat o anomalie. Aceasta s-a manifestat în intervalul de temperatură de la cca 180 °K la 230 °K, prin împrăștierea prea mare a rezultatelor experimentale. Am constatat totodată că presiunea se mărește în recipient în acest interval de temperatură și prezintă de multe ori fluctuații la creșterea temperaturii Totodată, fluctuații asemănătoare s-au prezentat și la temperatura calorimetrului, cu toate că încălzirea acestuia s-a făcut cu o putere constantă și în condiții adiabatice. Astfel am găsit că viteza variației temperaturii ( $\Delta T/\Delta \tau$ ) începe să crească în jur de 180 °K, și prezintă în general fluctuații în timp, iar la cca 220 °K ea se micșorează sau devine aproape zero, la temperaturi mai mari de 230 °K variația lui  $\frac{\Delta T}{\Delta \tau}$  devine iarăsi normală.

Aparatul folosit la măsurători nu diferă de cel descris în [1] decît prin faptul că capacul recipientului exterior este transformat, fiind legat la pompa de difuzie. Calorimetrul este confecționat din cupru. Suprafața lui exterioară este acoperită cu un strat de mică, pe care este înfășurat firul încălzitor de constantan. Pentru fixarea firelor am folosit la început un lac de bachelit. Gîndindu-ne la faptul că acest lac produce vapori și aceștia cauzează anomalia menționată, am înlocuit lacul de bachelit cu araldit. Fenomenul însă a persistat și în cazul acesta și nu a fost înlăturat nici de îndepărtarea completă a stratului de araldit. Astfel am ajuns la concluzia că anomalia observată se datorește aerului adsorbit în interiorul aparatului sau de împuritățile rămase în recipient

Pentru ca să stabilim condițule în care apare fenomenul, în locul calorimetrului am pus o plăcuță de cupru, ținută în interiorul mantalei adiabatice numai de firele termocuplelor cu care s-a măsurat temperatura plăcuței. Astfel, încălzirea plăcuței de la temperatura la care a fost în prealabil răcită s-a făcut exclusiv prin conducția termică a firelor celor două termocupluri sudate la ea. (Menționăm că răcirea plăcuței la temperatura inițială

s-a făcut în aer, la presiunea atmosferică). După răcire, dacă încălzirea adiabatică a plăcuței se face în aer la presiunea atmosferică, atunci nu s-a prezentat nici o anomalie în variația temperaturii ei în funcție de timpul de încălzire (curba  $T_1$  în fig. 1). În schimb, dacă încălzirea lentă a probei are loc într-un vid de ordinul a  $10^{-2}$  torri, între temperaturile de cca.



Fig l Variația temperaturii T și a presiunii p în funcție de timpul de încălzire, la o probă de cupru, în aer Curba  $T_1$ : încălzirea probei are loc la presiunea 725,6 torri

200 și 230 °K se observă o abatere de la variația normală a temperaturii T a probei și a presiunii p în recipient. Aceste variații în funcție de timpul încălzirii sînt redate prin curbele p și T. Se observă că paralel cu fluctuațiile presiunui apar și fluctuații în temperatura probei.

Variația temperaturii probei fiind însoțită de o variație asemănătoare a presiunii, efectul nu poate rezulta dintr-o transformare de fază de ordinul doi a probei. Însă totodată, creșterea presiunii indică faptul că fenomenul este legat de degajarea unui gaz sau a vaporilor unei substanțe în recipientul vidat. Dar se știe că degajarea gazului, respectiv a vaporilor, consumă căldură. De aceea, în perioadele, respectiv în porțiunile curbei T la care temperatura arată o creștere mai rapidă decît cea normală, pe suprafața probei nu poate să aibă loc decît adsorbția gazului, respectiv a vaporilor care se formează în recipientul vidat. Acest gaz se desprinde de pe suprafața probei cînd presiunea scade și, în urma desorbției, temperatura probei se micșorează.

Astfel s-a pus problema care este gazul, respectiv care sînt vaporii care se adsorb în cupru. Pentru fixarea și izolarea firului încălzitor pe

**\_\_**j

suprafața exterioară a mantalei adiabatice am folosit la primele experiențe un lac de bachelit. Din motivele menționate acesta a fost înlocuit cu araldit. Efectul însă nu a dispărut. Dar fenomenul s-a observat și după îndepărtarea stratului de araldit. Observăm însă că în acest caz forma curbelor T și ps-a schimbat, ele prezentînd mai puține fluctuații sau una singură. În ultimul caz curbele p și T înregistrate corespund curbelor înfășurătoare din fig. 1. Aceasta înseamnă că stratul de gaz adsorbit în probă este legat acum mai puternic decît în cazurile cînd au apărut mai multe fluctuații. Schimbarea aceasta se datorește probabil faptului că la dizolvarea stratului de araldit corpul de probă a fost încălzit și el în alcool.

Din faptul că fenomenul se prezintă și după înlăturarea lacului, respectiv a aralditului, rezultă că substanța adsorbită în cupru nu poate să fie decît un gaz și anume unul dintre componentele aerului. În privința aceasta avem încă o dovadă experimentală și anume : dacă răcirea corpului de probă (respectiv a calorimetrului) se face nu în aer de presiune atmosferică, ci — repetînd experiența — răcirea se realizează în vid, atunci nu se prezintă anomalia în variația presiunii și a temperaturii. Cu alte cuvinte, presiunea aerului rămas în recipient în acest caz nu este suficientă



Fig. 2. Variația vitezei încălzirii  $\Delta T/\Delta \tau$  în funcție de temperatură. Curba a — în aer; curba b — în azot, curba c — în oxigen.

pentru ca să aibă loc adsorbția aerului în cupru și de aceea fenomenul nu apare.

În continuare a rămas să stabilim care dintre componentele aerului produce efectul menționat. În acest scop am efectuat răcirea probei, respectiv a aparatului, în atmosferă de azot, respectiv în atmosferă de oxigen. În primul caz efectul s-a manifestat foarte slab, abia observabil. În schimb, în oxigen efectul a fost mai pronunțat decît în aer. Viteza încălzirii în funcție de timpul încălzirii, determinată din încălzirea spontană a probei de cupru, este redată în fig. 2 Curba *a* se referă la cazul cînd răcirea probei a fost făcută în aer, la presiunea atmosferică. În cazul curbei *b* răcirea a fost realizată în azot, iar la curba *c* în oxigen. Se vede că în azot nu se prezintă anomalie în variația lui  $\frac{\Delta T}{\Delta \tau}$ , însă cînd răcirea a fost făcută

în oxigen, anomalia se păstrează și este mai pronunțată decît în aer.

Trebuie să presupunem că la temperaturi mai mici de cca. 200°K, oxigenul este legat (adsorbit) în diferitele părți ale aparatului pe suprafața mantalei adiabatice, pe firul încălzitor înfășurat pe aceasta și pe suprafața interioară a recipientului de vid care este confecționat din oțel inoxidabil. La încălzirea aparatului, în jur de 190°K oxigenul începe să se desprindă și, adsorbindu-se pe suprafața corpului, respectiv a calorimetrului, produce efectul observat.

În continuare, pentru ca să elucidăm și mai mult fenomenul observat, am făcut experiențe și cu o probă de argint. Aceste experiențe s-au executat la fel ca la proba de cupru. În fig. 3 este reprezentată variația presiunii și a temperaturii cînd răcirea s-a făcut în aer. Fig. 4 se referă la cazul cînd răcirea s-a realizat în azot.

În fig. 3 se observă presiunea p în recipient și temperatura Ta probei de argint prezintă fluctuații asemănătoare în funcție de timpul de încălzire, ca și în cazul cuprului. Aceste fluctuații apar cam în același interval de temperatură ca la cupru. Față de cazul cuprului se observă că atît valoarea inițială cît și valoarea maximă a presiunii sînt mai mici. În schimb, după cum arată fig. 4 dacă răcirea se realizează în atmosferă de azot, atunci atît presiunea cît și temperatura arată o abatere mult mai slabă decît în cazul precedent și pe curbele p și T se prezintă un singur maxim.

Efectul deci apare și la argint și se datorește de asemenea adsorbției oxigenului în probă.

Căldura de adsorbție poate fi determinată indirect pe baza izosterelor de adsorbție care arată dependența de temperatură a presiunilor de echilibru la valori constante ale substanței adsorbite [2] Alegînd o diferență de temperatură  $\Delta T$  destul de mică, căldura diferențială de adsorbție, raportată la un mol al substanței adsorbite, poate fi calculată din formula

$$Q_{ad} = 2,3R \cdot T^2 \left[ \frac{\log p_1/p_2}{\Delta T} \right]_c$$

unde  $p_1$  și  $p_2$  reprezintă presiunile de echilibru corespunzătoare diferenței de temperatură T. Inducele are semnificația că formula se referă la cantitatea de substanță constantă adsorbită.



F1g 3. Variația temperaturii T și a presiunii p în funcție de timpul încălzirii, în aer, la o probă de argint



Fıg 4 Variația temperaturii T și a presiunii p în funcție de timpul de încălzire, în azot, la argint.

#### F KELEMEN, À NÉDA

Se poate considera că curbele p din figurile 1, 2 și 4 reprezintă într-o aproximație oarecare presiunile de echilibru, deci cantitatea de substanță adsorbită poate fi considerată constantă. Astfel, pe baza curbelor p și T se poate determina, cu aproximație, căldura de adsorbție  $Q_{ad}$ . Valorile astfel calculate sînt date în tabelul 1. În acest tabel este dată și presiunea medie  $p_m$  și temperatura medie  $T_m$  la care se referă valorile lui  $Q_{ad}$  Valorile obținute pentru  $Q_{ad}$  sînt în concordanță cu cele date în literatură

	Cupru	_	Argint		
$p_m(10^2 \text{ torrs})$	T(°K)	Qad(kJ/mol)	$p_m(10^2 \text{ torri})$	T(°K)	$Q_{ad}(k J/mol)$
0,95 3,8 2,64 2,7 2,6 2,7	207,2 215,4 220,6 224,5 223,8 223,1	28,0 19,4 18,7 20,5 20,6 24,5	2,14 2,63 2,76 2,34 2,36 2,33	215,5 223,4 225,6 224,8 225,1 225,7	25,4 30,6 40,8 34,2 36,2 42,4
	Medie	21,9		Medie ·	34,9

Totodată, pe baza curbelor T înregistrate se poate determina cantitatea de căldură Q adsorbită de probă, la variația  $T_1$  a temperaturii, produsă în urma adsorbției. Cunoscînd această cantitate de căldură și căldura diferențială de adsorbție  $Q_{ad}$ , se poate determina masa gazului adsorbit în probă. Se obține în medie  $m = 2,2 \cdot 10^{-2}$  g la cupru, din care rezultă că pe unitatea de suprafață a probei este adsorbită m/S =  $2,8 \cdot 10^{-3}$ g/cm<sup>2</sup> de oxigen, în intervalul de temperatură unde se manifestă efectul.

(Intrat in redacție la 25 septembrie 1971)

Tabel 1

#### BIBLIOGRAFIE

- 1 Kelemen, F și Néda, A, Studia Univ Babeș-Bolyai, ser. Physica, fasc 2, 1970, 39.
- 2 Landolt-Bornstein, Zahlenwerten und Funktionen, Springer Verlag, Berlin-Gottingen-Heidelberg, 1961, II, partea 4, 838

### ЭФФЕКТ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА В МЕДИ И СЕРЕБРЕ (Резюме)

Найден эффект адсорбции воздуха в меди и серебре, возникающий при малых давлениях порядка 10<sup>-3</sup>-10<sup>-2</sup> торов в температурном интервале между приблизит. 200 и 300 °К. Установлено, что данный эффект является результатом адсорбции кислорода, будучи более слабым в случае азота

#### UN EFFET D'ADSORPTION DE L'OXYGÈNE DANS LE CUIVRE ET L'ARGENT (Résumé)

Les auteurs ont découvert dans le cuivre et l'argent un effet d'adsorption de l'air qui se présente aux faibles pressions, de l'ordre de  $10^{-3} - 10^{-2}$  torn, dans l'intervalle de température  $200-230^{\circ}$  K On a constaté que cet effet est dû à l'adsorption de l'oxygène et qu'il est beaucoup plus réduit dans le cas de l'azote.

#### CONNECTION BETWEEN ANALYTICITY AND REGULARIZATION WITHIN THE FRAMEWORK OF THE LEE MODEL

#### P. I. TĂTARU-MIHAI

1. Recently there is an increasingly fresh interest in the well-known  $L e e \mod[1]$ . Although highly unphysical, the model did not yet exhaust its capabilities.

As it is well-known [2] even when a cut-off is used one can achieve a finite renormalized coupling constant which is greater than a certain critical value only if the Hamiltonian is pseudo-hermitian, i.e. the use of an indefinite metric is needed to yield a real expectation value for the energy. In connection with this observation one suggested that the unitarity of the S matrix for one-heavy-particle sector of the Lee model can be established only if the nonpositive norm states arise only from dipole states or pole states with complex energy [3], [4].

However, these conditions do not guarantee by themselves that one will have only dipole ghosts or complex ghosts in the higher sectors of the model [5]. Note that even in the "hopeless" Pauli-Källen case [2] which involves a stable negative norm state, a unitary S matrix can be defined [6, 7].

In the past few years Lee and Wick [8, 9] and Lee [10] suggested a new field theory in which the occurence of negative norm states may be completely suppressed if by an appropriate change of dynamics their masses are placed in a continuum of normal scattering states. In this case a negative norm state becomes a pair of poles with complex conjugate energy. The S-matrix unitary implies a modification of the is-prescription for the propagators. (See also [11].)

By using the Zachariasen-Thirring model Lukierski et al. [12] showed that a couple of Lee-Wick poles is equivalent to the introduction of a CDD ghost.

The purpose of this note is to discuss a similar problem in the framework of the one-heavy-particle sector of the Lee model.

2 - Physica 2/1972

#### P I TĀTARU-MIHAI

2. We start with the Hamiltonian  $(m_N = 0)$ 

$$egin{aligned} H &= m_v^0 V^+ V + \int d_k^3 \omega_k A^+(k) A(k) + \ &+ rac{g_0 2}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 k \; rac{f_k}{(2\omega_k)^{1/2}} [V^+ N A(k) - V N^+ A^+(k)] \end{aligned}$$

For the sake of simplicity all the field operators are taken to satisfy boson commutation relations;  $\omega_k = (\mu^2 + \vec{k^2})^{1/2}$  Here  $\mu$  is the mass of the  $\theta$ -particle and  $f_k$  is the form-factor

By means of Schrödinger equation and the commutation relations the solution to the single particle scattering is

$$\chi(\vec{k}',\vec{k}') = \delta(\vec{k}' - \vec{k}') + \frac{g_0^2 f_{k'} \cdot f_k}{(2\pi)^3 (2\omega_{k'} \cdot 2\omega_k)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{1}{\omega_{k'} - \omega_k - i\varepsilon} \frac{1}{h(\omega_k + i\varepsilon)}$$
(2)

where

$$h(z) = z - m_v^0 - \frac{g_0^2}{4\pi} \int dk' \, \frac{k'^2}{\omega_{k'}} \, \frac{f_{k'}^2}{\omega_{k'} - z} \tag{3}$$

Assume that h(z) has zeros on the first Riemann sheet at positions which we will denote  $\chi_0^2 \pm i\gamma$  Such a situation clearly violates causality but these acausal effects are too small to be detected [13]. Let us note that in this case the  $i\varepsilon$  — prescription is the usual one

Now we shall proceed to calculate the corresponding S-matrix One can utilise the reduction procedure either in the Licht formalism [14] (See e.g. [15]) or in the usual one [16] We shall utilise the Licht formalism as developed in [15] In order to describe the  $N - \theta$  bubble we shall define a Licht field  $\Phi(\vec{x}, t, E)$ , while the Lee-Wick poles will be described by the Licht field  $\psi(\vec{x}, t)$ . As in [12] we shall assume that the generalized field associated with the couple of complex poles has real bilinear coupling

The corresponding equations of motion are

$$\left(i\frac{d}{dt}-E\right)\Phi(\vec{x},t,E)=g_{0}\rho V(\vec{x},t)$$
(4)

$$\left(i\frac{d}{dt}-m_0\right)\psi(\vec{x},t)=-f_0V(\vec{x},t) \tag{5}$$

$$\left(i\frac{d}{dt}-m_v^0\right)\cdot V(\vec{x},t)=g_0\int_{m_N+\mu}^{\infty}\rho\Phi(\vec{x},t,E)dE+f_0\psi(\vec{x},t)$$
(6)

Next we shall define the causal Green functions

$$\tau_{1}(\vec{x'}, t; E, E') = -i < 0 \left| T\left\{ \Phi^{+}\left(\frac{\vec{x}}{2}, \frac{t}{2}, E\right) \Phi\left(-\frac{\vec{x}}{2}, -\frac{t}{2}; E'\right) \right\} \right| 0 > (7)$$

and

$$\tau_{2}(x, t, E) = -i < 0 \left| T \left\{ V^{+} \left( \frac{\vec{x}}{2}, \frac{t}{2} \right) \Phi \left( -\frac{\vec{x}}{2}, -\frac{t}{2}; E \right) \right\} \right| 0 >$$
(8)

At this point we shall anticipate by pointing out that the Fourier transform of  $\tau_1$  is nothing but the selfenergy of the V-particle. The selfenergy operator  $\Sigma_{\pm}$  obeys the following representation

$$\Sigma_{\pm}(E) = \int_{m_N + \mu}^{\infty} dE' \frac{\rho^2(E')}{E' - E \pm i\varepsilon}$$
<sup>(9)</sup>

Obviously,  $\Sigma_{\pm}(E)$  is connected with the function h(z), too.

Using the well-known identity in Quantum Field Theory

$$\frac{\partial}{\partial x_1} T[A_1(x_1)A_2(x_2) \dots A_n(x_n)] = T\left[\frac{\partial A_1}{\partial x_1}A_2(x_2) \dots A_n(x_n)\right] + \\ + \delta(x_1 - x_2)T[[A_1(x_1), A_2(x_2)]A_3(x_3) \dots A_n(x_n)] + \dots \\ + \delta(x_1 - x_n)T[A_2(x_2)A_3(x_3) \dots [A_1(x_1), A_n(x_n)]]$$
(10)

where  $x_i$  are four-vectors, the equations for the propagators are

$$i\frac{d}{dt} - E \bigg) \tau_1(\vec{x}, t, E, E') = g_0 \rho \tau_2(\vec{x}, t; E) + \delta(t) \,\delta(\vec{x}) \,\delta(E - E') \quad (11)$$

and

$$\left(\imath \frac{d}{dt} - m_{v}^{0})\tau_{2}(\vec{x}, t; E) = g_{0} \int \rho(E')\tau_{1}(\vec{x}, t; E, E') dE' - \iota f_{0} < 0 \right| T\left\{\psi^{+}\left(\frac{\vec{x}}{2}, \frac{t}{2}\right)\Phi\left(-\frac{\vec{x}}{2}, -\frac{t}{2}; E\right)\right\} \left|0>.$$
(12)

Now we shall perform the Fourier transform of the propagators The equations (11) and (12) become  $[\vec{x} \rightarrow \vec{p} \text{ and } t \rightarrow \omega]$ 

$$(\omega - E)\tilde{\tau_1}(\vec{p}, \omega, E, E') = \delta(E - E') + g_0 \rho \tilde{\tau_2}(\vec{p}, \omega; E)$$
(13)

and

$$\left(\omega - m_v^0 + \frac{f_0^2}{\omega - m_0}\right) \tilde{\tau}_2(\vec{p}, \omega; E) = g_0 \int dE' \rho(E') \tilde{\tau}_1(\vec{p}, \omega; E, E')$$
(14)

where  $\tilde{\tau_1}(\vec{p}, \omega; E, E')$  and  $\tilde{\tau_2}(\vec{p}, \omega; E)$  are the Fourier transform of the propagators.

If we define the following Feynman propagator

$$\Delta^{F}(\omega) = \frac{1}{2} \left[ \frac{1+ia}{\omega - x_{0}^{2} + i\gamma} + \frac{1-ia}{\omega - x_{0}^{2} - i\gamma} \right]$$
(15)

where  $\chi_0 \pm i\gamma$  are the Lee-Wick poles and  $1 \pm ia$  are the corresponding residues and identifies it with  $\left(\omega - m_v^0 + \frac{f_0^2}{\omega - m_0}\right)^{-1}$  then, after some algebra we obtain.

$$\chi_0 = \frac{1}{2} \left( m_v^0 + m_0 \right) \tag{16}$$

$$\gamma = \left[ f_0^2 - \frac{1}{4} \left( m_0 - m_v^0 \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$
(17)

and

ŧ

$$a = \frac{1}{2} \left( m_{\sigma}^{0} - m_{0} \right) / \gamma \tag{18}$$

Now we shall calculate the value of the propagator  $\tau_1(\vec{p}, \omega; E, E')$  One has

$$\tilde{\tau}_{1}(\vec{p},\omega;E,E') = \frac{\delta(E-E')}{(\omega-E+iE)} + \frac{g_{0}\rho(E)\tilde{\tau}_{2}(\vec{p},\omega;E)}{(\omega-E+iE)}.$$
(19)

and

$$\widetilde{\tau}_{2}(\vec{p},\omega;E) = \Delta^{F}(\omega)g_{0}\int \rho(E')\widetilde{\tau}_{1}(\vec{p},\omega;E,E')dE'$$
(20)

Therefore

$$\tilde{\tau}_{1}(\vec{p},\omega;E,E') = \frac{\delta(E-E')}{(\omega-E+\imath E)} + \frac{g_{0}^{2}\Delta^{F}(\omega)\rho(E)}{(\omega-E+\imath E)} \int \rho(E')\tilde{\tau}_{1}(E')dE'$$
(21)

If we utilise the well-known Dyson equation

$$G^{-1}(E) = G_0^{-1}(E) - \Sigma(E)$$
(22)

then we can write

$$\tilde{\tau}_{1}(\vec{p},\omega;E,E_{1}) \simeq \frac{1}{(\omega-E_{1}+iE)[1-g_{0}^{2}\Delta^{F}(\omega)\Sigma_{+}(E_{1})]}$$
(23)

Therefore one has

$$\tilde{\tau}_{1}(\vec{p},\omega;E,E') = \frac{\delta(E-E')}{(\omega-E+\imath E)} + \frac{g_{0}^{2}\rho(E)\rho(E')\Delta^{F}(\omega)}{(\omega-E+\imath E)(\omega-E'+\imath E)} \{1-g_{0}\Delta^{F}(\omega)\Sigma^{+}(E')\}^{-1}$$
(24)

According to the reduction formalism [16] the T matrix is

$$T(E) = \frac{g_0^2 \Delta^F(\omega)}{1 - g_0^2 \Delta^F(\omega)} \frac{1}{\pi} \int \frac{\rho^2(E') dE'}{\sqrt{E' - E} + i\epsilon}$$
(25)

which can be written also as

$$T(E) = \frac{g_0^2}{E - m_v^0 + \frac{f_0^2}{E - m_0} - g_0^2 \Sigma_+(E)}$$
(26)

Now we shall renormalize T(E). To do this we shall expand  $\Sigma(E_+)$  in terms of  $m_v^0$ 

$$\Sigma_{+}(E) = \Sigma_{+}(m_{v}) + (E - m_{v})\Sigma_{+}'(m_{v}) + (E - m_{v})^{2}\Sigma_{+}^{\mathrm{reg}}(E)$$
(27)

We substitute (27) into Eq. (26). One has

$$T(E) = \frac{g_0^2}{E[1 + g_0^2 \Sigma'_+(m_v)] - m_v^0 + \frac{f_0^2}{E - m_0} + g_0^2 \Sigma_+(m_v) - g_0^2 m_v \Sigma'_+(m_v) + (E - m_v)^2 \Sigma_+^{\text{reg}}(E)}$$
(28)

If one defines the renormalized quantities

$$g_0^2 = g^2 / (1 - g^2 \Sigma'_+) \tag{29}$$

$$m_v^0 = m_v + \frac{g^2 \Sigma_+ - f^2}{1 - g^2 \Sigma'_+} \tag{30}$$

$$f_0^2 = \frac{f^2(m - m_0)}{1 - g^2 \Sigma}$$
(31)

then the T-matrix becomes

$$T(E) = \frac{g^2/_{E-m}}{1 + \frac{f^2}{E - m} + \frac{g^2}{\pi} (E - m_v)^2 \int \frac{\rho^2(E') dE'}{(E' - m_v)^2 (E' - E + iE)}}$$
(32)

We conclude this Section by pointing out that Collina and Luzzatto [17] showed that the scattering amplitude for the first sector does possess a pole in the infinite renormalization limit. The reader may observe the differences between this pole and the CDD pole which appears in our approach.

The author is indebted to Prof. M. Drăganu for useful discussions and a critical reading of the manuscript.

(Received 9 March 1972)

#### REFERENCES

T. D. Lee, Phys. Rev., 95, 1329 (1954)
 G. Kallen and W. Pauli, Mat. Fys Medd. Danske Vid. Selskab, 30, 7 (1955).
 W. Heisenberg, Nucl. Phys, 4, 532 (1957).

P I TĂTARU-MIHAI

4 W. Pauli, Proc. of the 1958 Intern Conf on High Energy Physics, p 127 5 P Dennery and N M Kroll, Nucl Phys, 21, 276 (1960) 6 P A Maksimov, JETP, 36, 97 (1959)

- 7 B Ferretti, Nuovo Cimento, 12, 393 (1959)
- 8 T D Lee and G C Wick, Nucl Phys, B9, 209 (1969), B10, 1 (1969) 9 T D Lee and G C Wick, Phys Rev, D2, 1033 (1970)

- 10 T D Lee, Columbia Univ Report, 1969 11 R E Cutkosky et al, DAMTP Cambridge Report, 1969
- J Lukierski, Nuovo Cimento, 66A, 807 (1970); J Lukierski and J Turko, 12Nuovo Cimento, 66A, 2109 (1970) 13 T. L. Trueman, Nucl Phys, B26, 83 (1971)
- 14 A Licht, Ann Phys (NY), 34, 161 (1965)
- 15 J Lukierski and M Oziewicz, Bull Acad Pol Sci Serie Sci math, astr, phys, 18, 695 (1970)
- 16 M S Maxon and R B Curtiss, Phys Rev, 137, B996 (1965)
- 17 R Collina and G Luzzatto, Nuovo Cimento, 65A, 227 (1970)

#### ASUPRA LEGĂTURII ÎNTRE ANALITICITATE ȘI REGULARIZARE IN CADRUL MODELULUI LEE

#### (Rezumat)

Se studiază pioprietățile analitice ale matricii de difuzie pentru primul sector al modelului Lee Se arată că o pereche de poli Lee-Wick este echivalentă cu un pol CDD

#### О СВЯЗИ МЕЖДУ АНАЛИТИЧНОСТЬЮ И РЕГУЛИРОВАНИЕМ В МОДЕЛИ ЛИ (Резюме)

Изучены аналитические свойства матрицы рассеяния для первого сектора модели Ли Показано, что пара полюсов Ли-Вика эквивалентна полюсу КДД

#### FIELD - THEORETICAL SPACE - TIME OPERATORS

#### E. PAPP

1. Introduction. Besides the possibility to perform a quantomechanical space-time description [1-5], suitable field — theoretical expressions of the space-time operators may be defined. In this line we shall define, in agreement with [6], the space operator  $\vec{X}(t)$  as the field-theoretical counterpart of the  $\vec{x}$ -position-vector. Passing to a well-defined value of the angular-momentum, we may then define the radial space operator  $\Re(t)$  and also the time operator  $\Re(t)$  as field-theoretical counterparts of  $|\vec{x}|$  and  $\frac{|\vec{x}|}{v}$  respectively

Taking into consideration the p-momentum representation of a free Klein-Gordon field we shall prove that the above calculations lead to meaningful operatorial expressions only at large |t|-values. Consequently in order to define the field-theoretical space-time operators  $\Re(t)$  and  $\Im(t)$  the asymptotic fields have to be from the very beginning used.

Performing the average values of the above operators with respect to the general one-particle state of the Klein-Gordon field, there result the usual expressions of the quantomechanical space-time averages. Finally the collision-time and the proper-time operators will be also defined.

Throughout this paper the usual notations and symbols of [6] are used

2. The *p*-momentum representation. Let us consider the free Klein-Gordon field

$$\Phi^{(+)}(x) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \frac{d\vec{p}}{\sqrt{2\omega}} a^{(+)}(\vec{p}) \exp(-ipx), \qquad (1)$$

where  $p_0 = \omega = \sqrt{\vec{p}^2 + m_0^2}$  and

$$[a^{(+)}(\vec{p}), a^{(+)}(\vec{p}')] = \delta(\vec{p}' - \vec{p}).$$
<sup>(2)</sup>

Expanding the operator  $a^{(+)}(\vec{p})$  after spherical harmonics

$$a^{(+)}(\vec{p}) = \frac{1}{p} \sum_{l,m} Y_{l,m}(\hat{p} \quad \hat{p}_0) a^{(+)}_{l,m}(p), \qquad (3)$$

where  $\hat{p}_0$  expresses the unit vector of a reference axis and  $p = |\vec{p}|$ , it may be proved, by virtue of

$$\sum_{l,m} Y_{l,m}^{*}(\hat{p}' \cdot \hat{p}_{0}) Y_{l,m}(\hat{p} \cdot \hat{p}_{0}) = \delta(\hat{p}' - \hat{p}), \qquad (4)$$

that the relation (2) is fulfilled as soon as

$$[a_{l,m}^{(+)}(p), a_{l',m'}^{(+)^*}p(p')] = \delta_{l'l}\delta_{m'm}\delta(p'-p).$$
(5)

Assuming now a rotation symmetry of the field  $a^{(+)}(\vec{p})$  around the axis having the unit vector  $\hat{p}_0$ , the expansion (3) becomes

$$a^{(+)}(p) = \frac{1}{p} \sum_{l} Y_{l,0}(\hat{p} \cdot \hat{p}_{0}) a_{l}^{(+)}(p), \qquad (6)$$

such that

$$[a_{i}^{(+)}(p), a_{i'}^{(+)^{*}}(p')] = \delta_{i'i} \delta(p'-p).$$
<sup>(7)</sup>

In order to make the expansion (6) strongly legitimate we have to assume that  $a_i^{(+)}(p)$  vanishes at  $p \to 0$  at least as  $p^{1+\varepsilon}$  I where I is the unit operator.

In these conditions expanding the field  $\Phi^{(+)}(x)$  after spherical harmonics

$$\Phi^{(+)}(x) = \frac{1}{r} \sum_{l} Y_{l,0}(\hat{x} \cdot \hat{p}_{0}) \Phi_{l}^{(+)}(r,t), \qquad (8)$$

where  $|\vec{x}| = r$ , we obtain respecting the relations

$$\exp i\vec{p}\cdot\vec{x} = \sum_{l=0}^{\infty} i^{l}\sqrt{4\pi(2l+1)} Y_{l,0} \left(\hat{p}\cdot\hat{x}\right) j_{l}(pr), \qquad (9)$$

 $\mathbf{a}$ nd

$$\int Y_{l',0} \left( \hat{p} \cdot \hat{x} \right) Y_{l,0} \left( \hat{p} \cdot \hat{p}_{0} \right) d\hat{p} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \,\delta_{l'l} Y_{l,0} \left( \hat{x} \cdot \hat{p}_{0} \right), \tag{10}$$

that

$$\Phi_{i}^{(+)}(r, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} r \int_{0}^{\infty} \frac{p dp}{\sqrt{2\omega}} j_{i}(pr) a_{i}^{(+)}(p) \exp\left(-i p_{0} t\right).$$
(11)

3. The vectorial space-operator. We shall define, in agreement with [6], the vectorial space-operator as

$$\vec{X}(t) = i \int d\vec{x} \, \Phi^{(+)*}(x) \, \overleftrightarrow{\partial_t} \, \vec{x} \, \Phi^{(+)}(x). \tag{12}$$

Indeed, taking into account that

$$-i\frac{\partial}{\partial \vec{p}}\exp{i\vec{p}\cdot\vec{x}} = \vec{x}\exp{i\vec{p}\cdot\vec{x}}, \qquad (13)$$

we obtain, performing the integration by parts, the expression

$$\vec{X}(t) = \int d\vec{p} \, a^{(+)*}(\vec{p}) \left[ i \frac{\partial}{\partial \vec{p}} + t \frac{\vec{p}}{\omega} \right] a^{(+)}(\vec{p}). \tag{14}$$

It has been assumed that the operator  $a^{(+)}(\vec{p})$  vanishes at zero and infinity. This latter condition assures in fact the hermiticity condition of  $\vec{X}(t)$  and of  $\vec{X}(0)$  — which represents the vectorial space-shift operator-too.

The space-operator  $\vec{X}(t)$  is canonically conjugated to the  $\vec{z}$ -momentum operator. Passing to the components it may be proved that

 $[X_i(t), \mathfrak{A}_j] = i\delta_{ij} N^{(+)}, \qquad (15)$ 

where

$$\mathfrak{L}_{i} = \int d\vec{p} p_{i} a^{(+)*}(\vec{p}) a^{(+)}(\vec{p}), \qquad (16)$$

and where

$$N^{(+)} = i \int d\vec{x} \, \Phi^{(+)*}(x) \, \overleftarrow{\partial}_i \, \Phi^{(+)}(x) = \int d\vec{p} \, a^{(+)*}(\vec{p}) \, a^{(+)}(\vec{p}), \tag{17}$$

represents the particle-number operator.

Averaging the so obtained space-operator with respect to the oneparticle superposition

$$|\Psi(t)\rangle = \int d\vec{p}g(\vec{p},t)|\vec{p}\rangle, \ |\vec{p}\rangle = a^{(+)*}(\vec{p})|0\rangle, \tag{18}$$

where  $g(\vec{p}, t)$  expresses the quadratically integrable form-factor we obtain that

$$\langle \Psi(t) | \vec{X}(t) | \Psi(t) \rangle = \int d\vec{p} g^*(\vec{p}, t) \left[ i \frac{\partial}{\partial \vec{p}} + t \frac{\vec{p}}{\omega} \right] g(\vec{p}, t), \tag{19}$$

as soon as  $g(\vec{p}, t)$  vanishes at infinity. The above expression is 1dencal with the quantomechanical average value of the space-operator  $i \frac{\partial}{\partial p}$  respecting the wave-packets [7]. This identity is also able to justify the above definition of the space-operator.

4. The radial space-operator. In order to define radial space-operator we have to pass to the p-momentum representation and thus to a welldefined value of the angular momentum In this situation we shall define, analogously to (12), the radial space-operator R(t) by means of the relation

$$R(t) = i \int_{0}^{\infty} dr \, \Phi_{l}^{(+)*}(r,t) \, \overleftarrow{\partial}_{t} \, r \Phi_{l}^{(+)}(r,t).$$
(20)

Taking into account that

$$\int_{0}^{8} dr r^{3} j_{i}(p'r) j_{i}(pr) = \frac{1}{p} \frac{d}{dp} P \frac{1}{p^{2} - p'^{2}}$$
(21)

which may be easily verified taking l = 0, and also that

$$\int_{0}^{\infty} dr \exp i(p - p')r = i(p - p' + i\varepsilon)^{-1}, \qquad (22)$$

$$P\frac{1}{p-p'} = \frac{1}{p-p'+\imath\varepsilon} + \imath\pi\delta(p'-p), \qquad (23)$$

$$\lim_{t \to +\infty} (p - p' + i\varepsilon)^{-1} \exp i(p'_0 - p_0)t = -2\pi i \delta(p' - p), \qquad (24)$$

we obtain performing the integration by parts the expression

$$\lim_{t \to +\infty} R(t) = \Re^{(+)}(t) = \int_{0}^{\infty} dp a_{l}^{(+)*}(p) \left[ i \frac{d}{dp} + t \frac{p}{\omega} \right] a_{l}^{(+)}(p), \quad (25)$$

which represents the hermitic radial space-operator

It may be proved that the space-operator  $\mathfrak{A}^{(+)}(t)$  is canonically conjugated to the momentum-operator

$$\mathfrak{L} = \int_{0}^{\infty} dp \, p \, a_{l}^{(+)*}(p) a_{l}^{(+)}(p). \tag{26}$$

Indeed

$$[\mathfrak{A}^{(+)}(t), \mathfrak{A}] = i N_{\iota}^{(+)}, \qquad (27)$$

where

$$N_{l}^{(+)} = i \int_{0}^{\infty} dr \, \Phi_{l}^{(+)*}(r, t) \, \overleftrightarrow{\partial}_{t} \, \Phi_{l}^{(+)}(r, t) = \int_{0}^{\infty} dp \, a_{l}^{(+)*}(p) a_{l}^{(+)}(p). \tag{28}$$

26

We may thus conclude that the space-operator may be suitably defined only respecting the asymptotic fields Consequently the radial space-operator may also be defined as

$$\mathfrak{A}^{(+)}(t) = \imath \int_{0}^{\infty} dr \, \Phi^{(+)^{\bigstar}}(r, t \ge 0) \,\overleftrightarrow{\partial}_{\mathfrak{s}} r \, \Phi^{(+)}(r, t \ge 0), \qquad (29)$$

where the asymptotic field  $\Phi_t^{(+)}(r, t \ge 0)$  may be expressed, using the convergence in the norm of the operators by the relation

$$\Phi_{i}^{(+)}(r, t \ge 0) = \lim_{i \ge 0} \Phi_{i}^{(+)}(r, t) = -\frac{i}{\sqrt{2\pi}} \int_{0}^{\infty} \frac{dp}{\sqrt{2\omega}} a_{i}^{(+)}(p) \exp i(pr - \omega t).$$
(30)

5. The time-operator. Assuming for instance the time as an independent entity with respect to the space we shall analyse the meaning of the expression

$$T(t) = \imath \int_{0}^{\infty} dr \, \Phi_{l}^{(+)*}(r, t \ge 0) \, \overleftrightarrow{\partial}_{\iota} t \, \Phi_{l}^{(+)}(r, t \ge 0), \qquad (31)$$

as a presumptive timpe-operator. But performing the calculations it may be proved that (31) becomes

$$T(t) = tN_{l}^{(+)} + \frac{i}{2}\int_{0}^{\infty} dp \frac{1}{p_{0}} a_{l}^{(+)*}(p)a_{l}^{(+)}(p), \qquad (32)$$

which is an unsatisfactory expression from the dynamical point of view. The first term from the right of (32) expresses in fact the macroscopic time-parameter, too.

In this situation we have to give up the starting assumption referring to the mutual space-time independence and to define the time as a dependent entity with respect to the space. Consequently we shall define the time as the field-theoretical counterpart of  $\frac{r}{r}$  and namely as

$$\mathscr{T}(t) = i \int_{0}^{\infty} dr \, \Phi_{l}^{(+)*}\left(r, t \ge 0\right) \overleftrightarrow{\partial}_{t} r v_{op}^{-1} \Phi_{l}^{(+)}\left(r, t \ge 0\right). \tag{33}$$

The integration by parts leads to

$$\mathcal{T}(t) = \int_{0}^{\infty} dp a_{l}^{(+)*}(p) \left[ \imath \frac{d}{dp_{0}} + t - i \frac{m_{0}^{2}}{p^{2}p_{0}} \right] a_{l}^{(+)}(p), \qquad (34)$$

as soon as  $a_{i}^{(+)}(p)$  vanishes at least as  $p_{2}^{\frac{1}{2}+\epsilon}$  I at  $p \to 0$  and also at infinity.

It may be easily proved that the hermitic time-operator is given by

$$\mathscr{T}^{(+)}(t) = \int_{0}^{\infty} dp_{0} \tilde{a}_{l}^{(+)*}(p) \left[ i \frac{d}{dp_{0}} + t \right] \tilde{a}_{l}^{(+)}(p), \qquad (35)$$

where  $\tilde{a}_{l}^{(+)}(p) = \sqrt{\frac{p_{o}}{p}} a_{l}^{(+)}(p)$ .

The time-operator obtained in (34) represents in fact the binary timeoperator, i.e. a time operator-which includes besides the hermitic part the imprecision term [3-5, 8] of the time measurement, expressed by means of the field-theoretical counterpart of  $\frac{m_0^2}{2p^2p_0}$ 

Indeed

$$\mathfrak{T}(t) = \mathfrak{T}^{(+)}(t) - \frac{\imath}{2} \int_{0}^{\infty} dp \frac{m_{0}^{2}}{p^{2} p_{0}} a_{l}^{(+)*}(p) a_{l}^{(+)}(p).$$
(36)

Similarly the binary space operator may be defined as

$$\Re(t) = \Re^{(+)}(t) - \frac{\imath}{2} \int_{0}^{\infty} dp \, \frac{m_{0}^{2}}{pp_{0}^{2}} a_{l}^{(+)*}(p) a_{l}^{(+)}(p) = \Re^{(+)}(t) + \imath \int_{0}^{\infty} dp_{0} \tilde{a}_{l}^{(+)}(p) \frac{d}{dp} \tilde{a}_{l}^{(+)}(p), \quad (37)$$

where the imprecision of the space measurement is expressed by the dynamical counterpart of  $\frac{m_0}{2pp_0^2}$ .

Performing now average values with respect to the superposition

$$|\Psi_{l}(t)\rangle = \int_{0}^{\infty} dp_{0}\tilde{g}_{l}(p,t)|p_{0}\rangle, \ |p_{0}\rangle = \tilde{a}_{l}^{(+)*}(p)|0\rangle, \tag{38}$$

we will obtain e.g. in the case of the binary time-shift operator  $\mathcal{T}(0)$  the expression

$$\langle \Psi_{l}(t)|\mathfrak{F}(0)|\Psi_{l}(t)\rangle = \int_{0}^{\infty} dp_{0}\tilde{g}_{l}^{*}(p,t) \left[i\frac{d}{dp_{0}} - \frac{\imath}{2}\frac{m_{0}^{2}}{p^{2}p_{0}}\right]\tilde{g}_{l}(p,t),$$
(39)

and similarly in the case of the space-shift operator. The above results are up to the sign identical with the usual quantomechanical time-shift and space-shift evaluations respectively [3, 5].

Calculations similar to the previous ones may be also performed in the case of the Dirac-field.

6. The collision-time and proper-time operators. We are now able to define the time-shift operators  $\mathfrak{S}^{m}(0)$  and  $\mathfrak{S}^{out}(0)$  of the incoming and

outgoing field replacing in the expression of  $\mathscr{F}^{(+)}(0)$  the  $a_l^{(+)}(\phi)$  operator by  $a_l^{(+)in}(\phi)$  and  $a_l^{(+)out}(\phi)$  respectively. In these conditions the field theoretical counterpart of the so called collision-time [9-12] becomes

$$\mathfrak{T}^{coll} = \mathfrak{T}^{in}(0) - \mathfrak{T}^{out}(0). \tag{40}$$

A general one-particle state may be devoloped, respecting the incoming or outgoing fields, as

$$|\Psi_{i}\rangle = \int_{0}^{\infty} dp g^{in}(p) |p^{in}\rangle = \int_{0}^{\infty} dp g^{out}(p) |p^{out}\rangle, \qquad (41)$$

where

$$|p^{out}\rangle = a_{l}^{(+)out^{*}}(p)|0\rangle = S^{*}a_{l}^{(+)in^{*}}(p)S|0\rangle = S^{*}|p^{in}\rangle.$$
(42)

In order to obtain a nonzero collision-time with respect to the above one particle state, we have to assume, contrarily to the usual assumption referring to the identity  $|p^{out}\rangle = |p^{uu}\rangle$ , that the one-particle states  $|p^{uu}\rangle$  and  $|p^{out}\rangle$  are eigenvalues of the S-matrix whose eigenvalues are generally not equal to unity. Consequently

$$|p^{out}\rangle = \exp\left(-2i\delta_{l}(p)\right)|p^{in}\rangle, \qquad (43)$$

such that

$$\langle \Psi_l | \mathfrak{T}^{coll} | \Psi_l \rangle = 2 \int_0^\infty dp |g_l^{in}(p)|^2 \frac{d}{dp_0} \delta_l(p), \qquad (44)$$

where  $g_l^{out}(p) = \exp 2i \delta_l(p) g_l^{ut}(p)$  and where  $\delta_l(p)$  represents the real phase factor.

7. The proper-time operators. In the case of the Klein-Gordon field the proper-time operator may be defined as the field theoretical counterpart

$$\mathfrak{S}(t) = i \int d\vec{x} \Phi^{(+)}(x) \overleftrightarrow{\partial}_t S^{(\tau)} \Phi^{(+)}(x), \qquad (45)$$

of the proper-time operator.

$$S^{(\tau)} = \frac{1}{m_0} (x^{\mu} P_{\mu})^{-\frac{1}{2}}, \qquad (46)$$

where  $P_{\mu}$  represents the four-momentum operator:  $\vec{P} = -i\vec{\nabla}$ ,  $P_0 = i\frac{\partial}{\partial t}$ . Performing the integrations by parts we shall finally obtain, analogously also to [4], the expression

$$\mathscr{S}(t) = \int d\vec{p} \, a^{(+)\bullet}(\vec{p}) \left[ t \frac{m_0}{p_0} - \frac{\imath}{m_0} \vec{p} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}} - \frac{5\imath}{2m_0} \right] a^{(+)}(\vec{p}). \tag{47}$$

J

Similarly, in the case of the Dirac electron-field

$$\psi^{(+)}(x) = \sum_{s} \int \frac{\vec{dp}}{(2\pi)^{s/2}} \sqrt{\frac{m_0}{p_0}} b^{(+)}(\vec{p}, s) u^{(+)}(\vec{p}, s) \exp(-ipx), \qquad (48)$$

where the annihilation operators satisfy the relations

$$\{b^{(+)}(\vec{p}, s), b^{(+)*}(\vec{p'}, s')\} = \delta_{s's} \,\delta(\vec{p'} - \vec{p}), \tag{49}$$

the proper-time may be defined as the field-theoretical counterpart of the quantomechanical proper-time operator [13]

$$S_D^{(\tau)} = x^{\nu} P_{\nu} (\gamma^{\alpha} P_{\alpha})^{-1}, \qquad (50)$$

where  $\gamma^{\alpha}$  are the Dirac matrices Performing the calculations we shall obtain, similarly to the above case, the expression

$$\mathscr{S}_{D}(t) = \sum_{s} \int d\vec{p} \, b^{(+)*}(\vec{p}, s) \left[ t \, \frac{m_{0}}{p_{0}} - \frac{\imath}{m_{0}} \vec{p} \, \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}} - \frac{3\imath}{m_{0}} \right] b^{(+)}(\vec{p}, s) \tag{51}$$

8. Conclusions. Using the methods of the quantum field theory the hermitic and the binary space-time operators as well have been defined for a well-defined value of the angular momentum

Generally the vectorial space-operator is not consistent with the radial space-operator: passing to a well-defined value of the angular momentum the latter does not result from the former

As it has been proved the dynamical time cannot be defined as an appart entity with respect to the space. The dynamical time may be thus defined only in a straightforward connection with respect to the dynamical space, in agreement also with the role of  $\frac{r}{n}$  as macroscopic time-parameter of a uniform motion This fact may be considered as an argument supporting the assumption of a relatively more fundamental role of the space

It may be mentioned that in order to assure the existence of a nonzero collosion-time the existence of a nonconstant phase-factor  $\delta_{i}(\phi)$  is necessarily 1mplied.

I am indebted to Prof. M Drăganu and to Prof Z. Gaboş for stimulating advice.

(Received 20 March, 1971)

#### REFERENCES

1 Olkhovsky, V S, Recami, E, Lett al Nuovo Cimento, 4, 1165 (1970) 2 Broyles, A A, Phys Rev, D1, 979 (1970)

- 3 Papp, E, Nuovo Cimento, 5B, 119 (1971)
- 4 Papp, E, Nuovo Cimento, 10B, 69 (1972)
- 5 Papp, E, Nuovo Cimento, 10B, 471 (1972)
- 6 Schroder, U, Ann d Physik, 14, 91 (1965) 7. Olkhovsky, V S., Recami, E, Nuovo Cimento, 53A, 610 (1968).

8 Kálnay, A J, Toledo, B P, Nuovo Cimento, 48A, 997 (1967)
9 Gien, T T, Can Journ Phys, 43, 639 (1970)
10 Smith, F T, Phys Rev, 118, 349 (1960).
11 Jauch, J M, Marchand, J P, Helv Phys Acta, 40, 217 (1967)
12 Papp, E, Studia Univ Babes-Bolyai, series Physica, Fasc 2, 69 (1970)
13 Kálnay, A J, Cotrina, E M, Progr Theor Phys, 42, 1422 (1969)

#### OPERATORI SPAȚIU ȘI TIMP ÎN TEORIA CUANTICĂ A CÎMPULUI (Rezumat)

Folosind metodele teoriei cuantice a cîmpului s-au definit operatorii spațiu și timp corespunzînd unei valori definite a momentului cinetic. Valorile medu ale acestor operatori sînt identice cu evaluările uzuale ale spațiului și timpului din cadrul mecanicii cuantice

#### ОПЕРАТОРЫ ПРОСТРАНСТВО И ВРЕМЯ В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ПОЛЯ (Резюме)

Применяя методы квантовой теории поля, автор определил операторы пространство и время, соответствующие определенному значению кинетического момента. Средние значения этих операторов идентичны с обычными оценками пространства и времени из квантовой механики

x

N

#### SUR LA POLARISATION DES BOSONS DE MASSE DE REPOS ZÉRO

#### Z. GÁBOS et D. DUMITRESCU

Dans cet article on donne la matrice covariante de polarisation des particules de spin 1 et de masse de repos zéro. On admettra des fonctions d'onde à 6 composantes, lesquelles sont les vecteurs de base de la représentation irréductible  $(1,0) \oplus (0,1)$  du groupe de Lorentz homogène. La méthode donnée s'applique aussi pour les bosons de spin quelconque. 1°. L'équation de champ. Solutions d'onde plane. Dans ce qui suit nous utilisons les matrices de base  $6 \times 6$  [5-10]

$$\gamma_{\mu\nu}, \gamma_{44} \gamma_{\mu\nu}, \gamma_{55} \gamma_{\mu\nu}, \gamma_{55} \gamma_{44} \gamma_{\mu\nu}, \mu, \nu = \overline{1,4}$$
(1)

où

$$\gamma_{44} = \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}, \ \gamma_{55} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \ \gamma_{4j} = \begin{pmatrix} 0 & i\vartheta_j \\ -i\vartheta_j & 0 \end{pmatrix}$$
(2)

avec

$$\gamma_{Jk} = \delta_{jk} \gamma_{44} - \gamma_{44} (\gamma_{4j} \gamma_{4k} + \gamma_{4k} \gamma_{4j}),$$

$$I_{jk} = \delta_{jk}, \ (\vartheta_j)_{km} = -i\varepsilon_{jkm}, \ j, k, m = \overline{1,3}.$$
(3)

Considérons l'équation de champ

$$\gamma_{4\mu} \frac{\partial \Psi}{\partial x_{\mu}} = 0 \tag{4}$$

correspondant à des particules libres avec s = 1 et  $m_0 = 0$ . La fonction  $\Psi$  a la structure [2], [11]

$$\Psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}$$
,

où les vecteurs d'onde  $\varphi$  et  $\chi$  satisfont aux conditions

$$\frac{\partial \varphi_j}{\partial x_j} = 0, \qquad \frac{\partial \chi_j}{\partial x_j} = 0.$$
 (5)

3 - Physica 2/1972

Les équations (4), (5) sont équivalentes aux équations de Maxwell [1], [2], [3], [11]. On peut démontrer aisement l'invariance relativiste des équations (4) et (5). Nous introduisons encore l'opérateur d'hélicité

$$\Lambda = ie_{j} \gamma_{55} \gamma_{44} \gamma_{4j}. \tag{6}$$

L'équation (1) a des solutions de la forme

$$\Psi = \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \chi_0 \end{pmatrix} e^{ipx}$$

si les conditions

$$(\vec{\vartheta}, \vec{e})\varphi_0 = \varphi_0$$
  

$$(\vec{\vartheta}, \vec{e})\chi_0 = -\chi_0, \qquad \vec{e} = \frac{\vec{p}}{|\vec{p}|}, \qquad (7)$$

sont remplies ( $\hbar = 1$ , c = 1). Par conséquent il existe deux solutions avec impulsion  $\vec{p}$  et hélicité  $\lambda$  bien déterminées ( $\lambda = \pm 1$ ):

$$\Psi_{+} = \begin{pmatrix} \varphi_{0} \\ 0 \end{pmatrix} e^{ipx}, \quad \Psi_{-} = \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{0} \end{pmatrix} e^{ipx}. \tag{8}$$

En introduisant l'opérateur

$$M = \frac{1}{2} \gamma_{55} (1 + i e_j \gamma_{4j}), \qquad (9)$$

nous pouvons écrire au lieu de (8)

$$\Psi_{\pm} = M \Phi_{\pm} e^{i p x} \tag{10}$$

où

$$\Phi_{+} = \begin{pmatrix} \varphi_{0} \\ -\varphi_{0} \end{pmatrix}, \quad \Phi_{-} = \begin{pmatrix} \chi_{0} \\ -\chi_{0} \end{pmatrix}.$$
(11)

Dans le cas particulier  $\vec{e}(0, 0, 1)$  pour les vecteurs d'onde  $\varphi_0$  et  $\chi_0$ nous avons

$$\varphi_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1\\ -i\\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1\\ -i\\ 0 \end{pmatrix}.$$
(12)

Les fonctions  $\Phi_{\pm}$  sont liées à  $\Phi_{\pm}^{(0)}$  par l'opérateur de rotation d'angle  $\vartheta$ autour d'un axe de verseur  $\vec{n}$  (sin  $\varphi$ ,  $-\cos \varphi$ , 0):

$$R = \gamma_{44} \left[ \cos \vartheta \gamma_{44} + \sin \vartheta n_j \gamma_{55} \gamma_{4j} + (1 - \cos \vartheta) n_j n_k \gamma_{jk} \right], \quad (13)$$

34
où les angles  $\vartheta$ ,  $\varphi$  nous indiquent la direction du verseur

$$e (\sin \vartheta \cos \varphi, \sin \vartheta \sin \varphi, \cos \vartheta).$$

Donc nous pouvons écrire

$$\Phi_{\pm}=R\Phi_{\pm}^{(0)},$$

et alors

$$\Psi_{\pm} = M R \Phi_{\pm}^{(0)} e^{ips} = \Phi_{\pm}^{'} e^{ips'}.$$
(14)

Nous indiquons encore quelques relations utiles pour les calculs qui suivent

$$R\gamma_{44}R^{-1} = \gamma_{44}, \qquad R\gamma_{55}R^{-1} = \gamma_{55}, R\gamma_{4j}R^{-1} = r_{mj}\gamma_{44}, \qquad R\gamma_{jk}R^{-1} = r_{mj}r_{pk}\gamma_{mp}, \qquad (15)$$

où

 $r = \begin{pmatrix} \cos\vartheta\cos^2\varphi + \sin^2\varphi & (\cos\vartheta - 1)\sin\varphi\cos\varphi & \sin\vartheta\cos\varphi \\ (\cos\vartheta - 1)\sin\varphi\cos\varphi & \cos\vartheta\sin^2\varphi + \cos^2\varphi & \sin\vartheta\sin\varphi \\ -\sin\vartheta\cos\varphi & -\sin\vartheta\sin\varphi & \cos\vartheta \end{pmatrix};$ (16)

2°. La matrice covariante de polarisation. Nous considérons la superposition cohérente des solutions (14):

$$\Psi = \Phi' e^{ipx}, \text{ avec } \Phi' = c_+ \Phi'_+ + c_- \Phi'_-.$$
(17)

La matrice covariante de polarisation est définie par

$$P_{\alpha\beta} = \Phi'_{\alpha} \Phi'^{*}_{\beta}, \quad \alpha, \ \beta = \overline{1, 6}.$$
(18)

Tenant compte des relations (14), (9), (13) nous pouvons écrire

$$P = M R P^{(0)} R^{-1} M.$$
 (19)

La matrice  $P^{(0)}$  peut être exprimée à l'aide de la matrice de densité de spin, définie par

$$\varphi_{j_k} = f_j f_k^*, \qquad j, k = \overline{1, 3},$$

$$f = c_+ \varphi^{(0)} + c_- \gamma^{(0)}. \qquad (20)$$

οù

$$f = c_+ \varphi^{(0)} + c_- \chi^{(0)}. \tag{20}$$

Nous avons évidemment

$$P^{(0)} = \begin{pmatrix} \rho & -\rho \\ -\rho & \rho \end{pmatrix}.$$
 (21)

Pour la matrice  $\rho$  nous avons [12]:

$$\rho = \frac{1}{3}I + \frac{1}{\sqrt{2}}t_{j}^{(0)}\vartheta_{j} + t_{km}^{(0)}\left[\frac{1}{2}\left(\vartheta_{k}\vartheta_{m} + \vartheta_{m}\vartheta_{k}\right) - \frac{2}{3}\vartheta_{km}\right], \qquad (22)$$

done

$$P^{(0)} = (1 - \gamma_{44}) \left( \frac{1}{3} + \frac{i}{\sqrt{2}} t_{j}^{(0)} \gamma_{55} \gamma_{4j} + \frac{1}{2} t_{km}^{(0)} \gamma_{km} \right).$$
(23)

Lorsque dans le cas  $m_0 = 0$ , l'état d'hélicité  $\lambda = 0$  n'existe pas, nous avons pour les paramètres de polarisation

$$t_{1}^{(0)} = t_{2}^{(0)} = t_{23}^{(0)} = t_{31}^{(0)} = t_{32}^{(0)} = t_{13}^{(0)} = 0, \ t_{33}^{(0)} = \frac{1}{3},$$
  
$$t_{22}^{(0)} = -\frac{1}{3} - t_{11}^{(0)}; \ t_{3}^{(0)}, \ t_{11}^{(0)}, \ t_{12}^{(0)} \text{ variables.}$$
(24)

En partant de (21) et (16) il résulte

$$RP^{(0)}R^{-1} = (1 - \gamma_{44}) \left( \frac{1}{3} + \frac{i}{\sqrt{2}} t_m \gamma_{55} \gamma_{4m} + \frac{1}{2} t_{pq} \gamma_{pq} \right), \qquad (25)$$

avec

$$t_m = r_{mj} t_j^{(0)}, \ t_{pq} = r_{pj} r_{qj} t_{jk}^{(0)}$$

Tenant compte des règles de multiplication des matrices  $\gamma_{55}$ ,  $\gamma_{\mu\nu}$  [13], nous obtenons finalement après des calculs simples:

$$P = MRP^{(0)}R^{-1}M = \frac{1}{24}\gamma_{44} + \frac{1}{4\sqrt{2}}\varepsilon_{prq}e_{p}t_{r}\gamma_{4q} + \frac{1}{24}[e_{p}e_{q} - 6(\delta_{pr} - e_{p}e_{r})t_{rq}]\gamma_{pq} + \frac{1}{8}\gamma_{44}\gamma_{44} + \frac{1}{12}(2e_{q} + 3e_{r}t_{rq})\gamma_{44}\gamma_{4q} - \frac{1}{24}e_{p}e_{r}(\delta_{rq} + 6t_{rq})\gamma_{44}\gamma_{pq} - \frac{1}{4}\varepsilon_{spq}e_{s}t_{pq}\gamma_{55}\gamma_{44} - \frac{1}{4\sqrt{2}}(\delta_{pq} - e_{p}e_{q})t_{p}\gamma_{55}\gamma_{4q} - \frac{1}{4\sqrt{2}}\varepsilon_{srp}e_{s}t_{rq}\gamma_{55}\gamma_{pq} + \frac{1}{4\sqrt{2}}e_{j}t_{j}\gamma_{55} + \frac{1}{4\sqrt{2}}(\delta_{pq} + e_{p}e_{q})t_{p}\gamma_{55}\gamma_{44}\gamma_{pq} - \frac{1}{4\sqrt{2}}e_{p}t_{q}\gamma_{55}\gamma_{44}\gamma_{pq}.$$

(Manuscrut reçu le 9 février 1972)

#### BIBLIOGRAPHIE

- O. Laporte, G. E. Uhlenbeck, Phys Rev. 37, 1380, 1931
   W. J. Archibald, Can. J. Phys., 33, 565, 1955
   R. H. Good, Jr., Phys. Rev., 105, 1914, 1956
   A. I. Ahiezer, V. Beresteţki, Kvaniovaia elekirodinamika, Izd vtoroe, Moskva, 105, 1915 1959, p. 13-30.

36

5 A. O. Barut, I. Muzinich, D N Williams, Phys Rev, 130, 442, 1963 6 D. Zwanziger, Phys Rev., 133B, 1036, 1964 7. S Weinberg, Phys Rev., 134B, 882, 1964.

- 8 D. L. Weaver, C. L. Hammer, R. H. Good, Jr., Phys. Rev., 135B, 241, 1964.
  9 A. Sankaranarayanan, R. H. Good, Jr., Nuovo Cimento, 36, 1303, 1965.
  10 A. Sankaranarayanan, Nuovo Cimento, 38, 889, 1965.

- A. Kaempffer, Concepts in Quantum Mechanics, New-York-London, 1965, 11 F p 131-150.
- Z. Gábos, Studia Univ. Babeş-Bolyai, ser Math.-Phys., fasc. 1, 3, 1970
   Z. Gábos, S Holan, H Ruck, Studia Univ. Babeş-Bolyai, ser. Math.-Phys., fasc. 2, 75, 1969.

### ASUPRA POLARIZĂRII BOZONILOR CU MASA DE REPAOS ZERO $(\mathbf{R} e \mathbf{z} \mathbf{u} \mathbf{m} \mathbf{a} \mathbf{t})$

În lucrare se dă matricea covariantă de polarizare pentru particule cu spinul 1 și masa de repaos zero, utilizind reprezentarea lui Weinberg.

### О ПОЛЯРИЗАЦИИ БОЗОНОВ С НУЛЕВОЙ МАССОЙ ПОКОЯ (Резюме)

В работе дается ковариантная поляризационная матрица для частиц с единичным спином и с нулевой массой покоя, используя формализм Вейнберга.



.

# DAS STUDIUM DES MAGNETISCHEN VERHALTENS DER Mn<sub>3</sub>GeA1 – LEGIERUNG

### **GHEORGHE ILONCA**

Die binaren und ternaren Legierungen des Mangans weisen interessante magnetische Eigenschaften auf. Die in letzter Zeit vorgenommenen Studien der Systeme  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  [1],  $Mn_2Ge_xSb_{1-x}$ [2],  $Mn_3GaC$  [3] und MnGeA1 [4] hoben interessante Phasenumwandlungen hervor, mit verschiedenen magnetischen Strukturen, die durch die Neutronenbeugung sichtbar werden.

Zubereitung der Proben. Als Folge des Studiums der Legierungen MnGeAl [4], mit interessanten magnetischen Eigenschaften, gossen wir die Legierungen Mn<sub>3</sub>GeAl. Sie wurde aus Metallen von hohem Reinheitsgrad, in einer Quarzphiole in der ein Vakuum von  $10^{-5}$  Torr erreicht wurde zubereitet (Mn 99,98%, Ge 99,99%, und Al 99,999%). Das Ergebnis des Giessens war eine makrogranuläre Legierung, die 24 Stunden lang einer thermischen Behandlung bei einer ungefähren Temperatur von 1200 °K in einem Vakuum von  $10^{-9}$  Torr unterzogen wurden. Das darauffolgende metallographische Studium der Legierung bestätigte das Vorhandensein einer festen Losung.

Versuchsmethode. Die magnetischen Messungen wurden mit Hilfe einer Suszeptibilitatswaage mit elektrischer und mechanischer Kompensation von einer Empfindlichkeit von  $10^{-9}$  elektromagnetischen Einheiten [5] durchgefuhrt, wobei eine Vergleichsmethode zur Bestimmung der Magnetisierungsintensitat in einem Temperaturbereich zwischen 100-700 °K angewendet wurde. Die Temperatur wurde im Temperaturbereich zwischen 100-298 °K mit einem Thermopaar aus Kupfer-Konstantan und 295-700 °K mit einem Thermopaar aus Pt-PtRh 10% gemessen, derren Thermospannung mit Hilfe eines Kompensators P 306 mit einer Empfindlichkeit von  $10^{-7}$  V gemessen wurde.

Versuchsergebnisse und ihre Auslegung. Als Folge der durchgeführten Messungen erhielten wir die Kurven aus Abbildung 1 wo die Abhängigkeit der Magnetisierungsintensität von der Temperatur und dem angewandten magnetischen Feld dargestellt ist. Man kann feststellen, dass mit dem Anwachsen der Intensität des angewandten magnetischen Feldes, die Magnetisierungsintensität anwächst, biss sie bei magnetischen Feldern die Werte von annähernd 12650 Oe messen, die Sättigung erreicht. Das plötzliche Abfallen der Magnetisierungsintensität bis zu Null, erlaubt uns bei 296°K die Bestimmung der Temperatur, wo die ferrimagnetische Struktur in den paramagnetischen Bereich übergeht.

Aus der Familie der Kurven  $\sigma(T)_{H=const}$  der untersuchten Legierung die in Abbildung 1 abgebildet sind, wurden die Isothermen  $\sigma(H)_{T=const}$  in Abbildung 2 graphisch dargestellt. Die Form der Kurven  $\sigma(H)_{T=const}$  ist den ferro- und ferrimagnetischen Systemen charakteristisch, wobei sich bei ungefahr 5900 Oe ein Sättigungsphänomen bemerkbar macht.

Durch das Extrapolieren der Kurven aus Abbildung 2 bei Feldstarke Null, konnten wir die spontane Magnetisierungsintensität bestimmen, derren Änderung in Abhangigkeit von der Temperatur in Abbildung 3 wiedergegeben ist.

Der stetige Abfall ist in Abbildung 1 bemerkbar, und zeigt uns einen Ferrimagnetismus bei den in starken Feldern erhaltenen Kurven  $\sigma(T)_{H=\text{const}}$ an. Zwecks einer genaueren Bestimmung der magnetischen Struktur dieser Legierung wurden die Messergebnisse der magnetischen Suszeptibilität in Abbildung 4 graphisch dargestellt.

Man kann feststellen, dass die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen im Temperaturbereich zwischen 300-700 °K so beim Erhitzen wie auch





beim Abkühlen vorgenommen wurden. Die schwarzen Punkte stellen die nit dem Ansteigen der Temperatur erhaltenen Ergebnisse dar, die Kreise hingegen jene, die beim Abkühlen gemessen wurden. In Abbildung 4 ist ebenfals eine dreimalige Änderung der Neigung aus der Form der Linie ersichtlich, Anderungen die drei Strukturen hervorheben. Die Übergange von einer Struktur zur anderen finden bei 300°K, 520°K und 580°K statt. Berechnet man nun die effektiven magnetischen Momente



Abb. 3.

1

GH ILONCA



fur ein Atom der Legierung erhalt man  $\mu_{ef} = 4,264 \ \mu_B$  für die Neigung des ersten Bereiches,  $\mu_{ef} = 2,618 \ \mu_B$  fur die Neigung des zweiten Bereiches und  $\mu_{ef} = 9,93 \ \mu_B$  für die Neigung des dritten Bereiches, und für das Manganatom entsprechend 1,421  $\mu_B$ , 0,873  $\mu_B$  und 3,31  $\mu_B$ .

Diese Ergebnisse legen das Vorhandensein von zwei oder gar drei Arten von Manganionen mit verschiedenen magnetischen Momenten im Netz der Legierung Mn<sub>3</sub>GeAl nahe, die das methamagnetische Verhalten bestimmen. In dieser Weise erscheint es warscheinlich, dass eine der magnetisch ordonierten Phasen ferrimagnetisch ist, so wie sie auch in den Legierungen  $Mn_2Sb$  durch Neutronenbeugung [6-8] erhalten wurde.

(Eingegangen am 3. Marz 1972)

### LITERATUR

- 1. H S. Jarett, Phys Rev. Lett, 4, 509, 1960 2. A A. Galkin, E A. Zalaski, M. Morozov, FT.T, 11, 1, 106, 1969. 3. J. P. Brouchaud, R Fruchart, J. Appl Phys, 37, 971, 1966

- 4. Iuliu Pop, Gh. Ilonca, Studia Universitatis Babes-Bolyai, scries Physica, Fasc. 2, 3-7. 1971.
- Juliu Pop, V. I. Cecernikov, PT.E., 5, 180, 1964.
   P. W. Selwood, Magnetochemistry, Interscience publishers, Inc. New York, Interscience publishers, I/TD., London, 1956, Second edition.
- 7. M. K. Wilkinson, N. S. Gingrich, C. G Shull, J Phys. Chem. Solid, 2, 289, 1968.
- 8. H. A. Alpperin, J. Appl. Phys., 34, 1201, 1963.

### STUDIUL COMPORTĂRII MAGNETICE A ALIAJULUI Mu<sub>3</sub>GeAl (Rezumat)

S-a studiat comportarea magnetică a aliajului Mn<sub>3</sub>GeAl obținut prin topire în vid și apoi tratat termic la 1200 °K timp de 24 ore în vid de  $10^{-5}$  torr. Din dependența intensității de magnetizare la diferite cîmpuri magnetice rezultă o comportare ferimagnetică cu T = 296 °K, iar dın dependența susceptibilității magnetice, în domeniul paramagnetic, în funcție de temperatură, reiese că avem trei structuri a căror puncte de trecere sint aproximativ 300 °K, 520 °K și 580 °K, marcate de momentele magnetice efective : 4,264 µB, 2,618 µB, 9,93 un. Aceste momente magnetice sugerează existența unui amestec de ioni de mangan care cauzează astfel un ferimagnetism.

### ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВА МизGeA1 (Резюме)

Изучено магнитное поведение сплава МизGeAl, полученного путем вакуумного плавления и последующей термической обработки при 1200 °К в течение суток в вакууме 10-5 тор Из зависимости интенсивности намагничивания при различных магнитных полях следует ферримагнитное поведение с T = 296 °K, а из температурной зависимости магнитной восприимивости в парамагнитной области вытекает, что имеем три структуры, точки перехода которых суть приблизит. 300 °K, 520 °K и 580 °K и которые отмечены эффективными магнитными моментами: 4,264µ<sub>B</sub>, 2,618µ<sub>B</sub>, 9,93µ<sub>B</sub>. Эти магнитные моменты указывают на наличие смеси марганцевых ионов, вызывающих таким образом ферримагнетизм.



.

•

...

. -

,



7

٠



# ASUPRA TEORIEI FENOMENULUI DE LIMITARE FONONICĂ ÎN RELAXAREA ORBACH

#### GH. CRISTEA

Introducere. În 1941, V an V1 e c k a arătat [1] că dacă într-un sistem în care are loc o relaxare spin-rețea capacitatea calorică a spinilor este mare sau comparabilă cu capacitatea calorică a fononilor, viteza de relaxare poate fi limitată de către fononi. Prin această limitare înțelegem faptul că timpul de relaxare spin-rețea  $T_{1obs}$ , măsurat experimental, este mai lung decît timpul de relaxare calculat teoretic. Acest fenomen cunoscut sub numele de "bottleneck", sau limitare fononică, a constituit în ultimul timp obiectul a numeroase cercetări teoretice și experimentale.

În cazul relaxării spin-rețea prin procesul direct fenomenul de limitare fononică a relaxării a fost descris teoretic, atît din punct de vedere fenomenologic [2], cît și pe baza naturii microscopice a proceselor prin care are loc relaxarea [3, 4]. În ce privește relaxarea spin-rețea prin procesul Orbach, deși este elaborată o teorie fenomenologică, termodinamică [2], încă nu există o teorie care să aibă la bază natura microscopică a fenomenului.

În cele ce urmează ne propunem să dezvoltăm o astfel de teorie pentru procesul Orbach de relaxare spin-rețea, pornind de la ecuațiile cinetice ale sistemului spinilor și ale sistemului rețelei (fononilor).

Limitarea fononică a relaxării Orbach. Presupunem că sistemul a cărui relaxare spin-rețea o studiem este constituit din ioni paramagnetici de tip Kramers, încorporați într-o rețea cristalină diamagnetică, de simetrie axială. Sub influența cîmpului electric cristalin, a cuplajului spin-orbită și a cîmpului magnetic exterior aplicat, rezultă un sistem de nivele energetice ale ionului, a cărui configurație o presupunem a fi ca în figura 1. În diagrama din figură nu am reprezentat decît acele nivele energetice care sînt implicate în procesul de relaxare Orbach. Din figura 1, se poate observa prima ipoteză simplificatoare, pe baza căreia dezvoltăm teoria, și anume : despicarea în cîmp magnetic exterior, a primului dublet Kramers excitat, o presupunem atît de mică încît cele două nivele să poată fi considerate degenerate.

Pentru a ușura scrierea matematică a proceselor care au loc în timpul relaxării, atribuim sistemului total un model. Așa cum se face de obicei

GH GRISTÈA



Fig 1 Diagrama nivelelor energetice ale ionului paramagnetic

[5], considerăm că sistemul total este constituit din trei părți: 1) sistemul spinilor, 2) sistemul rețelei (al fononilor în contact termic cu spinii) și
3) sistemul băii de heliu, în care este plasat cristalul studiat, așa cum arătăm în figura 2.

În continuare, admitem că sistemul spinilor a fost scos din starea de echilibru termic, prin acțiunea asupra lui a unui cîmp de microunde, de la care absoarbe o cantitate oarecare de energie. După înlăturarea agentului perturbator sistemul spinilor revine spontan la starea de echilibru termic, prin procesul de relaxare, transferînd energia acumulată de el sistemului rețelei și apoi, prin intermediul fononilor acustici care se propagă prin cristal, băii de heliu lichid (vezi figura 2).

În mecanismul de relaxare Orbach, schimbul de energie între nivelele Zeeman,  $|a\rangle$  și  $|b\rangle$ , între care urmărim procesul de relaxare, are loc prin intermediul primului nivel excitat  $|c\rangle$  (presupus dublu degenerat), așa cum rezultă în figura 3. Prin urmare, în relaxarea spin-rețea prin mecanismul Orbach, sînt implicați numai acei fononi din spectrul fononic total al rețelei, a căror frecvență sau energie este apropiată de diferența între energiile între care au loc tranzițiile de relaxare. În notațiile noastre fononi



Fig 2 Reprezentarea schematică a fluxului de energie de la sistemul spinilor prin sistemul fononilor spre bala de heliu lichid



care pot contribui la procesul de relaxare, sau altfel spus, care sînt în contact cu spinii, trebuie să aibă energia apropiată de  $\Delta \pm \delta/2$ . Pentru a scoate în evidență numărul redus al fononilor care sînt în contact cu spinii, și a vedea repartiția numărului de fononi după energii, la echilibru termic, în figura 4 prezentăm dependența numărului de ocupare fononic de energia fononilor. Din figura 4 se poate vedea, de asemenea, abaterea numărului de ocupare fononic de la valoarea

de echilibru, pentru fonomi în contact cu spinii.

Dacă capacitatea calorică  $C_R$  a sistemului de fononi (a rețelei) ar fi incomparabil mai mare decît capacitatea calorică  $C_s$  a sistemului de spini, temperatura  $T_R$  a rețelei (la echilibru termic  $T_R = T_B$ ), nu s-ar schimba în timpul procesului de relaxare, rămînînd tot timpul egală cu temperatura  $T_B$  a băii de heliu lichid. În realitate în cazul proceselor de relaxare rezonante, cum este procesul Orbach (și procesul direct), sistemul fononilor se reduce la fononii în contact cu spinii. Numărul lor fiind mic, capacitatea calorică a sistemului rețelei este redusă, și astfel energia preluată de la sistemul de spini va duce la ridicarea temperaturii  $T_R$  a sistemului rețelei pînă la temperatura sistemului spinilor, moment după care sistemul comun — spini + rețea — se relaxează spre temperatura de echilibru  $T_B$ , a băii de heliu lichid. Timpul necesar acestui proces de relaxare va trebui să depindă atît de timpul de relaxare al fononilor  $T_f$ , cît și de concentrația



Fig 4. Dependența numărului"de ocupare fononic de energia fononilor

N a ionilor paramagnetici în probă, concentrație care determină capacitatea calorică a sistemului spinilor și raportul ei cu capacitatea calorică a sistemului rețelei.

Experimental s-a pus în evidență [6, 7, 8, 9, 10, 11] că în prezența limitării fononice timpul de relaxare Orbach măsurat experimental este mai mare decît timpul de relaxare prezis de teoria acestui proces, care nu ține seama de efect, și că depinde de concentrația N a ionilor paramagnetici în probă.

**Teoria.** Se știe că dacă sistemul fononilor rămîne tot timpul de relaxare în echilibru, probabilitățile de tranziție între nivele energetice din figura 3, au expresiile [12]

$$W_{bc} = B_1 p_0 (\Delta - \delta/2)$$

$$W_{cb} = B_1 [p_0 (\Delta - \delta/2) + 1]$$

$$W_{ac} = B_2 p_0 (\Delta + \delta/2)$$

$$W_{ca} = B_2 [p_0 (\Delta + \delta/2) + 1]$$
(1)

unde  $B_1$  și  $B_2$  sînt coeficienții Einstein corespunzători tranzițiilor respective iar  $p_0(\varepsilon)$ , numărul de ocupare fononic la echilibru, adică

$$p_0(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\Delta/KT}T_R + 1} \cdot$$
 (2)

Numărul de ocupare fononic la neechilibru diferă de  $p_0(\varepsilon)$  prin intermediul temperaturii  $T_R$ , care nu mai este egală cu  $T_B$ . Spre deosebire de procesul nelimitat fononic noi vom folosi expresiile de neechilibru  $p \pm$  ale numărului de ocupare fononic.

În cazul ionilor paramagnetici de tip Kramers, incorporați în cîmp cristalin de simetrie axială  $B_1 = B_2 = B$  [13] iar expresia lui B este [11]

$$B = \frac{e^{\Delta/KT}}{T_{10}\cosh\left(\frac{\delta}{2KT}\right)} \tag{3}$$

unde  $T_{10}$  este timpul de relaxare Orbach, în lıpsa limitării fononice Cinetica sistemului de spini este descrisă de ecuațiile

$$\dot{n}_a = n_c W_{ca} - n_a W_{ac}$$
  
$$\dot{n}_b = n_c W_{cb} - n_b W_{bc}$$
(4)

Introducem acum a doua aproximație în care lucrăm, presupunînd că la temperaturi suficient de joase, domeniu în care se fac măsurătorile, populația nivelului excitat este neglijabilă, adică  $n_c = 0$ . Tot de aici rezultă și că  $KT \ll \Delta \ll k\theta_D$ , unde  $\theta_D$  este temperatura Debye. Atunci, notînd în continuare  $n = n_a - n_b$  și folosind (2) și (3), sistemul de ecuații (4) se scrie astfel

$$\dot{n} = \frac{-n_{a} e^{\Delta/KT} \dot{p}_{+}}{T_{10} \cosh\left(\frac{\delta}{2KT}\right)} + \frac{n_{b} e^{\Delta/KT} \dot{p}_{-}}{T_{10} \cosh\left(\frac{\delta}{2KT}\right)}$$
(5)

unde semnificația numerelor de ocupare la neechilibru  $p_+$  și  $p_-$  se poate vedea pe figura 4.

Cinetica sistemului de fononi, în contact termic cu spinii, este descrisă de sistemul de ecuații [3]

$$\dot{\dot{p}}_{+} = \frac{n_{a}}{\rho_{+}\Gamma} - \frac{\dot{p} - \dot{p}_{0}}{T_{f}}$$

$$\dot{\dot{p}}_{-} = \frac{\dot{n}_{b}}{\rho_{-}\Gamma} - \frac{\dot{p}_{0} - \dot{p}_{-}}{T_{f}} \qquad (\dot{p}_{-} < \dot{p}_{0}) \tag{6}$$

unde prin  $\Gamma$  am notat lărgimea comună a benzilor fononilor fierbinți, și reci, în contact cu spinii în concordanță cu figura 4, iar prin  $\rho \pm$  am notat densitatea spectrală fononică în aproximația lui Debye [14] adică  $\rho(\omega)d\omega =$  $= (3\omega^2 V/2\pi^2 v^3)d\omega$ . În scrierea acestui sistem de ecuații am considerat că relaxarea fononilor este caracterizată de către un singur timp de relaxare, egal cu  $T_f$ .

Pentru a aduce sistemul de ecuații (6) la o formă mai convenabilă mai presupunem, fără a face prea mare eroare, că  $\rho_+ = \rho_- = \rho$ , în care caz  $p_+ + p_- = 2p_0(\Delta)$ .

Scăzînd a doua ecuație din prima, sistemul (6) devine

$$\dot{p}_{+} - \dot{p}_{-} = \frac{n}{\rho \Gamma} \frac{(p_{+} - p_{-})}{T_{f}}$$
(7)

Combinînd acum ecuațiile (5) și (7) și observînd că  $\cosh(\delta/2KT) \simeq 1$ , obținem sistemul de ecuații cuplate

$$\dot{n} = -\frac{n}{T_{10}} - \frac{Ne^{\Delta/KT}}{2T_{10}} (p_{+} - p_{-})$$

$$p_{+} - p_{-} = -\frac{n}{\rho \Gamma T_{10}} - \left(\frac{Ne^{\Delta/KT}}{2 \rho \Gamma T_{10}} + \frac{1}{T_{f}}\right) (p_{+} - p_{-})$$
(8)

unde  $N = n_a + n_b$  este numărul total de spini. Soluțiile sistemului de ecuații diferențiale cuplate (8), adică n(t) și  $p_+ - p_- = f(t)$ , vor da evoluția în timp a diferenței de populație a nivelelor Zeeman, respectiv a apropierii diferenței numerelor de ocupare, de valoare de echilibru a acestei diferențe.

Observăm că putem scrie succesiv

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \binom{n(t)}{p_+ - p_-(t)} = -\mathbf{A} \binom{n(t)}{p_+ - p_-(t)}$$
(9)

de unde

1

$$\binom{n(t)}{p_{+} - p_{-}(t)} = e^{-\mathbf{A}t} \binom{n(0)}{p_{+} - p_{-}(0)}.$$
 (10)

Aici matricea A este formată din coeficienții necunoscutelor și este

$$\mathbf{A} = \frac{1}{T_{10}} \mathbf{C} = \frac{1}{T_{10}} \begin{pmatrix} 1 & \rho \Gamma \sigma \\ 1/\rho \Gamma & \sigma + a \end{pmatrix}.$$
 (11)

4 - Physica 2/1972

GH GRISTEA

Pentru ultima scriere am folosit notațiile [4]

$$a = \frac{T_{10}}{T_f}$$
, și  $\sigma = \frac{N}{2\rho\Gamma e^{-\Delta/KT}}$ .

Cum se poate observa ușor,  $\sigma$  exprimă raportul numărului de spini la numărul fononilor în contact cu spinii, cu alte cuvinte raportul  $C_s/C_{R_1}$ a capacităților calorice a spinilor și fononilor. De aceea  $\sigma$  poartă numele de parametru de bottleneck sau de limitare fononică.

Din ecuația seculară a matricii C, adică

$$\begin{vmatrix} 1 - \lambda & \rho \Gamma \sigma \\ 1/\rho \Gamma & \sigma + a - \lambda \end{vmatrix} = 0, \tag{12}$$

în aproximația că  $\sigma \ge a$ , obținem constanta de timp a exponențialei (10), adică tocmai timpul de relaxare Orbach în cazul cînd procesul de relaxare este limitat fononic.

De obicei, se exprimă inversul timpului de relaxare, sau viteza de relaxare, care în cazul nostru are forma

$$\frac{1}{T_{1 obs}^{\circ}} = \left(\frac{1}{T_f}\right) \cdot \left(\frac{3 \Delta^2 \Gamma}{\pi^2 \hbar^3 v^3 N}\right) e^{-\Delta/KT}.$$
(13)

Pentru obținerea formei finale a acestei expresii am făcut uz de expresia densității spectrale a fononilor în aproximația Debye, pe care am scris-o în funcție de energie.

**Concluzii.** I. În cazul cînd mecanismul de relaxare spin-rețea prin procesul Orbach, este limitat fononic, dependența timpului de relaxare de temperatură nu este influențată, rămînînd o dependență exponențială.

2. Viteza de relaxare spin-rețea prin proces Orbach, limitat fononic, depinde de concentrația 10nilor paramagnetici în proba studiată, fiind invers proporțională cu concentrația, în concordanță cu rezultatele experimentale amintite mai sus.

3. Timpul de relaxare spin-rețea prin proces Orbach, depinde de timpul de relaxare fononic  $T_f$  fiind invers proporțional cu acesta Pentru că timpul de relaxare fononic este determinat în cele din urmă de dimensiunile cristalului studiat, verificarea experimentală a acestei concluzii se face studiind probe de dimensium diferite. Deși pentru procesul direct s-a observat această dependență, experiențele de pînă acuma asupra relaxării Orbach nu au pus în evidență o astfel de dependență

4. Rezultatul obținut de către noi, cu toate presupunerile simplificatoare făcute, este în concordanță perfectă cu rezultatul teoriei fenomenologice [2] asupra efectului limitării fononice, a procesului de relaxare Orbach.

•--

50

#### BIBLIOGRAFIE

- 1 Van Vleck, JH Phys Rev, **59**, 724 (1941) 2 Stoneham, A. M, Proc Phys Soc, **86**, 1163 (1965)
- 3. Faughnan, B W și Strandberg, M W P, J. Phys. Chem Solids, 19, 155 (1961)
- 4 Scott, P L, 51 Jeffries, C D, Phys Rev., 127, 32 (1962). 5. Abragam, A 51 Bleaney, B, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press (1970)

- 6 Brya, W J și Wagner, P E, Phys Rev, 147, 239 (1966). 7 Geschwind, S și al., Phys. Rev., 137, A 1087 (1970) 8 Bohar, T L, Cristea, Gh și Stapleton, H J, Bull Am Phys. Soc, 15 (6), 760 (1970)
- Cristea, Gh, Stapleton, H J, Proceedings of the XVth Congres Ampère, Bucha-9 rest (1970)
- 10 Cristea, Gh (teză de doctorat) (1971)
- 11 Cristea, Gh, Bohan, T L, and H J Stapleton, Phys Rev (Solid State), 4 (7) 2081 (1971)
- 12 Standley, K J și Vaughan P. J, Electron spin Relaxation Phenomena in Solids, Adam Hilger L.T.D. (1969), London.
- 3 Culvahouse, J W si Richards, P. M, Phys Rev, 178, 485 (1969). 4 Stevens, K W. M., Repts Progr Phys, 30 (1), 189 (1967).

# О ТЕОРИИ ЯВЛЕНИЯ ФОНОНОВОГО "УЗКОГО ГОРЛА" В РЕЛАКСАЦИИ ОРБАХА

### (Резюме)

В работе излагается микроскопическая теория процесса спин-решёточной релаксации посредством механизма Орбаха, при наличии фононового "узкого горла". Для этого записаны кинетические уравнения спиновой и фононовой систем Решение полученной системы связанных уравнений дает фононически ограниченное время релаксации Полученное автором выражение скорости релаксации соответствует полученному в [2] на основе феноменологической теории и показывает следующее. 1 фононовое "узкое горло" уменьшает скорость спин-решеточной релаксации, 2 скорость релаксации зависит обратно пропор-ционально от фононового времени релаксации Т<sub>f</sub>; 3 скорость релаксации обратно пропорциональна концентрации парамагнитных ионов в образце и 4. фононовое "узкое горло" не влияет на температурную зависимость скорости релаксации.

#### ON THE THEORY OF FONON LIMITATION PHENOMENON IN ORBACH RELAXATION

#### (Summary)

A microscopic theory of Orbach spin-lattice relaxation rate is developed, for the case when the relaxation is fonon limited or bottlenecked We have obtained two coupled ecuations for describing the kinetics of both spin system and fonon system By solving the coupled system of ecuations the bottlenecked relaxation rate is obtained Our result is in perfect agreement with that of Stoneham's phenomenological theory [2] Four conclusions can be derived from the result 1 as expected, the bottlenecked relaxation rate is lower than unbottlenecked, 2 the relaxation rate depends on the fonon relaxation time, 3 the relaxation time depends on the concentration of paramagnetic ions in sample, and 4 the temperature dependence of the relaxation rate is not affected by the bottleneck effect

# INSTABILITY OF THE PARAMAGNETIC STATE AGAINST ANTIFERROMAGNETIC STATE IN THE TRANSITION METALS

### M. CRIŞAN

1. Introduction. There is strong evidence (specific heats, Fermi surface, neutron diffraction) that the d-electrons in the transition metals should be treated as itinerant rather than localised electrons. Itinerant electron models have been proposed in order to explain the ferromagnetism of the transition metals by many authors such as: Bloch [1], Slater [2], Kanamori [3].

Recent experimental results have pointed out that two transition metals: Cr and Mn as well as many alloys of these are antiferromagnetic. It is clear that in these cases antiferromagnetism has an itinerant character given by the band structure.

Indeed Lomer [4] showed that the Farmi surface for Cromium has two nesting portions:

- the hole portion centered at the H-point in the Brillouin zone

- the electron portion centered at the  $\Gamma$ -point in the Brillouin Zone.

These portions, separated by the vector  $\vec{q} = \vec{k}/2$  (the reciprocal-lattice vector) correspond to the two band model for the Cromium.

The two band model will be described by the Hamiltonian:

$$\mathscr{H} = \sum_{k,\sigma} \varepsilon(h) C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma} + \sum_{k,\sigma} \varepsilon(k+q) C_{k+q,\sigma}^+ C_{k\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{k,k',q} V(q) C_{k+q,\sigma}^+ C_{k\sigma} C_{k'-q\sigma'}^+ C_{k'\sigma'}$$

$$(1.1)$$

where: the first term is the kinetic energy of the electrons, the second the kinetic energy of the holes, the last one being the Coulomb interaction.

In order to discuss the antiferromagnetic instabilities we shall use the vertex function method adopted for the phase transitions theory by Ciobanu, Fazakas and Crişan [5].

2. The equation for the vertex-function. The Bethe-Salpeter equation for the electron-hole vertex function  $\Gamma$  is shown in fig. 1:



Fig. 1.

or analitically:

$$\Gamma_{\sigma_{1}\sigma_{1}\sigma_{3}\sigma_{4}}(p,p',q) = I_{\sigma_{1}\sigma_{3}\sigma_{3}\sigma_{4}}(p,p',q) + i\sum_{\alpha,\beta} \int \frac{d^{4}k}{(2\pi)^{4}} I_{\alpha\beta,\sigma_{3}\sigma_{4}}(k,p',q) G_{\alpha}(k) G_{\beta}(k+q) \Gamma_{\sigma_{1}\sigma,\beta,\alpha}(p,q,k)$$
(2.1)

where: I is the irreducible interaction

G are the Green functions which may be written as:

$$G(k) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon(k)} \qquad G(k+q) = \frac{1}{\varepsilon + \omega - \varepsilon(k+q)}$$
(2.2)

The main problem of the equation (2.1) is to choose the class of diagrams considered in the irreducible interaction. We start with the direct and exchange diagrams in the delta-function approximation for the Coulomb potential, writing the value of I as:

$$I_{\alpha\beta;\sigma_{s}\sigma_{4}} = V \delta_{\alpha,\beta} \,\delta_{\alpha\sigma_{4}} \,\delta_{\beta\sigma_{3}} \tag{2.3}$$

The instabilities are connected with the non-trivial solutions of the homogeneous equation (2.1):

$$\Gamma_{\sigma_{1}\sigma_{2};\sigma_{a}\sigma_{4}}(p,p',q) = i \sum_{\alpha,\beta} \int I_{\alpha\beta,\sigma_{a}\sigma_{4}}(k,p',q) G_{\alpha}(k) G_{-\alpha}(k+q) \Gamma_{\sigma_{1}\sigma_{2},\beta\alpha}$$
(2.4)

If the vertex function  $\Gamma(p \cdot p'q)$  is factorized as:

$$\Gamma_{\sigma_{1}\sigma_{2},\sigma_{3}\sigma_{4}}(p,p',q) = \Gamma_{\sigma,-\sigma}(p,q)\Gamma_{-\sigma,\sigma}(p',q)$$
(25)

the equation (2.4) becomes:

$$\Gamma_{\sigma,-\sigma}(p,q) = -iV \sum_{\alpha} \int \frac{d^4k}{(2\pi)^4} G_{\alpha}(k+q) G_{-\alpha}(k) \Gamma_{-\sigma,\sigma}(k,p,q) \qquad (2.6)$$

which will be used in the following approximations:

1. The spin states are not considered. In this case the spin index becomes superfluous and using the Green functions (2.2) for T = 0 we obtain for the Néel temperature the equation:

$$1 = \rho V \int_{0}^{D} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} tgh \frac{\varepsilon}{2T_N}$$
(2.7)

which gives for  $T_N$  the Feders and Martin [6] relation:

$$T_N = 1,14 D \exp\left[-\frac{1}{\rho V}\right]$$
(2.8)

where:  $\rho = \frac{mk_F}{2\pi^2}$  and V is the Coulomb attractive potential. It is interesting that in this treatment which gives the same result as those of Feders and Martin, there is not a critical value for the interaction.

2 The spin states and the Fermi surface is taken into consideration. This is a more interesting case because, as it is well known [5], in the normal state appears a collective mode called zero sound by Landau.

We shall show that this collective mode does not lead to a phase transition and is given by the Fermi surface deformations.

In this respect we will reconsider the equation (2.1) using the Landau theorem [5]:

$$G(k)G(k+q) = \frac{2\pi i \cos \theta}{\omega - q V_F \cos \theta} \,\delta(\varepsilon) \,\,\delta(|\vec{k}| - k_F) + \varphi(k) \tag{2.9}$$

where  $\theta$  is the angle between  $\vec{q}$  and  $\vec{k}$ .

Using the expression (2.3) for I the equation (2.4) will be:

$$\Gamma_{\sigma,-\sigma}(p,q) = \frac{k_F^2 V}{(2\pi)^8} \int d\Omega_k \frac{q \cos \theta}{\omega - \rho v_F \cos \theta} \Gamma_{\sigma,\sigma}(k,p,q)$$
(2.10)

where  $d\Omega_k = \sin \theta d\varphi d\theta$ .

Let us consider the spin states in the equation (2.10) writing down the vertex function  $\Gamma_{\sigma,-\sigma}$  as:

$$\Gamma_{\sigma,-\sigma}^{(t)} = \frac{1}{2} \left[ \Gamma_{\sigma,-\sigma} + \Gamma_{-\sigma,\sigma} \right]$$
(2.11)

and we obtain:

$$1 = \frac{-k_F^2 V}{(2\pi)^8} \int d\Omega_k \frac{q \cos \theta}{\omega - q v_F \cos \theta}$$
(2.12)

with the solution:

$$\frac{\omega_q}{qV_F} \ln \left| \frac{\omega + \rho v_F}{\omega - \rho v_F} \right| = 2 \left( 1 + \frac{1}{\rho V} \right)$$
(2.13)

The instability will be obtained if  $\omega_p = i\Omega_p$  which give the equation:

$$\frac{\Omega_p}{\rho V_F} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{\rho V_F}{\Omega_q} = 1 + \frac{1}{\rho V}$$
 (2.14)

and the solution exists if:

$$0 < 1 + \frac{1}{\rho V} < 1$$
 (2.15a)

This condition is not satisfied if only the direct part of Coulomb interaction is considered, because V > 0. The physical conclusion is that this instability (called zero sound) does not lead the system to a new phase.

If only the exchange part of Coulomb interaction is considered :  $\tilde{V} < 0$ , then the condition (2.15a) becomes :

$$0 < 1 - \frac{1}{\rho V} < 1$$
 (2.15b)

and the instability may be present.

Instead of (2.11) we consider  $\Gamma_{\sigma, -\sigma}$  written as:

$$\Gamma^{s}_{\sigma, -\sigma} = \frac{1}{2} \left[ \Gamma_{\sigma, -\sigma} - \Gamma_{-\sigma, \sigma} \right]$$
(2.16)

the equation (2.12) will be:

$$1 = \frac{k_F^2 V}{(2\pi)^3} \int d\Omega_k \frac{\rho \cos \theta}{\omega - \rho V_F \cos \theta}$$
(2.17)

with the solution:

$$\frac{\omega_q}{\rho V_F} \ln \left| \frac{\omega_q + q v_F}{\omega_q - q v_F} \right| = 2 \left( 1 - \frac{1}{\rho V} \right)$$
(2.18)

The instability in the system will be associated with the condition:

$$0 < 1 - \frac{1}{\rho V} < 1 \tag{2.19}$$

which is just Bloch condition for the band-ferromagnetism if:

 $\rho V > 1$ 

Now a new problem has to be solved. Indeed we must make a distinction between the band-ferromagnetism and the band-antiferromagnetism, the conditions (2.15b) and (2.19) being the same for the other cases. The problem may be solved if we compare the Bloch model (for the band-ferromagnetism) with the Overhauser [6] model for the antiferromagnetism. In the first model the magnetization is uniform in the  $\vec{q}$ -space and the system is described by the dynamic susceptibility:

$$\chi(q)_{q \to 0} \sim \Gamma(q) \sim \Gamma(0) \tag{2.20}$$

56

In the Overhauser model the magnetization will be non-uniform and thus in the calculations it is necessary to use the  $\chi(q)$  defined as:

$$\chi(q)_{q\neq 0} = \Gamma(q) \tag{2.21}$$

The most important aspect of the band — antiferromagnetism is that the Fermi surface must have two portions connected between them by the  $\vec{q}$ -vector.

It is possible to have such a situation if:

- the band structure is adequate (as for Cr)

- the Fermi surface is changed by the polarization as sugested by Roth, Zegher and Kaplan [7].

In the last part of this paper we are studying the polarization effects called "Kohn singularity".

3. The Kohn Singularity. The irreducible interaction of the Bethe-Salpeter equation may contain a larger class of diagrams such as:



called the polarization diagrams.

In this approximation the equation (2.1) becomes:

$$\Gamma(q) = 2V(q) - 2V(q)i \int \frac{d^4k}{(2\pi)^4} G(k)G(k+q)\Gamma(k,q)$$
(3.1)

and for the case:  $\Gamma(k, q) \approx \Gamma(q)$  the solution of (3.1) is:

$$\Gamma(q) = \frac{2V(q)}{1 - 2V(q)i \int \frac{d^4k}{(2\pi)^4} G(k)G(k+q)}$$
(3.2)

If the integrals in respect with k and  $\omega$  are performed in (3.2) we obtain the solution:

$$\Gamma(q) = 2V \left[ 1 + \frac{Vmp_F}{2\pi^2} \left( 1 + \frac{q^2 - 4p_F^3}{2qp_F} \ln \frac{p - 2p_F}{q + 2p_F} + i \frac{m\pi}{p_F k} \, \theta(2p_F - q) \right] \right]$$
(3.3)

where:  $\theta(2p_F - q)$  is a well known  $\theta$ -function.

#### M CRISAN

The singularity of  $\Gamma(q)$  for the value  $q = 2p_F$  is known as Kohn singularity [8] and gives for  $\Gamma(q)$  an infinite value which is associated with the band antiferromagnetism.

This idea has been successfully used by the author [9] in order to give a model for the band-antiferromagnetism of the alloys and the calculations of the susceptibility are in agreemnt with the experimental results

The author would like to thank prof. Iuliu Pop for stimulating conversations about the subject.

(Received 5 April, 1972)

#### REFERENCES

1 Bloch F, Z Physik, **57**, 545 (1929) 2. Slater J C, Phys Rev, **49**, 537 (1936)

- 3 Kanamori J, Progr Theor Phys. 30, 245 (1963)
  4 Lomer W M, Proc Phys Soc. 80, 489 (1962)
  5 Ciobanu G, Fazakas A B, Crişan M, Metoda funcției de vertex în studiul excitațiilor colective și a instabilităților în sisteme de fermionice (in "Seminar de Fizică Teoretică", 4, Ed Acad, București, 1971) 6 Feders P A, Martin P C, Phys Rev. 143, 245 (1966) 7 Roth L M, Zegher H. J, Kaplan T A, Phys Rev. 149, 519 (1966) 8 Kohn L P, Phys Rev Let, 2, 393 (1959) 9 Crișan M, Physica Status Solidi, 51, K, 77 (1972)

### INSTABILITATEA FAZEI PARAMAGNETICE LA STAREA ANTIFEROMAGNETICĂ ÎN METALE DE TRANZIȚIE

#### (Rezumat)

Folosind metoda funcției de vertex lucrarea își propune studiul instabilităților care generează antiferomagnetismul de bandă în metalele de tranziție

### НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ПАРАМАГНИТНОЙ ФАЗЫ ПРИ АНТИФЕРРОМАГНИТНОМ СОСТОЯНИИ В ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

#### (Резюме)

Применяя метод вертексной функции, автор исследовал неустойчивости, порождающие полосовой антиферромагнетизм в переходных металлах

### SPIN WAVES SPECTRUM FOR THE F.C.C. ANTIFFEROMAGNETIC SYSTEMS

### V. CRIŞAN and M. CRIŞAN

1. Introduction. Calculations of the spin waves spectrum for the ferromagnetic f.c.c structure have been reported by Leoni and Natoli [1] by means of the equation of motion method.

The method has been successfully apllied by M. Crişan, V. Crişan and M M c. Neil [2-3] in order to obtain the spin waves spectrum for the b.c.c. structure with the ferro and antiferromagnetic interactions In this paper we report a detailed calculation for the f.c.c. structure with the antiferromagnetic coupling.

2. The Hamiltonian for the f.e.c. system. We shall consider the well known Hamiltonian :

$$\mathbf{H} = -J_{AA} \sum_{\langle \mathbf{u}' \rangle} S_{i}^{A} S_{i}^{A} - 2J_{AB} \sum_{\langle \mathbf{u} \rangle} S_{i}^{A} S_{j}^{B} - J_{BB} \sum_{\langle \mathbf{j}' \rangle} S_{j}^{B} S_{j}^{B} - g_{A} \mu \sum_{i} H S_{i}^{A} - g_{B} \mu \sum_{j} \vec{H} S_{j}^{B}$$

$$(2.1)$$

where:  $J_{AB}$  is the exchange integral between the two sublattices.

 $J_{AA}$ ,  $J_{BB}$  are the exchange integrals in the sublattices A, B. In the f c.c. lattice the number of neighbours for each kind of magnetic atoms are:

$$Z_{AB} = 12 \ Z_{BA} = 8 \ Z_{AA} = 6 \ Z_{BA} = 4.$$

and the vectors of the primitive cell will be .

$$\vec{a}_1 = a(1, 0, 0)$$
,  $\vec{a}_2 = a(0, 1, 0)$ ;  $\vec{a}_3 = a(0, 0, 1)$ 

Now we can write down the atomic positions in the f.c.c. cell as:

$$\vec{\rho}_1 = \frac{a}{2}(1, 0, 1); \ \vec{\rho}_2 = \frac{a}{2}(1, 1, 0); \ \vec{\rho}_3 = \frac{a}{2}(0, 1, 1); \ \vec{\rho}_4 = 0$$

and the general location of the sites will be:

$$\vec{r}_{\beta n} = \vec{R}_n + \vec{\rho}_{\beta} \qquad \vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$
$$n_i = 1, 2, \dots, N_i \qquad i = 1, 2, 3.$$
$$N = N_1 N_2 N_3$$
$$\beta = 1, 2, 3; \qquad \beta = 4.$$

In order to diagonalise the Hamiltonian (2.1) we use the following Holstein Primahoff transforms:

$$S_{r\beta}^{A+} = \left(\frac{2S_A}{N}\right)^{1/2} \sum_{k} \exp\left(-i\,k\,r_{\beta}\right) b_{k4} \qquad \beta = 4.$$

$$S_{r\beta}^{A-} = \left(\frac{2S_A}{N}\right)^{1/2} \sum_{k} \exp\left(i\,k\,r_{\beta}\right) b_{k4}^{+} \qquad \beta = 4.$$

$$S_{r\beta}^{A-} = \left(\frac{2S_A}{N}\right)^{1/2} \sum_{k} \exp\left(i \, k \, r_{\beta}\right) \, b_{k4}^+ \qquad \beta = 4$$

$$S_{\beta r}^{B+} = \left(\frac{2S_B}{N}\right)^{1/2} \sum_{k} \exp\left(-\imath k r_{\beta}\right) b_{k\beta}^{+} \qquad \beta = 1, 2, 3$$
$$S_{r\beta}^{B-} = \left(\frac{2S_B}{N}\right)^{1/2} \sum_{k} \exp\left(i k r_{\beta}\right) b_{k\beta} \qquad (2.2)$$

$$S_{r\beta}^{As} = S_A - \frac{1}{N} \sum_{k} \exp \left[ i(k - k') r_{\beta} \right] b_{k4}^+ b_{k4} \qquad \beta = 4$$
  
$$S_{r\beta}^{Bz} = -S_B + \frac{1}{N} \exp \left[ -i(k - k') r_{\beta} \right] b_{k\beta}^+ b_{k\beta} \qquad \beta = 1, 2, 3.$$

The connection between the A and B sites is given by the vectors

$$\tau_{1}^{\mathsf{v}} = \frac{a}{2} \left[ (1, 0, 1); (-1, 0, 1); (-1, 0, -1), (1, 0, -1) \right]$$
  
$$\tau_{2}^{\mathsf{v}} = \frac{a}{2} \left[ (1, 1, 0); (-1, 1, 0); (-1, -1, 0), (1, -1, 0) \right]$$

 $\tau_3^{\nu} = \frac{a}{2} \left[ (0, 1, 1); (0, -1, 1); (0, -1, -1); (0, 1, -1) \right]$  defined by

$$r_{\beta} = r_{4} + \tau_{\beta}^{\nu}$$
  $\beta = 1, 2, 3.$ 

With these transforms the Hamiltonian (2.1) becomes:

$$\begin{aligned} \mathcal{R} &= C_0 + \sum_k \left\{ c_2 \, b_{k1}^+ \, b_{k1}^- + c_2 \, b_{k2}^+ b_{k2}^- + c_3 \, b_{k3}^+ b_{k3}^- + \right. \\ &+ \left( c_1 + c_2 \right) b_{k4}^+ \, b_{k4}^- + 2 c_3^- \zeta_1^- \left( b_{k2}^+ \, b_{k3}^- + b_{k2}^- \, b_{k3}^+ \right) + \\ &+ 2 c_3^- \zeta_2^- \left( b_{k3}^+ \, b_{k4}^- + b_{k3}^+ \, b_{k4}^+ \right) + 2 c_3^- \zeta_3^- \left( b_{k4}^+ \, b_{k1}^- + b_{k4}^- \, b_{k1}^+ \right) + \\ &+ c_4^- \zeta_1^- \left( b_{k4}^- \, b_{k1}^- + b_{k4}^+ \, b_{k1}^+ \right) + c_4^- \zeta_2^- \left( b_{k4}^- \, b_{k2}^- + b_{k4}^+ \, b_{k2}^+ \right) + \\ &+ c_4^- \zeta_3^- \left( b_{k4}^- \, b_{k3}^- + b_{k4}^+ \, b_{k3}^+ \right) \right\}. \end{aligned}$$



Where

$$\begin{split} c_{0} &= -J_{AA}Z_{AA}NS_{A}^{2} - J_{BB}Z_{BB}NS_{B}^{2} + 2J_{AB}S_{A}S_{B}NZ_{AB} - J_{AA}S_{A}Z_{AA} \sum_{k} \gamma_{k} \\ c_{1} &= 2S_{A}Z_{AA}J_{AA} - 2J_{AA}S_{A}Z_{AA} \gamma_{k} - 2J_{AB}Z_{AB}S_{B} \\ c_{2} &= 2J_{BB}S_{B}Z_{BB} - 2J_{AB}Z_{BA}S_{A} \\ c_{3} &= -S_{B}J_{BB} \qquad c_{4} = -2J_{AB}(S_{A}S_{B})^{1/4} \\ \gamma_{k} &= \frac{2}{Z_{AA}}\sum_{i=1}^{3} \cos \vec{k} \, \vec{a_{i}} \end{split}$$

3. The equation of motion. For our problem the equation of motion is

$$i\frac{db(t)}{dt} = [H, b] \tag{3.1}$$

or in terms of the Fourier transform:

$$[b, H] = \omega b \tag{3.2}$$

Now we define the operator  $\alpha_k^+$  by  $\cdot$ 

 $\alpha_k^+ = u_k b_{k1} + v_k b_{k2} + p_k b_{k3} + q_k b_{k4} + u_k^+ b_{k1}^+ + v_k^+ b_{k2}^+ + p_k^+ b_{k3}^+ + q_k^+ b_{k4}^+$ In the matrix form the equation (3.2) is:

$$\begin{pmatrix} c_2 & 0 & 0 & 2c_3\zeta_3 & 0 & 0 & 0 & -c_4\zeta_1 \\ 0 & c_2 & 2c_3\zeta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -c_4\zeta_2 \\ 0 & 2c_3\zeta_1 & c_3 & 2c_3\zeta_2 & 0 & 0 & 0 & -c_4\zeta_3 \\ 2c_3\zeta_3 & 0 & 2c_3\zeta_2 & c_1+c_2 & -c_4\zeta_1 & -c_4\zeta_3 & -c_4\zeta_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_3\zeta_1 & -c_2 & 0 & 0 & -2c_3\zeta_3 \\ 0 & 0 & 0 & c_4\zeta_2 & 0 & -c_2 & -2c_3\zeta_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_4\zeta_3 & 0 & -2c_3\zeta_1 & -c_3 & -2c_3\zeta_2 \\ c_4\zeta_1 & c_4\zeta_2 & c_4\zeta_3 & 0 & -2c_3\zeta_3 & 0 & -2c_3\zeta_2 & -(c_1+c_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \\ p_k \\ q_k \\ v_k^+ \\ p_k^+ \\ q_k^+ \end{pmatrix} = \omega_{k\lambda} \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \\ p_k \\ q_k \\ v_k^+ \\ p_k^+ \\ q_k^+ \end{pmatrix}$$

where  $\lambda = 1, 2, . 8$ 

We have solved this equation for the particular case  $J_{AA} = 0$ ,  $J_{BB} = 0 J_{AB} = 0$ .

4. Numerical results. Using the numerical methods we obtained eight solutions, the last two being degenerate The numerical results are shown in fig. 1, 2, 3, for the directions [1, 1, 1], [1, 1, 0] and [1, 0, 0] respectively.

The authors would like to thank Prof Elena Popoviciu from the Faculty of Mathematics for the help in the numerical calculations.

(Received 5 April, 1972)

62

#### REFERENCES

- Leoni F, Natoli, Nuovo Cimento, EVB 21, 1968
   Crişan V, Crişan M, Studia Univ Babeş-Bolyai, ser Phys, 2, 69, 1971
   Crişan M, M McNeil, Crişan V, Studia Univ Babeş-Bolyai, ser Phys, 1, 41. 1972

#### SPECTRUL UNDELOR DE SPIN PENTRU SISTEME ANTIFEROMAGNETICE CU FETE CENTRATE (Rezumat)

Prin metoda ecuației de mișcare se obține spectrul undelor de spin pentru interacțiuni antiferomagnetice in sisteme cubice cu fete centrate Rezultatele obținute sînt calculate numeric

### СПЕКТР СПИНОВЫХ ВОЛН ДЛЯ АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ ГЦК СИСТЕМ

### (Резюме)

Методом уравнения движения получен спектр спиновых волн для антиферромагнитных взаимодействий в г ц к. системах.

Дается числовая оценка полученных результатов.

ŧ

-5

# DESPRE VITEZA DE PROPAGARE A ULTRASUNETELOR ȘI COMPRESIBILITATEA ADIABATICĂ ÎN SOLUȚIILE APOASE ALE UNOR HALOGENURI (VIII)

### Bromura de magneziu și calciu

### LIA ONIȚIU, D. AUSLÄNDER și AURELIA CIUPE

Determinarea parametrilor cîmpului ultrasonic în soluțiile apoase ale electroliților permite elucidarea unor probleme legate de structura acestora.

Metoda ultrasonică urmărește în general măsurători de viteză de propagare și de absorbție, prezentînd avantajele unei bune preciziuni, a utilizării unei cantități relativ mici de soluție și a posibilității determinării, din aceste mărimi, a coeficientului de compresibilitate adiabatică.

Lucrarea prezentă, în continuarea cercetărilor anterioare, are drept obiect studierea variației vitezei ultrasunetului și a compresibilității adiabatice în soluțiile apoase de:  $MgBr_2$  și  $CaBr_2$  la diferite temperaturi și concentrații [1], [2], [3], [4].

**Procedeul experimental.** Pentru măsurarea vitezei de propagare a ultrasunetului s-a utilizat metoda difracției luminii monocromatice cu:  $\lambda = 5460,74$  Å pe un cîmp ultrasonic de frecvența:  $\nu = 2$  MHz  $\pm 2$  kHz, rezultatele fiind afectate de erori de ordinul 0,3% [5].

Coeficientul de compresibilitate adiabatică s-a calculat cu ajutorul relației :

$$\beta_{ad} = \frac{1}{\rho v^2} \tag{1}$$

unde  $\rho$  reprezintă densitatea soluției măsurată cu metoda picnometrică iar v este viteza de propagare a ultrasunetului.

Determinările au fost efectuate într-un interval de temperatură cuprins între  $15^{\circ}C-50^{\circ}C$ , asupra soluțiilor cu concentrații variind între 0,2 M și 4 M, inclusiv în apă distilată.

**Rezultate experimentale.** Variația vitezei cu temperatura este redată comparativ cu apa, în figura 1 pentru soluțiile de  $MgBr_2$ , soluțiile de  $CaBr_2$  comportîndu-se asemănător.

Se constată o dispunere a curbelor în sensul creșterii concentrației, în mod sistematic viteza înregistrînd valori superioare celor corespunză-

5 - Physica 2/1972



F i g l Variația vitezei de propagare a ultrasunetelor cu temperatura în soluțiile de  $MgBr_2$ .



Fig 2. Variația vitezei cu concentrația în cele două soluții de electroliți la temperatura de 30°C.

toare în apă. Deoarece domeniul de temperaturi explorat corespunde valorılor pozitive ale coeficientului de temperatură a vitezei, această situație se menține și în soluțiile studiate, pînă la limita superioară a concentrației cercetate

Gradientele de temperatură ale vitezelor scad odată cu creșterea temperaturii, marcînd tendinta deplasării spre temperaturi mai mici a maximului vitezei din apă. Totodată, pantele medii ale curbelor se micsorează, variația vitezei cu temperatura luînd valori din ce în ce mai mici cu creșterea concentrației. În condițiile experimentale ale prezentei lucrări, rezultatele se limitează la concentrația de 4 M unde se constată instalarea unui efect minim al temperaturii asupra vitezei, de valoare constantă în intervalul dat. La concentrații mai marı se poate aștepta realizarea echilibrului caracteristic independentei vitezei de temperatură.

Creșterea concentrației produce la toate temperaturile o mărire aproape liniară a vitezei de propagare a ultrasunetului în ambele soluții, după cum se vede din figura 2, unde datele sînt prezentate comparativ pentru ambele soluții, la temperatura de 30 °C.

La toate temperaturile la care s-a lucrat, viteza ultrasunetului este mai mare în soluțiile de  $MgBr_2$  decît în cele de CaBr<sub>2</sub>, variația ei în prezența ionului  $Mg^{++}$  fiind mai accentuată.

Coeficienții de compresibilitate adiabatică scad cu temperatura pentru toate concentrațiile cercetate în intervalele experimentale menționate,

tervalele experimentale menționate, valorile menținîndu-se inferioare celor corespunzătoare apei la temperaturile respective.

Pantele negative ale curbelor de temperatură se micșorează în valoare absolută cu ridicarea temperaturii, deplasînd minimul compresibilității apei înspre domeniul temperaturilor mai mici, proporțional cu creșterea concentrației.

Comportarea celor două soluții este analoagă în privința dependenței compresibilității adiabatice de temperatură, reprezentată în figura 3 pentru MgBr<sub>2</sub>. Se poate constata micșorarea variației lui  $\beta_{ad}$ cu temperatura la creșterea de concentrație, punîndu-se în evidență la aceeași valoare de 4 M, independența compresibilității adiabatice de temperatură. La concentrații mai mici se poate remarca instalarea mai rapidă a linearității funcției  $\beta_{ad} = f(T)$ la CaBr<sub>2</sub> decît la MgBr<sub>2</sub>.

Curbele de variație a compresibilității adiabatice cu concentrația la temperatura de 30 °C sînt redate în figura 4 comparativ pentru soluțiile de bromură de magneziu și de calciu, la celelalte temperaturi variația  $\beta_{ad}$  cu concentrația fiind analoagă

In cazul soluției de  $CaBr_2$ , compresibilitatea adiabatică este superio**a**ră celei de MgBr<sub>2</sub>. În condițiile aceluiași număr de molecule, prezența ionului Mg++ afectează mai puternic coeficientul de compresibilitate adiabatică decît ionul de Ca++.

Interpretarea rezultatelor. Modificările vitezei de propagare a ultrasunetului cu temperatura și concentrația sînt determinate de variațiile de densitate și de compresibilitate adiabatică, în condițiile deplasării stărilor de echilibru sub acțiunea cîmpurilor de forțe din soluție [6].

În vederea corelării contribuției acestor mărimi cu variațiile vitezei ultrasunetului, se diferențiază relația (1) obținîndu-se:

$$\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_c = -\frac{1}{2} \left[ \left( \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \beta}{\partial t} \right)_c + \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_c \right]$$
(2)

Sensul variației vitezei cu creșterea temperaturii depinde de semnele și valorile temperaturilor din membrul al doilea. Astfel,  $\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_c < 0$ ,  $1 \operatorname{ar} \left(\frac{\partial \beta}{\partial t}\right)_c$  poate avea atît valori pozitive cît și valori negative [7], [8].



Fig 3 Variația compresibilității adiabatice a soluțiilor de MgBr<sub>2</sub> cu temperatura.



Fig 4. Variația compresibilității adiabatice cu concentrația în cele două soluții de electroliți la temperatura de 30 °C.

În cazul aper, agitația termică intervine în ambele sensuri asupra compresibilității adiabatice, valoarea determinată fiind o rezultantă a sumer celor două efecte:

 $\beta = \beta_{\rm dil} + \beta_{\rm struct} \tag{3}$ 

deci variațiile cu temperatura vor fi de asemenea:

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = \frac{\partial \beta_{dil}}{\partial t} + \frac{\partial \beta_{struct}}{\partial t}$$
(4)

Prima derivată din membrul doi reprezintă variația pozitivă a compresibilității în urma dilatării termice, prezentă în toate lichidele, iar a doua, negativă, rezultă din modificările structurale survenite în urma desfacerii legăturilor de hidrogen de către agitația termică.

La temperaturi mai mici predomină cel de al doilea efect, prin urmare:  $\frac{\partial \beta}{\partial t} < 0$ , corespunzător ramurii ascendente a curbei v = f(t) pusă în evidență în intervalul de temperaturi la care s-au efectuat măsurătorile.

Creșterea de temperatură deplasează echilibrul spre structuri mai compacte de compresibilitate mai mică, prin scăderea progresivă a numărului de molecule asociate. Acest fapt are drept urmare o continuă micșorare a efectului de modificare structurală și scăderea în consecință în valoare absolută a lui  $\frac{\partial\beta struct}{\partial t}$ , astfel încît la o anumită valoare a temperaturii,

 $t_{\beta}$ , prin egalarea celor două efecte opuse se ajunge la  $\frac{\partial \beta}{\partial t_{\beta}} = 0$ 

Din formula (2) pentru această temperatură se obține.

$$\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{1}{2\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t}$$
(5)

Deci viteza continuă să crească, coeficientul ei de temperatură fiind jumătate din coeficientul de temperatură al densității.

La temperaturi superioare lui  $t_{\beta}$ , se va produce schimbarea semnului de variație a compresibilității  $\frac{\partial \beta}{\partial t} > 0$ , ca urmare a prevalării efectului de dilatare

$$\left|\frac{\partial\beta_{d,1}}{\partial t}\right| > \left|\frac{\partial\beta_{struct}}{\partial t}\right|$$

Cît timp:

 $\left|\frac{1}{\beta}\frac{\partial\beta}{\partial t}\right| < \left|\frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial t}\right|$ , formula (2) dă pentru viteză:  $\frac{\partial v}{\partial t} > 0$ , menținînd caracterul ascendent, cu pante din ce în ce mai mici, pe măsura creșterin coeficientului de compresibilitate La o valoare  $t_v$  a temperaturii se obține

 $\left|\frac{1}{\beta} \frac{\partial \beta}{\partial t}\right| = \left|\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t}\right|$ 

pentru care vom avea:  $\frac{\partial v}{\partial tv} = 0$ 

După cum se confirmă și din datele experimentale:  $t_v > t_{\beta}$ . La temperaturi superioare lui  $t_v$  variația vitezei suferă o schimbare de senn, astfel că :  $\frac{\partial v}{\partial t} < 0$ .

Prezența ionilor modifică echilibrul structural al solventului, spre structuri compacte cu compresibilitate mai mică. Din acest motiv se accelerează instalarea efectelor:

$$\frac{\partial \beta}{\partial t_{\beta}} = 0 \qquad \text{si} \quad \frac{\partial v}{\partial t_{y}} = 0$$

La concentrațiile de inversare a variației vitezei, respectiv a compresibilității, echilibrul soluției se caracterizează prin independența acestor mărimi de temperatură; condiția de mai sus se realizează la valori diferite pentru v și  $\beta_{ad}$ , care depind de natura soluțiilor de electroliți.

Dependența lui  $v \,$ și  $\beta_{ad}$  de concentrație la temperatură constantă se poate urmări în același mod cu ajutorul relației :

$$\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial c} \right)_t = -\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \beta}{\partial c} \right)_t + \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_t \right]$$
(6)

unde :  $\left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{t} > 0.$ 

În limitele experimentale ale prezentei lucrări, rezultatele se situează în condițiile  $\frac{\partial v}{\partial c} > 0$ , cînd:

$$\left|\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\beta}{\partial c}\right)_{t}\right| > \left|\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial\rho}{\partial c}\right)_{t}\right|.$$

Diferențierile vitezei și compresibilității după specificul cationilor se explică probabil prin variația intensității forțelor electrostatice cu dimensiunile ionilor, [9], [10]. Ionul Mg++ cu raza de 0,65 Å contribuie la comprimarea mai puternică a soluției decît cel de Ca++ cu raza de 0,99 Å. Acest fapt are drept consecință variația mai rapidă a termenului  $\left(\frac{\partial \beta}{\partial c}\right)_{t}$ pentru magneziu decît pentru calciu, influențînd modificarea vitezei în mod corespunzător, după cum rezultă din formula [6].

Se pare că efectul creșterii densității după greutatea moleculară pentru un număr egal de molecule din soluție, are o contribuție mai mică asupra modificărilor constatate.

**Concluzii. 1.** Viteza de propagare a ultrasunetului și compresibilitatea adiabatică a soluțiilor apoase de NaBr<sub>2</sub> și CaBr<sub>2</sub> variază cu temperatura și cu concentrația.

2. La anumite valori ale concentrației, viteza respectiv compresibilitatea adiabatică se caracterizează prin independență față de temperatură.

3. Valorile lui v și  $\beta_{ad}$ , precum și modificările lor depind de proprietățile cationilor în condițiile anionului identic.

#### BIBLIOGRAFIE

- Auslander, D, Onițiu, Lia, Acta Phys Acad Scient Hungaricae, 30 ((3), 1971.
   Auslander, D, Onițiu, Lia, J. Chim Phys., 67, 9, 1970
   Şerban, Corina, Auslander, D, Dăbală, Ioana, Studia Univ Babeș-Bolyai, ser Phys, XV, fasc. 2, 1970
- 4 Auslander, D, Macavei, Ioana, Şerban, Corina, Hochfrequenztechnik u. Elektroakustik, 3, 5, 1971.
- a. Electioacusus, 3, 5, 1971.
  5 Ţintea, H, Onițiu, Lia, Auslander, D, Studia Univ Babeș-Bolyai, ser. Math.-Phys. XIV, fasc. 1, 1969.
  6. Marks, G. W, J. Acoust Soc. Amer, 31, 7-9, 1959
  7 Subrahmanian, S. W., Acustica, 13, 2, 1963
  8 Allan, D S, Lee, W. H, Nature, 191, 4796, 1961.
  9 Rao, M. S, Rao, R B, Indian J. Phys. 36, 12, 1962
  10 Dubining E E Kudriaview V V. J. Fiz. https://doi.org/10.1057

- 10 Dubinina, E F, Kudriavtev, V V, J Fiz him, 31, 10 1957

### О СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВ И ОБ АДИАБАТИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ ГАЛОИДОВ (VIII)

### Бромиды магния и кальция

### (Резюме)

Применяя метод диффракции света на ультразвуковом пучке, авторы определили скорость ультразвука и адиабатическую сжимаемость водных растворов бромидов магния и кальция. Прослеживалась зависимость этих величин от температуры и концентрации Полученные результаты объяснены изменением структуры, вызванным изменениями тем пературы и концентрации в условиях электрических полей, существующих в растворах.

### SUR LA VITESSE DE PROPAGATION DES ULTRA-SONS ET LA COMPRESSIBILITÉ ADIABATIOUE DANS LES SOLUTIONS AOUEUSES DE CERTAINS HALOGÈNES (VIII)

#### Bromures de magnésium et calcium

### (Résumé)

En employant une méthode de diffraction de la lumière sur un faisceau ultra-sonique. on détermine la vitesse de l'ultra-son et la compressibilité adiabatique des solutions aqueuses de bromures de magnésium et calcium On étudie la dépendance de ces grandeurs de température et de concentration Les modifications observées ont été expliquées par les changements structuraux dus à la variation de la température et de la concentration dans les conditions des champs électriques existant dans les solutions.
# STUDIUL R E.S. AL BIS-(MONOTIODIBENZOILMETANATO)-CU(II)

## **O. COZAR Si N. VEZENTAN**

Într-o lucrare anterioară [1] au fost prezentate și analizate unele particularități apărute în spectrele R.E.S. ale unor chelați de Cu(II), printre altele făcîndu-se referiri și la cei cu atomi liganzi de sulf În acest articol ne propunem un studiu mai detaliat al bis-(monotiodibenzoilmetanato)-Cu(II) în diferiți solvenți (xilen, benzen, toluen, piridină, etc) la temperatura camerei și azotului lichid. Structura acestei substanțe este arătată în figura 1, din care rezultă că ionul metalic Cu(II) are doi atomi liganzi de sulf și doi de oxigen.

Spectrele R.E.S ale soluțiilor lichide conțin cele patru componente de structură hiperfină complet rezolvate (Fig. 2). În solvenți de mare vîscozitate (dimetilformamidă), semnalele de structură hiperfină sînt foarte asimetrice (Fig. 2a), acest fapt putind fi atribuit medierii incomplete prin miscarea browniană a parametrilor anizotropici g și A și contribuției interacțiunii spin-rotațional [2].

Spectrele soluțiilor de vîscozitate mică (benzen, cloroform, etc) sînt mai complicate (Fig. 2b). Acestea conțin pe semnalul de structură hiperfină din partea cîmpului înalt două semnale, care provin din interacțiunea electronului paramagnetic cu nucleele izotopilor Cu<sup>63</sup> (68,9%) și Cu<sup>65</sup> (31,1%), ambii avînd I = 3/2. Aceste spectre sînt similare cu cele ale dietilditiocarbamatului [3] și maleonitrildifiolatului de Cu(II) [4]; despicarea izotopică pe semnalul  $m_1 = -3/2$  fiind de  $\simeq 7$  gauss. Pe lîngă cele patru componente de structură hiperfină, în spectrul descris mai sus (Fig. 2b) apar încă două semnale mai slabe, situate între liniile  $m_I = +$ + 1/2 și - 1/2 respectiv  $m_I = - 1/2$  și - 3/2, acesta din urmă prezentînd și el o despicare izotopică de  $\simeq 5$ gauss. Studiul R.E.S. al comportării acestei substanțe în diferiți solvenți și la diferite temperaturi [5] conduce la ideea că aceste semnale se datoresc existentei în soluție a doi complecși, una din forme fiind predominantă în anumiți solvenți și într-un anumit domeniu de temperatură.

Fig 1 Structura bis-(monotiodibenzoilmetanato)-Cu(II).

La temperatura azotului lichid, soluția de clo-



F1g. 2 Spectrele RES ale soluțulor lichide (a)-dimetilformamidă, (b)-benzen

roform + piridină prezintă un spectru asemănător cu cel obținut de Gersmann și Swalen [3] la CuCl<sub>2</sub> în același solvent. Semnalele aparținînd absorbției paralele sînt bine rezolvate, iar în regiunea picului  $m_I = -3/2$ apar nouă linii de structură superhiperfină separate între ele prin 13 gauss (Fig. 3a).

Fintrucît molecula acestei substanțe conține numai atomi liganzi de oxigen și sulf, cele nouă linii de structură superhiperfină provin din interacțiunea electronului 3d cu nucleele de azot (I = 1), datorită coordinării cu piridina. Aceasta are loc numai în amestec de cloroform și piridină la un anumit raport de concentrație al celor doi solvenți. Spectrul din figura 3b unde este alt raport de concentrație între solvenții menționați, nu mai indică coordinarea cu piridina

În solvenți puri: dimetilformamidă (Fig. 3c), piridină, etc., cît și amestec de solvenți (xilen + piridină, toluen + cloroform + alcool etilic) se obțin spectre cu cele patru componente de structură hiperfină complet rezolvate atît în banda paialelă cît și în cea din orientarea perpendiculară (Fig. 3d)

Analiza detaliată a spectrelor  $\hat{R}.E.S.$  ale acestei substanțe [5] în soluțu înghețate și ale unor substanțe similare [6], duce la concluzia existenței unei puternice componente de simetrie rombică suprapusă peste cea axială Acest fapt își găsește explicația în tăria diferită a legăturilor covalente Cu-S și Cu-O [7]. Din studiul R.E.S. și optic al diferitor complecși de Cu(II) cu atomi liganzi de oxigen, azot și sulf [3], [8]-[11], se constată că cei trei liganzi pot fi plasați în ordinea creșterii legăturii covalente metalligand astfel: O, N, S.

Pentru stabilirea tăriei legăturii covalente a ionului Cu(II) în complexul studiat aici, se aplică metoda orbitalilor moleculari în ipoteza simetriei rombice  $D_{2h}$ . Astfel, starea fundamentală a electronului paramagnetic este descrisă de orbitalul molecular [12]:

$$\psi(A_1g) = \alpha d_{x^2-y^2} - \frac{\beta}{\sqrt{2}} \left( -\sigma_x^{(1)} + \sigma_x^{(3)} \right) - \frac{\gamma}{\sqrt{2}} \left( -p_y^{(2)} + p_y^{(4)} \right)$$
(1)

unde  $\sigma^{(i)}$  sînt orbitalii hibrizi ai atomilor de oxigen [3] [10], care au forma:

$$\sigma^{(i)} = np^{(i)} \pm (1 - n^2)^{i/4} S^{(i)} \qquad 0 \le n \le 1$$
(2)



F1g 3 Spectrele R E S ale soluțiilor înghețate la 77°K  $\cdot$  (a) — cloroform 60% + piridină 40%, (b) — cloroform 80% + piridină 20%, (c) — dumetilformamidă, (d) — cloroform 58% + toluen 38% + alcool etilic 4%.

iar  $p^{(i)}$  sînt orbitalii atomilor de sulf. Coeficienții  $\alpha^2$ ,  $\beta^2$ ,  $\gamma^2$  determină contribuția orbitalilor atomici ai Cu, O și S la orbitalul molecular  $\psi(A_1g)$ . Din condiția de normare a orbitalului (1) se obține [12]:

$$\alpha^{2} + \beta^{2} + \gamma^{2} - 2\sqrt{2}\alpha\beta S^{\alpha\beta} - 2\sqrt{2}\alpha\gamma S^{\alpha\gamma} = 1$$
(3)

unde  $S^{\alpha\beta} = 0,076$  și  $S^{\alpha\gamma} = 0,005$  [3] sînt integralele de acoperire ale orbitalilor de cupru cu cei ai oxigenului și sulfului.

Pentru soluțiile lichide, coeficientul  $\alpha^2$  s-a evaluat folosind relația [13] [14]:

$$\alpha^{2} = \frac{1}{K} \left[ -\frac{|\mathcal{A}|}{P} + g - 2 \right] + 0.02 \tag{4}$$

1ar pentru cele înghețate:

$$\alpha^{2} = -\frac{|A_{\parallel}|}{P} + [g_{\parallel} - 2,0023] + \frac{3}{7} [g_{\perp} - 2,0023] + 0,04$$
 (5)

unde K = 0.43 și P = -0.036 cm<sup>-1</sup> [3][14].

Analizînd valorile coeficientului  $\alpha^2$  pentru soluțiile lichide (Tabel 1), se constată că acesta variază între 0,57–0,67 indicînd astfel o puternică legătură covalentă între ionul Cu(II) și atomii liganzi de sulf și oxigen. Gradul maxim de covalență ( $\alpha^2 = 0,57$ ) se realizează în solvenți de mare

Solventul	g	A  (10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> )	a <sup>2</sup>	β2	γ²
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		<u> </u>	
cloroform $40\%$ + toluen $60\%$	2,074	73	0,67	0.12	0.28
benzen	2,068	69,5	0,63	0,14	0.31
xilen	2,060	71	0,62	0,14	0.32
cloroform 17% + tetraclorură de	-				ł
carbon 83%	2,055	68	0,59	0,15	0.33
dimetilformamidă	2,051	66,5	0.57	0.15	0.34

vîscozitate (dimetilformamıdă). În solvenți de vîscozitate mică intensitatea legăturii covalente scade, aceasta datorindu-se probabil agitației termice mai ridicate, care duce la slăbirea legăturii covalente în complex.

Prin studiul R.E.S. al bis-salıcilaldehidiminei de Cu(II), Maki şi McGarvey [10] au arătat că legătura ionului metalıc cu atomii de oxigen și azot este practic identică. Astfel, cînd substanța studiată de noi este dizolvată în dimetilformamidă ( $\alpha^2 = 0.57$ ) se poate presupune că tăria legăturii Cu—S este la fel ca în  $\sigma$ -tiopicolinanilida de Cu(II) ( $\alpha^2 = 0.56$ ) [12]. Din relația (3) se obține  $\beta^2 = 0.15$ .

Tabel 2

Tabel 1

Solventul	g <sub>11</sub>	<sup>g</sup> ⊥	$ A_{11} $ (10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup> )	$ A_{\perp} _{(10^{-4} \text{ cm}^{-1})}$	α²	β²	īγ²
cloroform 60% +	[						
piridină 40%	2.225	2.022	174	12	0.76	0.09	0.21
dimetilformamidă	2,220	2,019	155	25	0.69	0.11	0.26
cloroform 40% +					,	<i>'</i>	· • • •
toluen 60%	2,137	2,028	171	34	0,66	0,12	0,28
cloroform 17% +	)		1				
tetraclorură de							1
carbon 83%	2,134	2,031	170	37	0,66	0,12	0,28
cloroform 58% +		]					
toluen 38% +		1				ĺ	
alcool etilic 4%	2,131	2,021	168	35	0,64	0,13	0,29

Păstrînd a selași raport între tăria legăturilor Cu—O și Cu—S pentru toți solvenții utilizați și folosind relația (3), s-au estimat coeficienții  $\beta^2$ și  $\gamma^2$  atît în soluțiile lichide (Tabel 1) cît și cele înghețate (Tabel 2). Faptul că în general  $\gamma^2 > \beta^2$  arată că legătura Cu—S este mai covalentă decît Cu—O, aceasta fiind în concordanță cu rezultatele obținute la alți complecși de Cu(II) cu atomi liganzi de sulf [11][12].

Pentru soluțiile înghețate  $\alpha^2$  variază între 0,64-0,76 (Tabel 2).

Valoarea mare a coeficientului  $\alpha^2 = 0,76$  în cazul soluției de cloroform 60% + piridină 40%, se explică tocmai prin coordinarea cu atomii de azot ai piridinei, legătura chimică Cu(II)-ligand avînd astfel un caracter mai ionic.

(Intrat în redacție la 12 aprilie 1972)

### BIBLIOGRAFIE

- 1 N Vezentan, Studia Univ Babeş-Bolyai, ser Math-Phys, Fasc 1, 91 (1969) 2 R Wilson, D Kivelson, J. Chem Phys., 44, 154 (1966)
- 3 H R Gersmann, J D. Swalen, J Chem. Phys, 36, 3221 (1962)
- 4 E Billig, R Williams, I Bernal, J H Waters, H B Gray, Inorg Chemistry, 3, 663 (1964). 5 N. Vezentan, Dizertație (1969).

- 6 N. S. Garifianov, B. M. Kozîrev, J. Strukt Humii, 6, 773 (1965) 7. E. Buluggiu, G. Dascola, D. C. Giori, A. Vera, J. Chem. Phys, 54, 2191 (1971)
- 8 Ď
- 9 J

Í

- 10 A
- 11 T
- 12 V
- 13 K
- Kivelson, R. Neiman, J. Chem. Phys, 35, 149 (1961)
  Assour, J. Chem. Phys, 43, 2477 (1965)
  H. Maki, B. R. McGarvey, J. Chem. Phys, 29, 31, 35 (1958)
  R. Reddy, R. Srinivasan, J. Chem. Phys, 43, 1404 (1965).
  F. Anufrienko, A. P. Zeif, Optika i Spektr, 20, 652 (1966)
  I. Zamaraev, J. Strukt Himu, 10, 32 (1969)
  Spacu, C. Gheorghiu, O. Constantinescu, I. Pascaiu, Revumance de Chime 16, 667 (1971) 14 P Roumaine de Chimie, 16, 667 (1971)

### ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ БИС-(МОНОТИОДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТО) --- Сu(II)

### (Резюме)

Проведено ЭПР исследование бис-(монотиодибензоилметанато)-Сu(II) в различных растворителях при комнатной температуре и при температуре жидкого азота.

Предполагая комплекс симметрии D<sub>2h</sub> и применяя метод молекулярных орбит, авторы вычислили прочность ковалентных связей металл-лиганд и установили, что связь Cu-S является более ковалентной, чем Cu-O

## L'ETUDE RES DE BIS-(MONOTHIODIBENZOYLMETHANATO)-Cu (II)

#### (Résumé)

Les auteurs effectuent une étude RES de bis-(monothiodibenzoylméthanato)-Cu (II) dans différents solvants à la température de la pièce et de l'azote liquide

En supposant le complexe de symétrie  $D_{2h}$ , et en employant la méthode des orbitaux moléculaires, on évalue la force de liaisons covalentes métal-ligand. le résultat obtenu est que la liaison Cu-S est plus covalente que Cu-O









.

.



# INFLUENȚA RMN ASUPRA OSCILAȚIILOR PARAMETRICE ÎN REGIM DE LIMITARE DISIPATIVĂ

## EMIL TĂTARU

Introducere. Interesul față de circuitele parametrice este justificat de rezultatele foarte bune obținute în domeniul amplificării cu zgomot redus la frecvențe foarte înalte [1], frecvențe radio [2, 3], frecvențe joase [3, 4] și în domeniul amplificării semnalelor de curent continuu [4-6]. Avînd performanțe mai bune decît tuburile electronice sau tranzistoarele și diodele tunel, circuitele parametrice sînt întrecute numai de sistemele cuantice [7]. Se cuvine a sublima și constatarea că la unele varicapuri este absentă componenta de zgomot 1/f [4].

Amplificatorul parametric a fost utilizat cu succes în spectrometrele RES ca preamplificator cu zgomot redus [8] și ca detector de spini [9]. În domeniul rezonanței magnetice nucleare s-au obținut rezultate remarcabile folosind autodine parametrice [10, 11]. Aceste rezultate arată că se poate vorbi de detecția parametrică a rezonanței magnetice și de detectori parametrici de spini

Autodinele parametrice RMN se disting prin următoarele particula-11tăți și calități construcție simplă, reglaj comod, linie de zero excelentă, sensibilitate foarte bună, care poate fi crescută prin răcire la temperaturi joase, stabilitate foarte mare și independența frecvenței oscilațiilor parametrice în raport cu semnalele RMN — făcînd posibilă utilizarea ei cu succes în spectroscopia RMN de înaltă rezoluție și posibilitatea înregistrării independente a absorbției, respectiv dispersiei nucleare folosind un receptor pentru modulația de amplitudine.

Deși cu ajutorul autodinelor parametrice au fost obținute rezultate remarcabile, în literatura de specialitate nu există tratarea teoretică a înfluenței fenomenului RMN asupra oscilațiilor parametrice, de aceea dorința de a umple acest gol apare cu totul justificată. În cadrul lucrării de față ne vom restrînge la cazul limitării disipative a oscilațiilor autodinei parametrice

Teorie. Pentru a determina influența fenomenului RMN asupra oscilațiilor autodinei parametrice funcționînd în regim de limitare disipativă, vom stabili mai întîi ecuația amplitudinii staționare a oscilațiilor după



Fig 1 Schema autodinei parametrice

care vom determina variațiile amplitudinii cauzate de RMN și condițiile de observare independentă a absorbției respectiv dispersiei nucleare.

Considerăm schema celei mai simple autodine parametrice RMN reprezentată în fig. 1, a cărei schemă echivalentă este dată în fig. 2. Generatorul de pompaj  $E_p$  de pulsație  $\omega$ , prin intermediul condensatorului de cuplaj  $C_o$ , debitează puterea necesară apariției oscilațiilor parametrice de pulsație ( $\omega/2$ ) ca urmare a modulației capacității varicapului V. Bobina în care se

introduce proba de studiat are parametrii L și r iar condensatorul variabil  $C_0$  servește la acordarea circuitului oscilant la o pulsație apropiată de ( $\omega/2$ ). În schema din fig. 2 varicapul este echivalat cu o capacitate neliniară și o conductanță neliniară, și întrucît limitarea oscilațiilor este disipativă — corespunzător preponderenței efectului conductanței neliniare în raport cu efectul capacității neliniare — aproximăm sarcina electrică q(u) și curentul i(u) prin expresiile

$$q(u) = C_0 u + \sigma u^2$$
  

$$i(u) = g_0 u + \gamma_1 u^2 + \gamma_2 u^3$$
(1)

(în  $g_0$  este inclusă și rezistența serie a varicapului) În scopul obținerii unei stabilități cît mai mari a frecvenței oscilațiilor parametrice, generatorul de pompaj este stabilizat cu cuarț. Ținînd seama de această particularitate facem următoarele notații:

$$\Omega = (LC)^{-1/2}, \ C = C_v + C_c + C_0; \ \delta = \delta_L + \delta_V = 1/Q$$

$$Q_L = (1/\delta_L) = \left(\frac{\omega}{2} L\right) / r, \quad Q_V = (1/\delta_V) = \left(\frac{\omega}{2} C\right) / g_0 \qquad (2)$$

$$\eta = 1 - \left(\frac{2\Omega}{\omega}\right)^2$$

g(u) U



F1g 2 Schema echivalentă a autodinei parametrice

Pentru a determina ecuația amplitudinii staționare a oscilațiilor parametrice se scrie ecuația diferențială nelineară a tensiunii u la bornele circuitului oscilant (fig. 2) folosind legile lui Kirchhoff și relațiile (1), (2). Apoi, avînd în vedere că experimental se lucrează la amplitudini mici și că factorul de calitate al circuitului este mare ( $Q \ge 1$ ) se aplică metoda balansului armonic [12] presupunînd o soluție de forma:

$$u = A_1 \cos (\omega t + \varphi_1) + A_2 \cos \left(\frac{\omega}{2} t + \varphi_2\right)$$

unde:  $A_1$  — amplitudinea tensiunii de pompaj la bornele circuitului oscilant,  $A_2$  — amplitudinea tensiunii oscilațiilor parametrice iar  $\varphi_1$  și  $\varphi_2$  defazaje independente de timp. În acest fel se obține ecuația amplitudinii staționare a oscilațiilor parametrice sub forma

$$\delta_n = -\delta + \sqrt{\alpha^2 - \eta^2} \tag{3}$$

unde s-a notat

$$\delta_n = \frac{3\gamma_2}{c\omega} \left( A_1^2 + \frac{1}{2} A_2^2 \right)$$

$$\alpha = \frac{\sigma A_1}{C \cos \psi}, \qquad \psi = \operatorname{arctg} \left( \frac{2\gamma_1}{\omega \gamma} \right)$$
(4)

Se poate observa că prin intermediul lui  $\delta_n$ , care poate fi interpretat ca amortizare neliniară a circuitului, se poate determina amplitudinea oscilațiilor parametrice în funcție de elementele circuitului. Dacă se reprezintă amplitudinea oscilațiilor parametrice  $A_2$  în funcție de dezacordul  $\eta$  la o valoare dată a amplitudinii de pompaj  $A_1$ , atunci conform lui (3) se obține o curbă simetrică în  $\eta$  cu maximul la  $\eta = 0$  și minimul corespunzător lui  $A_2 = 0$  la

 $\eta = \eta_0 = \pm \sqrt{(\delta + \delta_{n0})^2 - \sigma^2}$ 

unde

$$\delta_{n0} = \frac{3\gamma_2}{C\omega} A_1^2$$

După cum se știe [13], fenomenul RMN provoacă variația parametrilor bobinei în care se găsește proba

$$\Delta r = 2\pi \xi \chi'' L \omega; \quad \Delta L = 4\pi \xi \chi' L \tag{5}$$

( $\xi$  factorul de umplere 1ar  $\chi'$  și  $\chi''$  – componentele susceptibilității complexe).

În consecință vom avea variații ale amortizării  $\delta$ și ale dezacordulu<br/>ı $\eta$  Din (2) și (5) rezultă :

$$\Delta\delta \simeq 4\pi\xi\chi''; \quad \Delta\eta \simeq 4\pi\xi\chi' \tag{6}$$

Diferențiind relația (3) și ținînd seama că  $A_1$  rămîne constant, circuitul fiind acordat pe jumătatea frecvenței de pompaj, găsim în baza relațiilor (4) și (6)

$$\Delta \delta_{n} = -\Delta \delta - \frac{\eta \Delta \eta}{\sqrt{\alpha^{2} - \eta^{2}}}$$
$$\Delta \delta_{n} = \frac{3\gamma_{2}}{C\omega} A_{2} \Delta A_{2}$$
$$\Delta A_{2} = -\frac{4\pi\xi}{\left(\frac{3\gamma_{2}}{C\omega}\right) A_{2}} \left(\chi^{\prime\prime} + \frac{\eta\chi^{\prime}}{\sqrt{\alpha^{2} - \eta^{2}}}\right)$$
(7)

Dacă notăm prin  $\lambda$  parametrul care caracterizează influența lui  $\chi'$  în raport cu  $\chi''$  și prin  $R_p$  impedanța la rezonanța a circuitului, adică ·

$$\lambda = \frac{\eta}{\sqrt{\alpha^2 - \eta^2}}; \qquad R_p = Q \left/ \left( \frac{C\omega}{2} \right) \right.$$

relația (7) se poate scrie sub forma.

$$\Delta A_{2} = -\left(\frac{2}{3\gamma_{2}R_{p}}\right) \left(\frac{4\pi\xi Q}{A_{2}}\right) \left(\chi^{\prime\prime} + \lambda\chi^{\prime}\right)$$

Gradul de modulație  $(\Delta A_2/A_2)$  cauzat de fenomenul RMN asupra oscilațiilor parametrice devine

$$\frac{\Delta A_2}{A_2} = -\frac{8\pi\xi Q}{3R_p\gamma_2 A_2^2} (\chi^{\prime\prime} + \lambda\chi^{\prime}) \tag{8}$$

**Discuție.** La discutarea comportării autodinei parametrice în regim de limitare disipativă este util să facem o comparație cu autodinele convenționale echipate cu tuburi electronice, diodă tunel, etc. [13, 14] remarcînd asemănările și deosebirile.

Ca și în cazul autodinelor convenționale, în cazul autodinelor parametrice gradul de modulație  $(\Delta A_2/A_2)$ , cauzat de fenomenul RMN asupra oscilațiilor parametrice, este cu atît mai mare cu cît amplitudinea  $A_2$  a acestor oscilații este mai mică și pentru  $\lambda = 0$  constatăm o identitate formală între relația (8) și relația corespunzătoare autodinelor convenționale [13], ceea ce se explică prin aceea că în ambele cazuri limitarea oscilațiilor este cauzată de nelinearitatea conductanței caracterizată prin termenul în  $u^3$ 

Totodată, între cele două tipuri de autodine există deosebiri esențiale datorită mecanismelor diferite de generare a oscilațiilor. În cazul autodinelor parametrice, gradul de modulație depinde nu numai de componenta de absorbție  $\chi''$ , ci și de componenta de dispersie  $\chi'$  și în cazul  $|\lambda| \ge 1$ efectul dispersiei este preponderent. Frecvența oscilațiilor parametrice este egală cu jumătatea frecvenței de pompaj și nu este afectată de dezacordul circuitului față de frecvența de oscilație, motiv pentru care nu este afectată nici de dispersia nucleară, fapt care sugerează folosirea autodinelor parametrice în spectroscopia de înaltă rezolutie.

Din relația (8) se poate conchide că pentru observarea independentă a absorbției este convenabil să lucrăm la  $\lambda = 0$  ceeace implică  $\eta = 0$ adică pe vîrful caracteristicii  $A_2(\eta)$ . În schimb pentru observarea independentă a dispersiei este necesar să lucrăm la  $|\lambda| \ge 1$ , ceea ce implică  $|\eta| <$  $< |\eta_0|$  (dar în vecinătatea lui  $\eta_0$ ) adică să ne situăm pe portiunea cu pantă mare a caracteristicii  $A_{2}(\eta)$ .

Teoria prezentată mai sus este pe deplin verificată de rezultatele experimentale din lucrarea [10] privind comportarea autodinei parametrice în regim de limitare disipativă.

(Intrat in redacție la 15 aprilie 1972)

# BIBLIOGRAFIE

- 1 C. M. Allen, Proc. I.E.E.E., 51, 836 (1963). 2 B. Salzberg, E. W. Sarb, Proc. IRE, 46, 1303 (1958).
- 3 G Marie, Acta Electronica, 8, 1, 2 (1964)

1

- 4 J R. Biard, Proc. I.E E E., 51, 298 (1963).
- 5 R P Ries, C B Satterthwaite, Rev. Sci. Instr., 38, 1203 (1967).
- 6. A S Ignatenko, G E Novikov, I G. Balasov, PTE, 11, 118 (1967)
- 7 A E Siegman, Microwave Solid State Masers, Mc Graw-Hill B.C. New York, 1964.
- 8 T. C. Hollocher, W. A. From, N. S. Bromberg, Phys. Med. Biol., 9, 65 (1964)
- Jelenski, Colloque AMPERE, Eindhowen, 726, (1962) 9 A
- 10 N N Dzbanovski, I S Konstantinov, A Z. Iaşın, PTE, 11, 188 (1967)
- 11 E Tătaru, M Tătaru, Tagung Hochfrequenzspektroskopie, Leipzig, 427, (1969)
- 12 A E Kaplan, I A Kravtov, V A Rilov, Parametriceskie gheneratori ; deliteli ceastofi, Moskva, 1966.
- 13 A. Losche, Iadernaia inducția, Moskva, 1963.
- 14 E Tătaru, Studia Univ Babeş-Bolyai, ser Physica, 117, Fasc. 2 (1969)

## ВЛИЯНИЕ ЯМР НА ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ В РЕЖИМЕ ДИССИПАТИВного ограничения

## (Резюме)

В статье изложена теория параметрического автодина в режиме диссипативного ограничения. Выражаются степень модуляции, вызванная явлением ЯМР на параметрические колебания, условия самостоятельного наблюдения за поглощением, соответственно за ядерной дисперсией, и выявляются сходства и различия по отношению к условному автодину, снаряжённому лампами или транзисторами.

Теоретические результаты находятся в полном соответствии с экспериментальными результатами, полученными в [10].

6 - Physica 2/1972

### E. TĂTARU

## I/INFLUENCE RMN SUR LES OSCILLATIONS PARAMETRIQUES EN REGIME DE LIMITATION DISSIPATIVE

### (Résumé)

L'auteur de l'article présente la théorie de l'autodyne paramétrique en régime de limitation dissipative On exprime le degré de modulation causé par le phénomène RMN sur les oscillations paramétriques, les conditions d'observation indépendantes respectivement de l'absorption et de la dispersion nucléaire, et l'on met en évidence respectivement les analogies et les différences par rapport à l'autodyne conventionnelle équipée de tubes ou de transistors

Les résultats théoriques sont en parfaite concordance avec les résultats expérimentaux de la recherche effectuée [10].

# NOTE

# CONSIDERAȚII PRIVIND REZOLVAREA SISTEMULUI DE ECUAȚII AL LUI CHANDRASEKHAR ÎN CAZUL UNEI TURBULENTE MHD

### STELIANA CODREANU

Este cunoscut faptul că tratarea statistică a fenomenului turbulenței conduce la un set incomplet de ecuații al căror număr este mai mic decît cel al necunoscutelor (funcții de corelare de diferite ordine). Studierea acestor ecuații impune utilizarea anumitor ipoteze suplimentare, care să permită închiderea setului de ecuații. Astfel S. Chandrasekhar [1], utilizînd ipoteza cuasinormalității elaborată de M. D. Milionstcikov [2], a obținut un sistem de două ecuații pentru două funcții de corelare de ordinul doi, corespunzătoare componentelor de viteză și de cîmp magnetic din două puncte ale fluidului turbulent. Ipoteza cuasinormalității, conform căreia corelările de ordinul patru pot fi exprimate prin produse de corelări de ordinul doi, conduce uneori la inconsistențe de ordin fizic (vezi R. H. Kraichnan [3]). Cu toate acestea, aplicată în cazul unor intervale de timp scurte, ea a permis explicarea anumitor aspecte importante ale turbulenței MHD (P. H. Roberts, T. Tatsumi [4]; R. Betchov [5]).

În cele ce urmează ne propunem să prezentăm posibilitatea de rezolvare a sistemului de ecuații a lui S. Chandrasekhar, în cazul în care nu există o dependență temporală a funcțiilor de corelare, utilizînd metoda indicată de V. I. Smirnov și B. S. Shapiro [6].

Fie astfel sistemul de ecuații:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \nu^2 D_5^2 \right) Q = -2Q \frac{\partial}{\partial r} D_5 Q - 2H \frac{\partial}{\partial r} D_5 H \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \lambda^2 D_5^2\right) H = -2Q D_5 H - 2H D_5 Q - 2\frac{\partial Q}{\partial r}\frac{\partial H}{\partial r}$$
(2)

în care  $\nu$  este coeficientul de vîscozitate cinematic;  $\lambda = \frac{1}{4\pi\mu\sigma}$ ,  $\mu$  și  $\sigma$  reprezintă permeabilitatea magnetică și, respectiv, conductibilitatea electrică.  $Q(r, \tau)$  și  $H(r, \tau)$  sînt funcții scalare definite de tensorii de corelare.

$$\begin{aligned} Q_{ij} &= < u_i(\vec{r'}, t') u_j(\vec{r''}, t'') > \\ H_{ij} &= < h_i(\vec{r'}, t') h_j(\vec{r''}, t'') > \end{aligned}$$

unde  $u_i$  sînt componentele vitezei,  $h_i$  sînt componentele cîmpului magnetic împărțite cu  $(4\pi\rho/\mu)^{\frac{1}{2}}$ ,  $\vec{r'}$  și  $\vec{r''}$  sînt razele vectoare a două puncte; t' și t'' sînt două momente de timp,  $r = |\vec{r''} - \vec{r'}|$ ;  $\tau = t'' - t'$ ; iar parantezele indică medierea pe ansamblul statistic. Operatorul  $D_5 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{4}{r} \frac{\partial}{\partial r}$ este partea radială a operatorului lui Laplace în spațiul cu cinci dimensiuni.

Pentru simplificarea calculelor vom considera următoarele funcții de corelare longitudinale  $f(r, \tau)$  și  $g(r, \tau)$ :

$$f(\mathbf{r},\tau) = -\frac{2Q}{\langle u^2 \rangle}, \quad g(\mathbf{r},\tau) = -\frac{2H}{\langle h^2 \rangle}$$
(3)

Înlocuind (3) în ecuațiile (1) și (2), găsim:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \nu^2 D_5^2 \right) f = \langle u^2 \rangle \left[ f \frac{\partial}{\partial r} D_5 f + \alpha^2 g \frac{\partial}{\partial r} D_5 g \right] \tag{4}$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \lambda^2 D_5^2\right)g = \langle u^2 \rangle \left[fD_5g + gD_5f + \frac{\partial f}{\partial r}\frac{\partial g}{\partial r}\right]$$
(5)

unde  $\alpha = \frac{\langle h^2 \rangle}{\langle u^2 \rangle}$ 

Ecuațiile de mai sus, în cazul în care nu există o dependență temporală, devin.

$$-\nu^{2}\frac{\partial}{\partial r}D_{5}^{2}f(r) = \langle u^{2} \rangle \left[f(r)\frac{\partial}{\partial r}D_{5}f(r) + \sigma^{2}g(r)\frac{\partial}{\partial r}D_{5}g(r)\right]$$
(6)

$$-\lambda^2 D_5 g(r) = \langle u^2 \rangle \left[ f(r) D_5 g(r) + g(r) D_5 f(r) + \frac{\partial f(r)}{\partial r} \frac{\partial g(r)}{\partial r} \right]$$
(7)

Dacă turbulența MHD este omogenă și izotropă, atunci f(r), și g(r) sînt funcții pare de r (vezi S. Chandrasekhar [7])

Considerăm funcțuile f(r) și g(r) de forma următoarelor serii:

$$f(r) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{2i} (a_0 = 1) , \quad g(r) = \sum_{i=0}^{\infty} b_i r^{2i} \qquad (b_0 = 1)$$
(8)

pe care le presupunem uniform convergente astfel încît să putem deriva și integra termen cu termen. Introducind (8) în ecuațiile (6) și (7), obținem:

$$-2\nu \sum_{i=3}^{\infty} i(i-1)(i-2)(4i^{2}+8i+3)a_{i}r^{2i-5} =$$

$$= \langle u^{2} \rangle \left[ \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=2}^{\infty} j(j-1)(2j+3)(a_{i}a_{j}+\alpha^{2}b_{i}b_{j})r^{2i+2j-3} \right]$$
(9)
$$-2\lambda^{2} \sum_{i=2}^{\infty} i(i-1)(4i^{2}+8i+3)b_{i}r^{2i-4} =$$

$$= \langle u^{2} \rangle \left[ \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} j(2j+3)(a_{i}b_{j}+a_{j}b_{i})r^{2i+2j-2} + + 2\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} ija_{i}b_{j}r^{2i+2j-2} \right]$$
(10)

Transformînd ecuațiile (9) și (10), astfel ca sumele să înceapă cu indicii nuli și identificînd coeficienții termenilor cu aceleași puteri ale lui r, obținem :

$$a_{i+3} = -\frac{\langle u^2 \rangle}{2\nu^2} \frac{\sum\limits_{j=0}^{i} (j+1)(j+2)(2j+7)(a_{i-j}a_{j+2} + \alpha^2 b_{i-j}b_{j+2})}{(i+1)(i+2)(i+3)(4i^2 + 32i + 63)}$$
(11)  
$$b_{i+2} = -\frac{\langle u^2 \rangle}{2\lambda^2} \frac{\sum\limits_{j=0}^{i} (j+1)(2j+5)(a_{i-j}b_{j+1} + a_{j+1}b_{i-j}) + 2\sum\limits_{j=0}^{i} (i-j)(j+1)a_{i-j}b_{j+1}}{(i+1)(i+2)(4i^2 + 24i + 35)}$$
(12)

unde i > 0.

Soluțiile obținute de noi au forma unor relații de recurență pentru coeficienții dezvoltărilor în serii ale funcțiilor de corelare. Pentru ca aceste soluții să fie complet determinate, atunci cînd  $\langle u^2 \rangle$ ,  $\langle h^2 \rangle$ ,  $\nu$  și  $\lambda$  sînt dați, este necesar încă să fie cunoscuți coeficienții  $a_1$ ,  $a_2$  și  $b_1$  din experiment sau o altă teorie a turbulenței. Metoda utilizată poate fi extinsă la cazul general al ecuațiilor lui Chandrasekhar [8].

(Initial in redactie la 14 decembrie 1971)

## BIBLIOGRAFIE

- S Chandrasekhar, Proc Roy. Soc, 233A, 322, (1955).
   M. D. Millionstcikov, Dokl Akad Nauk SSSR, 32, 615, (1941).
   R H Kraichnan, J. Fluid Mech, 5, 497, (1959).
   P H Roberts, T. Tatsumi, J Math Mech, 9, 697, (1960).
   R Betchov, J. Fluid Mech, 17, 33, (1963)
   V I Smirnov, B S Shapiro, Tr Centr. Aer. Obs, 78, 80, (1967).
   S Codreasu, Acta Physica Polouca, (sub tipar).
- 8. S. Codreanu, Acta Physica Polonica, (sub tipar).

### S CODREANU

# О РЕШЕНИИ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ ЧАНДРАСЕКХАРА В СЛУЧАЕ МГД ТУРБУЛЕНТНОСТИ

## (Резюме)

Автор показывает возможность решения системы уравнений Чандрасекхара для МГД турбулентности, применяя метод Смирнова и Шапиро в случае обыкновенной гидродинамической турбулентности.

.

# ON A RESOLUTION OF CHANDRASEKHAR'S EQUATIONS FOR A MHD TULBURENCE

### (Summary)

The paper presents the possibility to solve the system of Chandrasekhar's equations for a magnetohydrodynamic turbulence, by using the method proposed by Smirnov and Shapiro in the case of ordinary hydrodynamic turbulence.

# ASUPRA INFLUENȚEI GROSIMII PERETELUI FIOLELOR DE CUARȚ ASUPRA MĂSURĂTORILOR DE ANALIZĂ TERMICĂ DIFERENȚIALĂ

# P. ȘTEȚIU

Unele substanțe necesită închiderea în fiole pentru a putea fi efectuate asupra lor măsurători de analiză termică diferențială (ATD). Nu întotdeauna este posibil lucrul în fiole metalice [1]. Adesea se lucrează în fiole de cuarț [2] așa cum ni s-a ivit și nouă necesitatea. În literatura mondială de specialitate [3] există date referitoare la influența diverșilor factori geometrici ca dimensiunea probelor, raportul între diametrul și înălțimea probelor etc asupra măsurătorilor ATD. Una din concluziile lucrării amintite este necesitatea lucrului cu probe mici sub 0,2 g.

Autorului nu îi sînt cunoscute date referitoare la influența grosimii pereților fiolelor în contact cu termocuplul, asupra exactității măsurătorilor ATD în cazul lucrului în fiole de cuarț. În principiu, problema ridicată este următoarea: datorită peretelui termoizolant, între interiorul fiolei și exteriorul ei există o diferență de temperatură pozitivă la coborîrea temperaturii și negativă la urcarea acesteia. Din această cauză, dacă proba este mică în greutate, punctele de transformare sînt aparent deplasate spre temperaturi mai joase la coborîrea temperaturii și spre temperaturi mai înalte la ridicarea temperaturii în cuptorul ATD.

Pentru a stabili gradul de abatere a rezultatelor măsurătorilor față de realitate, am măsurat temperaturile de solidificare ale Ag ultrapur în fiole de cuarț vidate și închise. Fiolele au avut un diametru de 6 mm și o grosime a peretelui lateral de 1—1,2 mm. Fundul fiolelor a fost suflat spre interior pe o adîncime de 3—4 mm, proces în care fundul fiolelor se subțiază foarte mult în raport cu pereții lor laterali. Din acest motiv, avînd în vedere și dimensiunea foarte mică a probelor, putem să considerăm că schimbul caloric s-a făcut aproape exclusiv prin fundul fiolei ce se sprijinea pe sudura termocuplului de Pt—Pt. 10% Rh. Grosimea fundului fiolei a fost determinată cu o precizie de  $\pm 0,01$  mm.

Măsurătorile au fost făcute cu o instalație ATD de construcție proprie cu înregistrare electronică, precizia de determinare a temperaturii fiind de  $\pm 1$ °C.

P ȘTEȚIU



Fig 1 Dependența temperaturii aparente de solidificare a argintului în funcție de grosimea fundului fiolei de cuarț.

Rezultatele măsurătorilor efectuate la coborîrea temperaturii cu 3,5 °C/min sînt reprezentate în fig. 1. Se vede că temperaturile aparente deviază spre temperaturi mai joase față de valoarea standard [3] de  $(960 \pm 0.5)$  °C cu atît mai mult cu cît grosimea fundului fiolei este mai mare. Se poate de asemenea observa că în limitele noastre de precizie se poate lucra fără corecție pînă la grosimi ale fundului fiolei de 0,16 mm, după care se impune aplicarea unor corecții sistematice corespunzătoare.

(Initial in redacție la 16 decembric 1971)

## BIBLIOGRAFIE

- 1 Read, P B, Fahey, R. F. and Strauss, A. J, Al III-lea Congres de creșteri de monocristale, Marsilia 1971 (secțiunea creșteri la temperaturi inalte). În curs de apariție
- 2 Reisman, A, Berkemblit, M. and Witzen, M., J of Phys. Chem., 1962, 11, 2210-2214.
- 3. Berg, L. G, (Introducere in termografie), Izd. Nauka, Moskva, 1969.

# О ВЛИЯНИИ ТОЛЩИНЫ СТЕНКИ КВАРЦЕВЫХ АМПУЛ НА ИЗМЕРЕНИЯ ТЕРМОДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО АНАЛИЗА

### (Резюме)

Автор показывает, что при измерениях термодифференциального анализа, проведенных на пробах, ампулированных в кварце, появляется систематическая ошибка при оценке точек преобразования. Это зависит от толщины d стенки ампулы, через которую передаётся тепло термоэлементу. В пределах точности  $\pm 1^{\circ}$ С при оценке температуры, до d = 0,16 мм, не требуется никакой поправки.

# SUR L'INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE LA PAROI DES FIOLES DE QUARTZ SUR LES MESURES D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

### (Résumé)

L'auteur montre que, dans les mesures d'analyse thermique différentielle effectuées sur des échantillons contenus dans des fioles de quartz fondu, une erreur systématique apparaît dans l'appréciation des points de transformation. Cette erreur dépend de l'épaisseur d de la paroi de la fiole par laquelle a lieu le transfert de chaleur vers le thermocouple.

Dans les limites de précision de  $\pm$  1°C à l'appréciation de la température, jusqu'à d = 0.16 mm, aucune correction n'est nécessaire.



# ROLUL ADSORBȚIEI ÎN OXIDAREA PRIN ELECTROLIZĂ LA CURENT CONSTANT A HIDROGENULUI ȘI DEUTERIULUI DIZOLVAT ÎN PALADIU

۲,

# F. BOTA, R. V. BUCUR și I. COVACI

Prezența stratului de hidrogen adsorbit la suprafața unui electrod de paladiu modifică cinetica reacției de oxidare anodică la electroliză în curent constant. [1], [2]. În nota de față ne propunem să evidențiem cantitativ efectul adsorbției asupra procesului menționat.

Rezolvînd ecuația diferențială a difuziei în strat finit pentru cazul unui echilibru rapid dintre hidrogenul dizolvat și hidrogenul adsorbit, cu condițiile inițiale și la limită corespunzătoare, se obține relația dintre curent și timpul de tranziție:

$$I\tau = C^{\circ} nFS(l+k) - I \frac{l^3}{3D(l+k)}$$
(1)

în care I este curentul,  $\tau$  — timpul de tranziție,  $C^{\circ}$  — concentrația inițială a hidrogenului în paladiu, n — sarcina, F — numărul lui Faraday, S — suprafața electrodului, l — grosimea lui, D — coeficientul de difuzie al hidrogenului în paladiu, iar K este constanta de echilibru a procesului de adsorbție :

$$(H)_{dizolvat} \rightleftharpoons (H)_{adsorbit} *$$
 (2)

$$K = \frac{[\mathbf{H}]_{ads}}{[\mathbf{H}]_{abs}} \tag{3}$$

Comparînd ecuația (1) cu ecuația concepută pentru o reacție de electrod fără adsorbție, dedusă de Christensen și Anson [3],

$$I\tau = C^{\circ}nFSl - I \frac{l^2}{3D}$$
(4)

<sup>\*</sup> Se consideră că echilibrul (2) este un proces rapid în comparație. cu celelalte procese parțiale ale reacției globale de oxidare a H dizolvat în Pd: (H) $dizolvat \approx H^+ + e^-$ .



rezultă o diferență netă dintre valorile pantelor reprezentărilor  $I\tau$  vs. I. Se observă că panta ecuației (1) are o valoare mai mică decît în cazul difuziei pure, ec. (4), fiind inclusă în expresia ei și constanta de echilibru de adsorbție.

Măsurători experimentale (fig. 1) efectuate pe electrozi subțiri de paladiu de grosime l = 0,01 cm și suprafață  $S = 0,203 \text{ cm}^2$ în soluție H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,04 N și D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,04 N la  $\dot{T} = 25\,^{\circ}C$  arată într-adevăr o dependență liniară  $I\tau$  vs. I la curenți mici (I < 3,5 mA), conform ecuației (1). Coeficientul de difuzie calculat cu ajutorul ecuatiei lui Christensen și Anson are valoarea  $D_H = 4.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ sensibil mai mare decît valoarea efectivă a coeficientului de difuzie măsurat în fază gazoasă și publicat în literatură  $D_{H} = 3.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^{2} \text{ sec}^{-1}$  [4].

Diferența dintre valorile măsurate de noi și cele date în literatură trebuie atribuită existenței echilibrului de adsorbție menționat mai sus. Utilizînd ecuația (1) și valoarea efectivă a coeficientului de difuzie se poate calcula valoarea constantei de echilibru de adsorbție,

$$K_{H} = 2.43 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

Pentru calculul constantei de echilibru de adsorbție pentru deuteru s-a folosit relația  $D_D = 1,43 D_H$  [5],  $D_H$  fiind valoarea dată mai sus, obținîndu-se:

$$K_{\rm p} = 1.48 \times 10^{-3} {\rm ~cm}.$$

Raportul constantelor de echilibru de adsorbție a hidrogenului și a deuteriului,  $K_H/K_D$  este 1,64 Această valoare indică o predominare a adsorbției hidrogenului față de deuteriu și este în bună concordanță cu valoarea de 1,7 determinată direct la adsorbția din fază de gaz [6].

Rezultatele preliminare prezentate mai sus arată că metoda de electrolıză la curent constant, aplicată la studiul oxidării anodice a hidrogenului și deuteriului dizolvat în paladiu, permite scoaterea în evidență a unui

aspect încă puțin studiat și anume, adsorbția la suprafața electrodului. Ponderea mare pe care o are acest proces în desfășurarea reacției globale de electrod impune ca utilizarea metodelor electrochimice pentru determinarea coeficientului de difuzie a hidrogenului și deuteriului în paladiu să fie făcută cu discernămînt, din cauza posibilităților de interferare ale adsorbției cu difuzia.

Trebuie menționat faptul că metoda de electroliză la curent constant permite determinarea și a altor parametri caracteristici reacției globale de electrod, rezultate care urmează să fie publicate ulterior.

(Intrat în redacție la 17 aprilie 1972)

### BIBLIOGRAFIE

- 1 Bucur R V, Rev. Phys, Bucharest, 7, (1962) 91, Bucur R V și Morariu V V, Electrochim Acta, 14, (1969), 1318
- 2 Bota F și Bucur R V, Conf Rep Chume Fizică Generală și Aplicată, București, 1-4 sept 1970, 177
- 3 Christensen C. R. și Anson F. C., Anal Chem., 35 (1963) 205

- 4 Zuchner, Z Naturforsch, 25A, (1970) 1490
  5 Lewis F. A, Palladrum-Hydrogen System, Academic Press, 1967, London
  6 Bucur R V, Pascalžu M și Mecea V, Rev Roum Phys, 1972 (sub tipar)

# РОЛЬ АДСОРБЦИИ ПРИ ПОСТОЯННОМ ТОКЕ ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ, РАСТ-ВОРЕННЫХ В ПАЛЛАДИИ, В ОКСИДИРОВАНИИ ПУТЕМ ЭЛЕКТРОЛИЗА

### (Резюме)

Выявляется роль адсорбции в кинетике анодного оксидирования водорода и дейтерия, растворенных в тонких электродах палладия Установлено, что значения коэффициента диффузии для водорода и дейтерия, вычисленные с помощью уравнения Кристенсена, чувствительно больше, чем значения, определенные в газовой фазе Дается исправленное уравнение с термином адсорбции. Зная значения D<sub>H</sub> и D<sub>D</sub> можно вычислить К<sub>H</sub> и Кр, причем их отношение равно 1,64

# ROLE DE L'ADSORPTION DANS L'OXYDATION PAR L'ELECTROLYSE A COURANT CONSTANT DE L'HYDROGENE ET DU DEUTERIUM DISSOUS DANS LE PALLADIUM

### (Résumé)

Les auteurs de la recherche mettent en évidence le role de l'adsorption dans la cinétique de l'oxydation anodique de l'hydrogène et du deutérium dissous dans les électrodes minces de palladium On constate que les valeurs du coefficient de diffusion pour l'hydrogène et le deutérium, calculées avec l'équation donnée par Christensen, sont sensiblement plus élevées que les valeurs déterminées dans la phase de gaz.

On donne une équation corrigée avec le terme d'adsorption. Connaissant les valeurs  $D_H$  et  $D_D$  on peut calculer  $K_H$  et  $K_D$ , leur rapport étant de 1,64.



242 242

14. A. 18.

2000 M 10

# CRONICĂ

### I. Participări la manifestări științifice din țară

- 28-29 aprilie 1972 Sesiunea științifică de comunicări a corpului didactic Au prezentat comunicări
- 1. V. Mercea, I. Mastan, Spectrometru pentru 10ni de viață lungă II. Posibilități de folosire a instrumentului.
- 2 V Znamirovschi, O. Cozar, Al. Nicula, Studiul RES al vonului vanadul în apă naturală și apă grea
- 3 V Znamirovschi, O Cozar, Al Nicula, Studiul RES al ionului vanadil în soluții apoase
- 4. F. Koch, S. Tamas, C. Cosma, Efectul Cerenkov la alcooli
- 5. N Vezentan, O Cozar, RES a bis-(monotro-drbenzolrmetanato)-Cu(II)
- 6 L. Giurgiu, I. Stänescu, I Ardeleanu, Studiul RES al monocristaleloi V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Cr
- 7. E. Tătaru, Sensibilitatea detecției magneto-optice a RES
- 8. Gh. Lazăr, Lărgurea benzu de trecere a amplificatorilor parametrici
- 9 V Cristea, Instalație pentru studiul efectelor Hall și Sebeek și a conductibilității electrice a semiconductorilor
- 10 L. Stănescu, I Ardeleanu, O. Pop, Contribuțu la studuul sistemelor oxidice pe bază de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- 11. I. Barbur, Efecte de reorientare moleculară în defecte de iradiere studiate prin RES
- 12. Gh. Cristea, Influența efectului "boltleneck" asupra lucrului maserului solid cu trei nivele
- 13. E. Tătaru, Dicroismul circular magnetic la Ce<sup>3+</sup> în LMN.

- 14. E Tătaru, M Tătaru, Instalație pentru efectul Faraday magneto-optic
- 15 Iuliu Pop, Gh. Ilonca, A Néda, O nouă tranzuție de fază în aliajele de nuchel-aluminiu și nichel-germaniu.
- de nichel-aluminiu şi nichel-geimaniu.
  16. Iuliu Pop, V Iuşan, Susceptibilitatea magnetică în aliajele de crommangan.
- 17 M. Coldea, Iuliu Pop, M Crişan, V Niculescu, Efecte de temperatură în deplasarea Knight la unii compuşi ai cromului cu aluminiul.
- 18. Gh. Ilonca, Iuliu Pop, Efectul Hall în alrașele de nichel-aluminiu
- 19 Gh Ilonca, Iuliu Pop, Efectul Hall în aliajele de nichel-germaniu.
- 20 M Crişan, Susceptibilitatea magnetică în modelul antiferomagnetismului de bandă pentru metale.
- 21 M Crișan, Un model pentru antiferomagnetismul de bandă al aliajelor dezordonate
- 22 C Stețiu, Corelarea vitezei de propagare a ultrasunetului cu alte mărimi caracteristice ale stării hchide
- 23. Șt Vădeanu, Iuliu Pop, Comportarea magnetică și electrică a aliajelor de michel-siliciu
- 24 P Şteţıu, Asupra dragramer de echihbru în sistemul PbS-CdS
- 25 A Néda, Iuliu Pop, Difuzivitatea termică în BaO-6Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- 26 D Auslander, A. Ciupe, Viteza ultrasunetului şi atracţiile intermoleculare în amestecuri Dioxan-Apă
  27 M Vasiu, Problema stabilității magne-
- 27 M Vasıu, Problema stabilității magnetohidrodinamice a unui model de plasmă în cazul miscării Hartman
- 28 S. Codreanu, Considerații privind dinamica degenerății turbulenței magnetoi hidrodinamice.

### CRONICĂ

29 S Coldea, Aplicarea teoriei perturbației la obținerea unei dezvoltări a coeficienților vîscozității laminare și de voluin

3

Ξ,

- II. Vizite
- 12-14 septembrie 1971 Dr Vaclav Havliček, Institutul de Fizica Solidului, Praga, Cehoslovacia
- 25 octombrie 1971 Acad Alexandr

Mihailovici Prohorov, laureat al premului Nobel, Institutul Lebedev din Moscova, URSS

- 15-17 martie 1972 Prof Peter Martin, Rectorul Universității Geneva, Elveția A prezentat comunicarea Probleme și progrese în fizica metalelor
  27 februarie-26 aprilie 1972 Prof Al
- 27 februarie 26 aprilie 1972 Prof Al Nicula vizită de documentare la Universitatea Princeton, Princeton, SUA



Ę)

Intreprinderea Poligrafică Cluj 367 — 1972

În cel de al XVII-lea an de apariție (1972) Studia Universitatis Babes-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; stiinţe economice (2 fascicule); psihologie — pedagogie; stiinţe juridice; istorie (2 fascicule); lingvistică — literatură (2 fascicule).

На XVII году издания (1972) Studia Universitatis Babeş—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 XVII-me année de publication (1972) les Studia Universitatis Babes-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); lingulstique — littérature (2 fascicules).