

STUDIA  
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES PHYSICA

FASCICULUS 2

1971

C L U J

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

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

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

# STUDIA

## UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

### SERIES PHYSICA

#### FASCICULUS 2

---

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

---

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

I. POP, GH. ILONCA, Das magnetische Verhalten der Legierung MnGeAl • Comportarea magnetică a aliajului MnGeAl • Магнитное поведение сплава MnGeAl . . . . .	3
AL. NICULA, D. SZÁSZ, Abateri de ordin superior a factorului $g$ pentru electroni cu configurația $p^1$ și $p^5$ • Отклонения высшего порядка фактора $g$ для электронов с конфигурацией $p^1$ и $p^5$ • Écarts d'ordre supérieur du facteur $g$ pour les électrons de configuration $p^1$ et $p^5$ . . . . .	9
T I LÁSZLO, Considerații asupra corelației dintre propagarea transorizantală a undelor VHF și tipurile de zi ale straturilor ionosferice Es din zona temperată (II) • О корреляции между распространением за горизонт волн сверхвысоких частот и дневными типами ионосферных слоев Es умеренной зоны (II) • Considerations on the Correlation between the Transhorizontal Propagation of the VHF Waves and the Day Types of the Es Ionospheric Strata in the Temperate Zone (II) . . . . .	13
I. STAN, Profilul concentrației la scurgerea peste o placă plană de lungime finită în mișcare • Профиль концентрации при течении через плоскую движущуюся пластинку конечной длины • Profil de la concentration dans l'écoulement sur une plaque de longueur finie et en mouvement . . . . .	19
D AUSLANDER, C ȘERBAN, I. MACAVEI, Despre viteza de propagare a ultrasunetului în soluțiile apoase ale unor halogenuri (III) Iodurile metalelor alcaline • О скорости распространения ультразвука в водных растворах некоторых галогенидов (III). Йодиды щелочных металлов • Sur la vitesse de propagation des ultrasons dans les solutions aqueuses de quelques halogènes (III) Iodures des métaux alcalins . . . . .	27
AL. NICULA, O COZAR, Linii satelit în spectrele R E S ale atomilor de hidrogen în CaF <sub>2</sub> • Сателлитовые линии в ЭПР спектрах водородных атомов в CaF <sub>2</sub> • Lignes satellite dans les spectres R E S des atomes d'hydrogène dans CaF <sub>2</sub> . . . . .	35
I INȚA, The Standing Spin Wave Resonance in Ni—Cr Thin Films • Резонанс undelor de spin staționare în filme subțiri de Ni—Cr • Резонанс стационарных волн в тонких фильмах Ni—Cr . . . . .	41
I ARDELEAN, T SURDEANU, Rezistența electrică a unor mase ceramice din sistemul Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —SiO <sub>2</sub> —BaO • Электрическое сопротивление некоторых керамических масс системы Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —SiO <sub>2</sub> —BaO • La résistance électrique de masses céramiques du système Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —SiO <sub>2</sub> —BaO . . . . .	45
I BARBUR, E TRIF, Electron Spin Resonance of Mn <sup>2+</sup> Ion in NH <sub>4</sub> NaSO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O Ferroelectric Compound • Studiul de RES a ionului Mn <sup>2+</sup> în compusul ferroelectric NaNH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O • Исследование ЭПР иона Mn <sup>2+</sup> в ферроэлектрическом соединении NaNH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	49

F. PUSKÁS, Utilizarea metodei spectroscopice hertziene de joasă frecvență la studiul structural al sistemului ZnO—Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> policristalin ● Применение низкочастотного спектроскопического метода Герца к структурному изучению поликристаллической системы ZnO—Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ● Utilisation de la méthode spectroscopique hertzienne de basse fréquence pour l'étude structurale du système ZnO—Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> polycristallin . . . . .	53
V. NICULESCU, I POP, M ROSENBERG, Comportarea RMN a compusului CeAl ● ЯМР поведение соединения CeAl ● Le comportement RMN du composé CeAl . . . . .	55
V. CRIȘAN, M CRIȘAN, Spin Waves Spectrum for the b.c.c. Systems in the Heisenberg Model ● Spectrul undelor de spin în sisteme b.c.c. în modelul Heisenberg ● Спектр спиновых волн в системах о.ц.к в модели Гейзенберга . . . . .	65
C COLBEANU, P ȚĂTĂRU-MINAȚI, On the Metallic Electron Correlations ● Asupra corelațiilor electronice în metale ● Об электронных корреляциях в металлах . . . . .	77
E PAPP, Field—Theoretical Collision—Time Evaluations ● Evaluări ale timpului de ciocnire în teoria cuantică a cîmpului ● Оценки времени столкновения в квантовой теории поля . . . . .	85

Note — Заметки — Notizen — Notes

L. TOMUȚA, A Quantum Mechanical Study of the Silicon-Nitrogen Bond ● Un studiu cuantic al legăturii siliciu-azot ● Квантовое исследование связи кремний-азот . . . . .	89
--	----

Recenzii — Рецензии — Bucherbesprechung — Livres parus — Books

R. Becker, F. Sauter, Theorie der Elektrizität (I. MAXIM) . . . . .	93
F. Kohlrusch, Praktische Physik zum Gebrauch für Unterricht, Forschung und Technik (I. MAXIM) . . . . .	93

Cronică — Хроника — Chronik — Chronique — Chronicle

Ședințe de comunicări . . . . .	95
Vizite . . . . .	95

## DAS MAGNETISCHE VERHALTEN DER LEGIERUNG MnGeAl

IULIU POP und GH. ILONCA

1. *Einführung.* Die binären und ternären Legierungen des Mangans, weisen im allgemeinen interessante magnetische Eigenschaften auf. Die in der letzten Zeit durchgeführten Studien der Systeme  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  [1],  $Mn_2Ge_xSb_{1-x}$  [2],  $Mn_3GaC$  [3], zeigten merkwürdige magnetische Phasenumwandlungen mit verschiedenen magnetischen Strukturen, die durch die Neutronenbeugung hervorgehoben wurden.

2. *Zubereitung der Proben.* Wir haben die Legierung MnGeAl studiert, welche laut Abbildung 1, in der die mit einem metallographischen Mikroskop „Neophot-2“ erhaltene Mikrostruktur dargestellt ist, eine einzige homogene Phase aufweist.

Die Legierung wurde aus Metallen mit hohem Reinheitsgrad, Mn 99,94%, Ge 99,99%, und Al 99,999%, in einer Quarzfirole in der ein Vakuum von  $10^{-5}$  Torr herrschte, hergestellt. Das Ergebnis nach dem Schmelzen war eine sehr zerbrechliche makrogranulierte Legierung. Eine kleine Probe dieser Legierung wurde vor der thermischen Behandlung studiert. Hernach wurde die Legierung einer thermischen Behandlung unter Vakuum bei  $1273^\circ K$  unterworfen die 120 Stunden andauerte. Das magnetische Verhalten der behandelten Probe ist völlig verschieden von dem der thermisch nichtbehandelten.

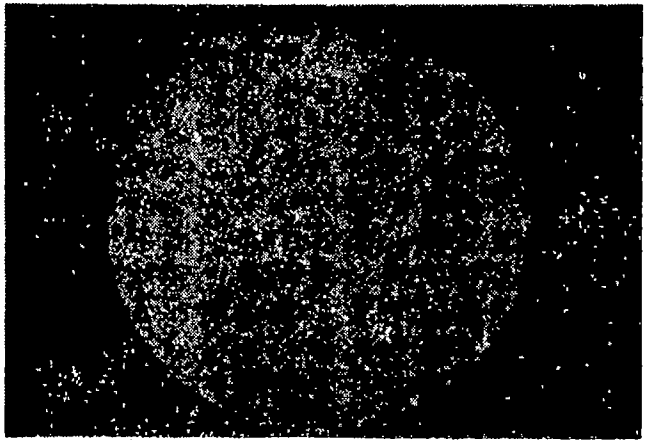


Abb. 1.

3. *Versuchsmethode.* Die magnetischen Messungen wurden mit Hilfe einer Suszeptibilitätswaage mit mechanischem Ausgleich und mit einer [Empfindlichkeit von  $10^{-8}$   $cm^3/g$  [4] in einem Temperaturbereich zwischen  $100-800^\circ K$  durchgeführt. Die Temperatur wurde zwischen  $100-298^\circ K$  mit einem Thermopaar Kupfer — Konstantan und in restlichen Bereich mit einem von Pt — PtRh 10% gemessen.

4. *Versuchsergebnisse und ihre Auswertung.* Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität im Falle der thermisch nichtbehandelten Probe, hebt

ein ferromagnetisches Verhalten hervor, mit einem Curiepunkt  $T = 500^\circ\text{K}$ , so wie aus Abbildung 2 ersichtlich ist. In der Abbildung lässt sich zwischen  $300$  und  $440^\circ\text{K}$  ein Phänomen der Thermohysterese erkennen. Wiederholte Messungen in einem magnetischen Feld von  $900$  Oe zeigen eine gute Reproduktion des Phänomens.

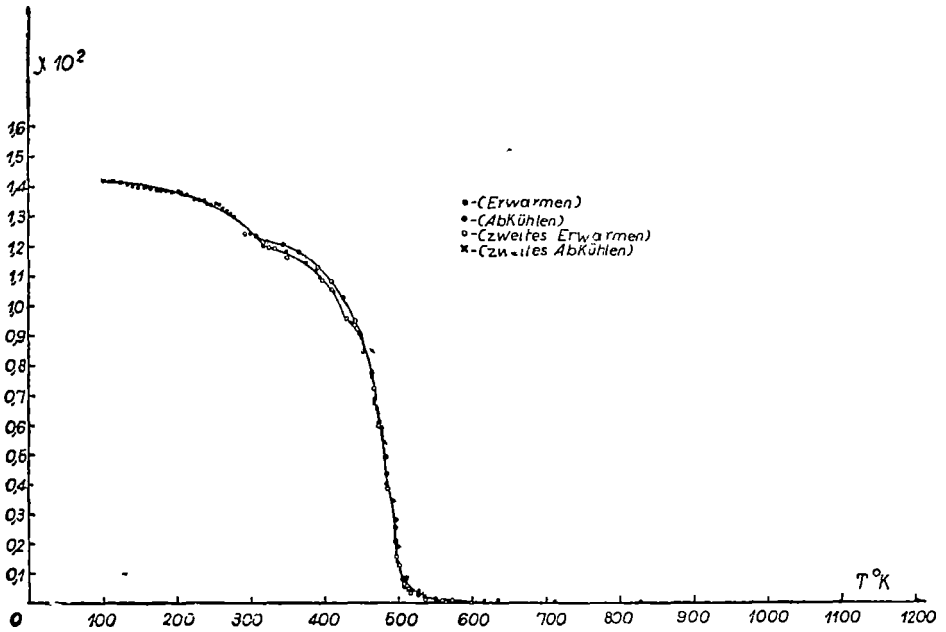


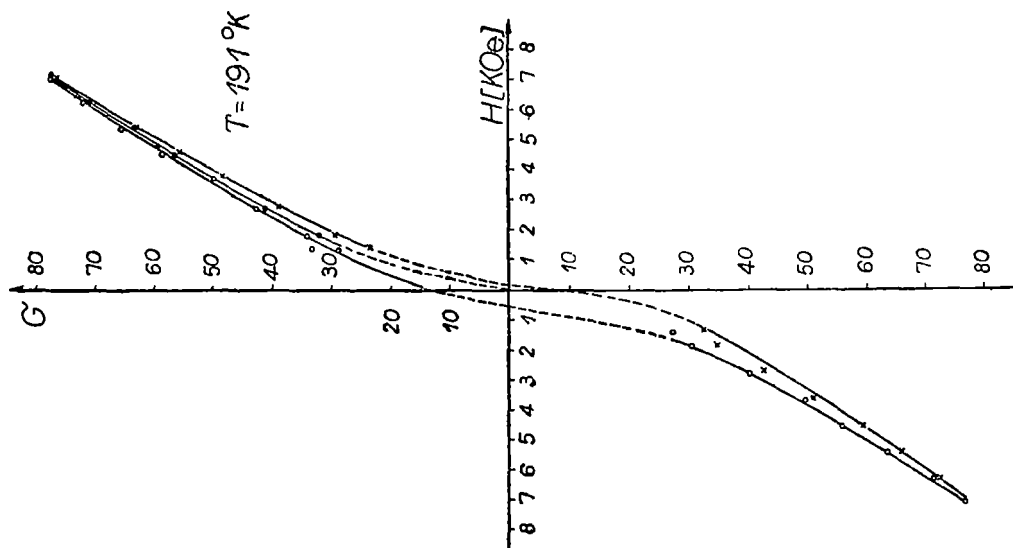
Abb 2

Die thermische Behandlung zwecks Homogenisierung bewirkt radikale Veränderungen in der magnetischen Struktur der Legierung, die nun methamagnetische Eigenschaften aufweist. Die magnetische Suszeptibilität wird um drei Größenordnungen kleiner und im Temperaturbereich zwischen  $100$ – $300^\circ\text{K}$  weist sie, wie aus Abbildung 3 ersichtlich ist, zwei magnetische Umänderungspunkte auf, die zwischen  $100$  und  $140^\circ\text{K}$ , beziehungsweise  $260$ – $300^\circ\text{K}$  liegen. Aus Abbildung 3 sieht man, dass die magnetische Suszeptibilität zwischen  $380$  bis  $9570$  Oe mit dem Anwachsen des Feldes hyperbolisch abfällt, mit einer horizontalen Asymptote bei ungefähr  $10 \cdot 10^{-5} \text{cm}^3/\text{g}$ .

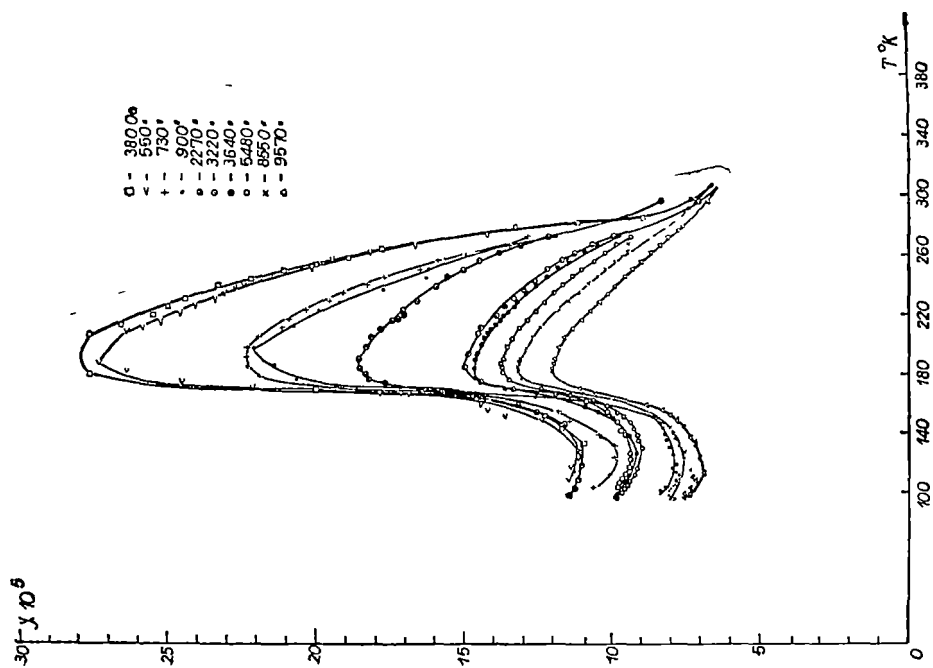
Der methamagnetische Charakter des magnetischen Verhaltens der Legierung  $\text{MnGeAl}$  wird noch durch die bei  $99$  und  $191^\circ\text{K}$  erhaltenen Hysteresezyklen unterstrichen, die in Abbildung 4 und 5 dargestellt sind.

Durch die Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität im paramagnetischen Bereich wird eine Umanderung der Neigung der Kurve  $1/\chi(T)$  bei  $440^\circ\text{K}$  hervorgehoben und folglich auch eine Umanderung des magnetischen Momentes so wie es aus Abbildung 6 ersichtlich ist.

Der aus der Curie-Weiss-Konstante berechnete effektive magnetische Moment hat die Werte,  $1,83 \mu_B$  und  $1,52 \mu_B$  und das bedeutet  $5,5 \mu_B$  und  $4,6 \mu_B$  pro Manganatom



A. b. b. 4.



A. b. b. 3.

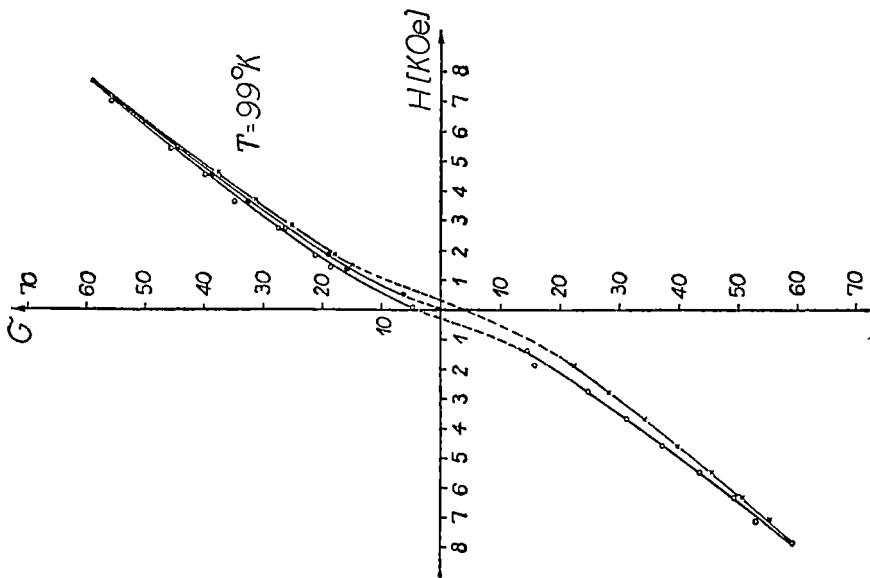


Abb. 5.

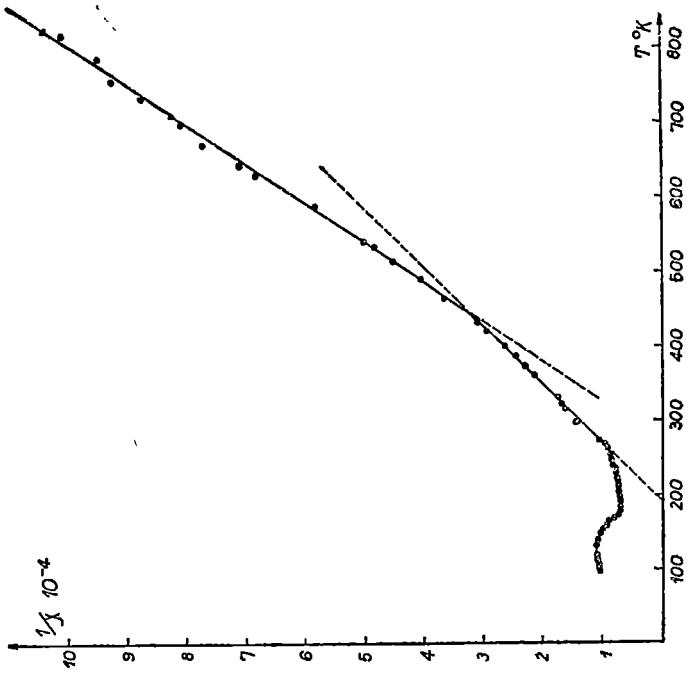


Abb. 6.



eine Tatsache die in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Werten für das Ion  $Mn^{2+}$  ist [5]. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass im Netz der Legierung MnGeAl zwei Arten von Manganionen mit verschiedenen Momenten, wahrscheinlich  $Mn^{2+}$  und  $Mn^{4+}$ , vorhanden sind die das ganze methamagnetische Verhalten bestimmen. Es scheint wahrscheinlicher, dass eine der ordonierten magnetischen Phasen ferrimagnetisch ist, hingegen die andere möglichst Spiralenförmig, so wie mit Hilfe der Neutronenbeugung bei der Legierung  $Mn_2Sb$  erhalten wurde [6,7].

(Eingegangen am 6. Oktober 1970)

#### L I T E R A T U R

- 1 Jarrett H. S., „Phys. Rev. Lett.“, 4, 509, 1960.
- 2 Galkin A. A., Zaladski E. A., Morozov M., „F.T.T.“, 11, 1, 106, 1969.
- 3 Bouchaud Jean Pierre, Fruchart Robert, „Journal of Applied Physics“, 37 971, 1966
- 4 Pop Iuliu, Cecernikov V. I., „P. T. E.“, 5, 180, 1964.
- 5 Selwood P. W., *Magnetochemistry*, Interscience Publishers, Inc., New York, Interscience Publishers LTD., London, 1956, Second Edition.
- 6 Wilkinson M. K., Gingrich N. S., Shull C. G., „J. Phys. Chem. Sol.“, 2, 289, 1957.
- 7 Alperin H. A., „J. Appl. Phys.“, 34, 1201, 1963.

#### COMPORTAREA MAGNETICĂ A ALIAJULUI MnGeAl

( R e z u m a t )

S-a studiat comportarea magnetică a aliajului MnGeAl, obținut prin topire în vid, și apoi tratat termic la 1273°K timp de 120 ore. Microstructura aliajului pune în evidență existența unei singure faze.

Din dependența de temperatură a susceptibilității magnetice rezultă o comportare feromagnetică pentru probe netratate termic, cu punctul Curie  $T_C = 500^\circ K$ . Proba tratată termic prezintă două puncte de transformare magnetică, unul între 100 și 140°K iar altul între 260–300°K, caracteristice unei comportări metamagnetice. În domeniul paramagnetic s-au calculat două momente magnetice efective de  $5,5\mu_B$  și  $4,6\mu_B$ . Momentele magnetice sugerează existența unui amestec de ioni, probabil  $Mn^{2+}$  și  $Mn^{4+}$  care cauzează astfel un ferrimagnetism, și probabil o structură magnetică spirală.

#### МАГНИТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА MnGeAl

( Р е з ю м е )

Изучалось магнитное поведение сплава MnGeAl, полученного путём вакуумной плавки и термической обработки при 1273°K в течение 120 часов. Микроструктура сплава выявляет существование одной фазы.

Зависимость магнитной восприимчивости от температуры показывает ферромагнитное поведение необработанных термически проб, с точкой Кюри  $T_C = 500^\circ K$ . Термически обработанная проба имеет две точки магнитного превращения, одна между 100 и 140°K, а другая между 260 и 300°K, характерные для метамагнитного поведения. В парамагнитной области были вычислены два эффективных магнитных момента  $5,5\mu_B$  и  $4,6\mu_B$ . Магнитные моменты подсказывают существование смеси ионов, вероятно  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{4+}$ , которая порождает таким образом ферримagnetизм и, возможно, спиральную магнитную структуру.



ABATERI DE ORDIN SUPERIOR ALE FACTORULUI  $g$  PENTRU  
ELECTRONI CU CONFIGURAȚIA  $p^1$  ȘI  $p^5$

AL. NICULA și D. SZÁSZ

A b r a g a m și P r y c e [1] au arătat că interacțiunea dintre spinii  $S$  ai atomilor, cu câmpul magnetic și cu câmpul cristalin se poate scrie sub forma

$$\mathcal{H}_s = \beta g_{qq'} H_{q'} S_q + D_{qq'} S_{q'} S_q \quad (1)$$

unde  $g_{qq} = 2 + \lambda a_{qq}$  și  $D_{qq} = 2 \lambda d_{qq}$ , iar în cazul unui cristal cu simetrie rombică se aleg axele  $x, y$  și  $z$ , astfel ca ele să coincidă cu axele de simetrie și deci

$$a_{qq'} = d_{qq'} = 0 \text{ pentru } q \neq q'$$

Tensorii  $g_{qq}$  și  $D_{qq}$  care intră în expresia (1) conțin constanta de cuplaj spin-orbită,  $\lambda$ , pînă la ordinul doi, iar prin intermediul lui  $a_{qq}$  și  $d_{qq}$  conțin elementele de matrice nediagonale a lui  $L_q$  [2].

La calculul expresiei (1), care conține numai componentele operatorului de spin, s-a folosit ca funcție de undă o funcție de undă perturbată pînă la ordinul întâi, ce se asociază nivelelor de energie ale centrului paramagnetic nedegenerate orbital. Drept acțiune perturbatorie — ca hamiltonian — s-a considerat interacțiunea spin-orbită  $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ .

În calculul factorului  $g$  a defectelor paramagnetice obținute în cristale de halogenuri alcaline dopate și iradiate, trebuie folosite aproximații perturbative de ordin mai mare. Folosind ca hamiltonian de perturbare  $\mathcal{H}_p = \beta \vec{H} (\vec{L} + 2\vec{S}) + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$  luăm ca funcție de undă perturbată funcția

$$\psi = |0\rangle + |1\rangle + |2\rangle + |3\rangle$$

unde

$$|0\rangle = |x m\rangle$$

$$|1\rangle = \lambda \sum_{\omega=y,z} \sum_{m''} \frac{\langle \omega m'' | \vec{L} \vec{S} | x m \rangle}{E_x - E_\omega} | \omega m'' \rangle$$

$$|2\rangle = \lambda^2 \sum_{\omega, \omega'} \sum_{m''} \frac{\langle \omega m'' | \vec{L} \vec{S} | \omega' m' \rangle \langle \omega' m' | \vec{L} \vec{S} | x m \rangle}{(E_x - E_\omega) (E_x - E_{\omega'})} | \omega m'' \rangle \quad (2)$$

$$|3\rangle = \lambda^3 \sum_{\omega, \omega', \omega''} \sum_{m'', m', m'''} \frac{\langle \omega m'' | \vec{L} \vec{S} | \omega' m' \rangle \langle \omega' m' | \vec{L} \vec{S} | \omega'' m'' \rangle \langle \omega'' m'' | \vec{L} \vec{S} | x m \rangle}{(E_x - E_\omega) (E_x - E_{\omega'}) (E_x - E_{\omega''})} | \omega m'' \rangle$$

În expresiile (2) termenii diagonali ai momentului cinetic orbital sînt nuli din cauza înghețării acestui moment în cîmpul cristalin dat. Pentru calculul energiei de perturbație trebuie să calculăm elementele de matrice

$$\begin{aligned}
 \int \psi^* \mathcal{H}_p \psi d\mathbf{3} &= [\langle 0| + \langle 1| + \langle 2| + \langle 3|] \mathcal{H}_p [|0\rangle + |1\rangle + |2\rangle + |3\rangle] = \\
 &= \langle m| \lambda\beta \sum_{qq'} a_{qq'} H_q S_{q'} + \lambda^2\beta \sum_{qq'q''} a_{qq'q''} H_q S_{q'} S_{q''} + \\
 &+ \lambda^3\beta \sum_{qq'q''q'''} a_{qq'q''q'''} H_q S_{q'} S_{q''} S_{q'''} + 2\lambda^2 \sum_{qq'} d_{qq'} S_q S_{q'} + \\
 &+ 3\lambda^3 \sum_{qq'q''} d_{qq'q''} S_q S_{q'} S_{q''} + 4\lambda^4 \sum_{qq'q''q'''} d_{qq'q''q'''} S_q S_{q'} S_{q''} S_{q'''} |m'\rangle
 \end{aligned} \quad (3)$$

În expresia (3) intră componentele operatorului de spin pînă la ordinul patru, termeni ce depind de momentul unghiular fiind incluși în coeficienții  $a_q$ , și  $d_q$ . Astfel:

$$\begin{aligned}
 a_{qq'q''q'''} &= \sum_{\omega\omega'\omega''} \frac{\langle x|L_q|\omega\rangle \langle \omega|L_{q'}|\omega'\rangle \langle \omega'|L_{q''}|\omega''\rangle \langle \omega''|L_{q'''}|x\rangle}{(E_x - E_\omega)(E_x - E_{\omega'})(E_x - E_{\omega''})} + \\
 &+ \sum_{\omega\omega'\omega''} \frac{\langle x|L_{q'}|\omega\rangle \langle \omega|L_q|\omega'\rangle \langle \omega'|L_{q''}|\omega''\rangle \langle \omega''|L_{q'''}|x\rangle}{(E_x - E_\omega)(E_x - E_{\omega'})(E_x - E_{\omega''})} + \\
 &+ \sum_{\omega\omega'\omega''} \frac{\langle x|L_q|\omega\rangle \langle \omega|L_{q''}|\omega'\rangle \langle \omega'|L_q|\omega''\rangle \langle \omega''|L_{q'''}|x\rangle}{(E_x - E_\omega)(E_x - E_{\omega'})(E_x - E_{\omega''})} + \\
 &+ \sum_{\omega\omega'\omega''} \frac{\langle x|L_{q'}|\omega\rangle \langle \omega|L_{q''}|\omega'\rangle \langle \omega'|L_{q'''}|\omega''\rangle \langle \omega''|L_q|x\rangle}{(E_x - E_\omega)(E_x - E_{\omega'})(E_x - E_{\omega''})}
 \end{aligned} \quad (4)$$

iar

$$d_{qq'q''q'''} = \sum_{\omega} \frac{\langle x|L_q|\omega\rangle \langle \omega|L_{q'}|\omega'\rangle \langle \omega'|L_{q''}|\omega''\rangle \langle \omega''|L_{q'''}|x\rangle}{(E_x - E_\omega)(E_x - E_{\omega'})(E_x - E_{\omega''})} \quad (5)$$

Toate calculele de pînă aici au fost efectuate pentru un centru paramagnetic format dintr-un electron în configurația  $p$ , situat într-un cîmp cristalin de simetrie rombică. Calculînd în mod concret coeficienții din relațiile (4) și (5), folosind expresiile lui  $L_x$ ,  $L_y$  și  $L_z$  găsim următorii coeficienți diferiți de zero

$a_{qq'}$  și  $d_{qq'}$

$$\begin{aligned}
 a_{22} &= -\frac{2}{\Delta_2} & \Delta_2 &= E_z - E_x & d_{22} &= -\frac{1}{\Delta_2} \\
 a_{33} &= -\frac{2}{\Delta_1} & \Delta_1 &= E_y - E_x & d_{33} &= -\frac{1}{\Delta_1}
 \end{aligned}$$

$a_{qq'q''}$  și  $d_{qq'q''}$

$$\begin{aligned}
 a_{312} &= a_{132} = a_{231} = -\frac{i}{\Delta_1\Delta_2} & d_{312} &= \frac{2}{\Delta_1\Delta_2} \\
 a_{213} &= a_{123} = a_{321} = \frac{i}{\Delta_1\Delta_2} & d_{213} &= -\frac{2}{\Delta_1\Delta_2}
 \end{aligned}$$

$a_{q_1 q_2 q_3}$  și  $d_{q_1 q_2 q_3}$

$$\begin{aligned} a_{1133} = a_{1313} = a_{3113} = a_{3311} &= \frac{1}{\Delta_1^2 \Delta_2} & d_{3113} &= \frac{1}{\Delta_1^2 \Delta_2} \\ a_{1122} = a_{1212} = a_{2112} = a_{2211} &= \frac{1}{\Delta_1 \Delta_2^2} & d_{2112} &= \frac{1}{\Delta_1 \Delta_2^2} \end{aligned}$$

Înlocuind aceste valori ale coeficienților din hamiltonianul ce apare în elementele de matrice din partea dreaptă a ecuației (3), se găsește hamiltonianul de spin pentru interacțiunea Zeeman și fină, pînă la ordinul patru în operatori de spin.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_s = & \beta H_1 \left[ 2S_1 + \frac{\lambda^3}{\Delta_1^2 \Delta_2} (S_1 S_3 S_3 + S_3 S_2 S_3) + \frac{\lambda^3}{\Delta_2^2 \Delta_1} (S_1 S_2 S_2 + S_2 S_1 S_2) \right] + \\ & + \beta H_2 \left[ 2S_2 - \frac{\lambda}{\Delta_2} S_2 + \frac{2\lambda^2}{\Delta_1 \Delta_2} S_1 S_3 + \frac{\lambda^3}{\Delta_1 \Delta_2^2} (S_1 S_1 S_2 + S_2 S_1 S_1) \right] + \\ & + \beta H_3 \left[ 2S_3 - \frac{\lambda}{\Delta_1} S_3 - \frac{i\lambda^2}{\Delta_1 \Delta_2} S_1 S_2 + \frac{\lambda^3}{\Delta_1^2 \Delta_2} (S_1 S_1 S_3 + S_3 S_1 S_1) \right] + \\ & + 2\lambda^2 \left[ \frac{1}{\Delta_1} S_2^2 + \frac{1}{\Delta_2} S_3^2 \right] + \frac{3i\lambda^3}{\Delta_1 \Delta_2} (S_3 S_1 S_2 - S_2 S_1 S_3) + \\ & + 4\lambda^4 \left[ \frac{1}{\Delta_1^2 \Delta_2} S_3 S_1 S_1 S_3 + \frac{1}{\Delta_1 \Delta_2^2} S_2 S_1 S_1 S_2 \right] \end{aligned} \quad (6)$$

Aplicînd regulile de comutare  $[S_1, S_2] = iS_3$  și ținînd cont de transformarea  $S_1 + iS_2 = S_{\pm}$  calculele elementelor de matrice pentru centrul considerat, cu  $S = 1/2$  trecînd de la indici 123 la  $xyz$  respectiv, duc la :

$m' \backslash m$	1/2	-1/2
1/2	$\beta H_1 \left( 1 - \frac{\lambda}{\Delta_1} + \frac{\lambda^2}{4\Delta_1 \Delta_2} + \frac{\lambda^3}{4\Delta_1^2 \Delta_2} \right)$	$\beta \left[ H_x - iH_y \left( 1 - \frac{\lambda}{\Delta_2} + \frac{\lambda^2}{4\Delta_1 \Delta_2} \right) \right]$
-1/2	$\beta \left[ H_x + iH_y \left( 1 - \frac{\lambda}{\Delta_2} + \frac{\lambda^2}{4\Delta_1 \Delta_2} \right) \right]$	$-\beta H_x \left( 1 - \frac{\lambda}{\Delta_1} + \frac{\lambda^2}{4\Delta_1 \Delta_2} + \frac{\lambda^3}{4\Delta_1^2 \Delta_2} \right)$

Prin calculul elementelor de matrice pentru  $S = 1/2$ , termenii independenți de cîmpul magnetic au dispărut. Au rămas numai nivelele de energie datorită interacțiunii Zeeman, calculate cu ajutorul unui hamiltonian cu termeni de ordinul patru în componentele spinului. Contribuția termenilor de ordin superior intervin în componentele factorului  $g$  ce apare în expresia nivelelor de energie. Astfel din matricea (7) se obțin ușor expresiile celor două nivele Zeeman ale centrului considerat,

$$E_{1,2} = \pm \frac{1}{2} \beta \sqrt{H_x^2 g_{xx}^2 + H_y^2 g_{yy}^2 + H_z^2 g_{zz}^2}$$

cu

$$g_{xx} = 2$$

$$g_{yy} = 2 \left( 1 - \frac{\lambda}{\Delta_2} + \frac{\lambda^2}{4\Delta_1 \Delta_2} \right)$$

$$g_{zz} = 2 \left( 1 - \frac{\lambda}{\Delta_1} + \frac{\lambda^2}{4\Delta_1 \Delta_2} + \frac{\lambda^3}{4\Delta_1^2 \Delta_2} \right)$$

În cazul unei simetrii axiale,  $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta$

$$g_{xx} = 2$$

$$g_{yy} = g_{zz} = 2 \left( 1 - \frac{\lambda}{\Delta} + \frac{\lambda^2}{4\Delta} \right)$$

iar într-un câmp cubic starea  $p$  nu este afectată de câmpul cristalin și prin urmare nu apare nici o modificare a factorului  $g$ ,  $g = g_e$ .

Factorii  $g$  astfel calculați explică valorile componentelor principale ale tenso- rului  $g$  al centrului paramagnetic de simetrie rombică, axială și cubică găsit în halogenuri de natriu de către Al. Nicula, S. Fărcaș și Al. Darabont [3]. O trecere în revistă a diferitelor expresii pe care le are factorul  $g$  în studiile RES este dată în [4].

(Intrat în redacție la 7 octombrie 1970)

#### BIBLIOGRAFIE

1. Abragam, A, Pryce, M H L, „Proc Roy. Soc”, 199 A, 135 (1951).
2. Slichter, C. P., *Principles of Magnetic Resonance*, Harper and Row, New York, 1963
3. Nicula, A, Fărcaș, S I, Darabont, Al, „Phys. Status Solidi”, 32, 741 (1969).
4. Nicula, Al, Fărcaș, S I, „St. Cerc Fiz”, 22, nr. 1, 105 (1970)

#### ОТКЛОНЕНИЯ ВЫСШЕГО ПОРЯДКА ФАКТОРА $g$ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ С КОНФИГУРАЦИЕЙ $p^1$ И $p^5$

(Резюме)

Для интерпретации комплексных парамагнитных центров, появляющихся в облученных щелоч- ных галогенов, авторы развивают в настоящей работе отклонения от фактора  $g$ , до приближения 4-го порядка. Результаты, полученные теоретическим путем, объясняют экспериментальные значения основных компонентов тензора  $g$  раньше изученного парамагнитного центра.

#### ÉCARTS D'ORDRE SUPÉRIEUR DU FACTEUR $g$ POUR LES ÉLECTRONS DE CONFIGURATION $p^1$ ET $p^5$

(Résumé)

Afin d'interpréter des centres paramagnétiques complexes qui apparaissent dans des halogène- alcalins irradiés, les auteurs développent dans le présent travail les écarts du facteur  $g$  jusqu'à l'approxi- mation d'ordre 4. Les résultats obtenus par la voie théorique expliquent les valeurs expérimentales des composants principaux du tenseur  $g$  du centre paramagnétique antérieurement étudié.

## CONSIDERAȚII ASUPRA CORELAȚIEI DINTRE PROPAGAREA TRANSORIZONTALĂ A UNDELOR VHF ȘI TIPURILE DE ZI ALE STRATURILOR IONOSFERICE E<sub>s</sub> DIN ZONA TEMPERATĂ (II)

T. I. LÁSZLÓ

**IV. Interpretarea teoretică.** Este indiscutabil că ipoteza privind formarea tipurilor E<sub>s</sub> ca un proces similar cu fenomenele meteorologice [32, 33] este susținută prin caracterul său aleator, totuși nu poate fi negată nici influențarea ei extraterestră.

Ionizarea în timpul zilei nu pune nici o problemă, agentul ionizant fiind radiația electromagnetică solară. Ionizarea nocturnă, și o parte a celei din timpul zilei, se explică cu certitudine prin ionizare meteoritică impulsoidală [62—64, 52]. Deionizarea coexistentă cu difuzia ambipolară [65] este mai problematică, deoarece stratul E<sub>s</sub> nu dispăre simultan cu stratul E la apusul soarelui. Echilibrul celor două procese antagoniste (ionizare și deionizare) pretinde un coeficient de recombinare eficace  $\alpha \approx 10^{-8}$  cm<sup>3</sup>/s, pe când experimental se estimează la  $10^{-7}$ . Explicația rearanjării (îngrămădirii stratificate a particulelor electrizate existente), considerată ca proces principal la formarea diferitelor tipuri, prezintă dificultatea cea mai mare. Salturile tranziente în profilul vertical  $N(h')$ , observate ca straturi, pot fi datorate numai unui transport vertical bine organizat. Procesul după a) teoria forfecării de vânt [66—70, 76] este conceput ca o deplasare verticală a particulelor electrizate care dirijate de câmpul geomagnetic în prezența vânturilor neutre orizontale  $u^{18}$  converg spre zona deasupra și dedesubtul căreia direcția vânturilor este opusă <sup>19</sup>, se acumulează în vecinătatea nodului de forfecare (punctului de inflexiune a profilului  $u(h)$  [73]), deionizarea fiind retardată prin acțiunea de „capcană” a ionilor metalici [75—77] (24 Mg<sup>+</sup>, 40 Ca<sup>+</sup>, 56 Fe<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup> [78, 79, 83]) cu un  $\alpha$  mare [80], b) teoria transportului descendent [12—14] este atribuit bulelor cvasineutre ce coboară în câmpul geomagnetic directiv [15, 81] de la nivele mai înalte, măbind concentrația electronică prin compresia stratului unde sosesc [33], deionizarea fiind contrabalansată prin repletarea plasmii din sus.

Mecanismul forfecării de vânt însă nu este negreșit cauza ionizării E<sub>s</sub> [49]. Măsurătorile cu rachete [82] arată prezența unui strat cu o descreștere rapidă a temperaturii deasupra zonei E<sub>s</sub>, profilul  $T(h)$  avînd un punct de inflexiune de  $T =$

<sup>18</sup> În emisfera nordică vîntul EW este mai eficace în producerea mușcării verticale a plasmii decît vîntul NS [67, 71, 72]

<sup>19</sup> Deasupra lui  $h' > 120$  km formarea stratului E<sub>s</sub> este împiedicată prin preponderența deionizării, iar dedesubtul lui  $h' < 100$  km prin turbulență. Componenta EW a vîntului se limitează ca efect deci numai la un anumit domeniu de înălțime

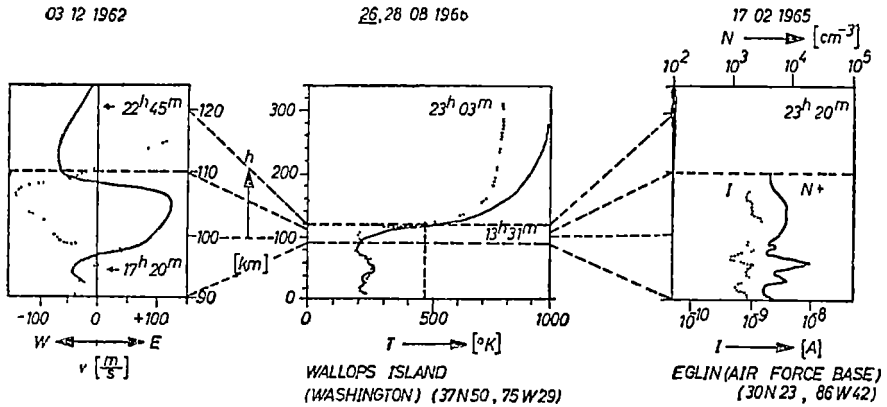


Fig 16 Unele profile caracteristice ale regiunii de formare a ionizării Es distribuția temperaturii [82] (a), forfecării de vânt [74] (b) și ionilor grei [83] (c) la diferite înălțimi  $h$

$= 475^\circ\text{K}$  la  $h = 120$  km (fig. 16), cu o variație diurnă neglijabilă. După graficele noastre  $h'Es(i)$ , plasma Es nu se formează în regiunea E ci izvorăște din transportul descendent. Sursa ionizării Es trebuie să fie stratul F2, numai acesta fiind capabil să furnizeze plasmă și în timpul nopții. Plasma alunecă de-a lungul termosferei și se blochează la nivelul mezopauzei marcat printr-un gradient de temperatură zero, formînd norul Es. Stratul Es după oscilații amortizate difuzează în regiunea E și dispare cu încetul (fig. 17). Traiectoria bulei de plasmă este greu de definit, deoarece după datele tabelare ionosferice  $h'Es$  poate fi urmărită numai pînă la  $h' \approx 150$  km și în cazul nostru stabilirea legăturii dintre stratul Es și E nu poate fi certă pe motivul că ionosonda din Prùhonice măsoară numai pe  $h'Es$  iar cea din Lindau numai pe  $h'E2$ . Totuși în multe cazuri se observă că valorile  $h'E$  sînt foarte apropiate valorilor  $h'Es$  observate cu ocazia scurgerii plasmă din sus. Consistența norului injectat va fi funcție de doza și concentrația bulei de plasmă de traiectoria și durata alunecării, precum și de turbulența mediului ambiant. Ultimele enunț se confirmă prin faptul că tipurile de zi la apusul soarelui (cu calmare termică a atmosferei) trec întotdeauna în tipul de noapte Es-f turbit. Măsurătorile crepusculare de vînt cu metoda dîrei de sodiu n-au pus în evidență existența vreunui mers bine definit. Profilele de vînt indică forfecări extrem de ascuțite la 90–110 km

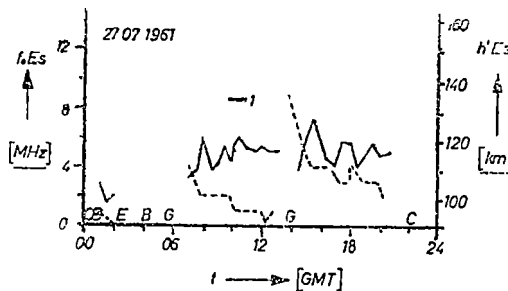


Fig. 17. Procesul de evoluare în timp a stratului Es.



și mai puțin pronunțate peste 120 km<sup>20</sup> [84, 85]. Rolul forfecării de vînt de la nivelul mezopauzei se reduce probabil numai la *stratificarea sau dispersarea aleatoare* a bulei de plasmă<sup>21</sup>. Bănuiala că ionizarea E<sub>s</sub> ar fi consecința intersecției mersului diurn al zonei forfecării de vînt (cu maxim de zi și minim de noapte [74]) și a zonei de ionizare maximă a regiunii E (cu minim de zi și maxim crepuscular [2]) în antifază [53], pare a nu fi destul de concludentă. Numărul mare de pelicule fine, paralele, cu *N* ridicat, formate astfel, explică însă în mod satisfăcător anomalia la reflexia cu incidență oblică.

*Declanșarea scourgerii plasmei* din regiunea *F* (solidară cu reîmprospătarea ionizării E<sub>s</sub>) se datorește probabil nu atît variațiilor în mersul diurn al concentrației electronice *NF2*(*t*) cît unei instabilități complexe, determinată de acei factori care intervin la despicarea periodică a plasmei (activitatea solară și cea geomagnetică care exercită o influență sensibilă chiar asupra densității aerului la *h* = 160 — 175 km) și care influențează și durata coborîrii (1—6 ore [15]).

**V. Concluzii.** 1. *Propagarea transorizantală* a undelor VHF din banda I de televiziune (*f* = 41—68 MHz) în timpul zilei în zonele temperate :

- 1.1. este corelată cu existența ionizării E<sub>s</sub> la nivelul stratului standard E<sub>s</sub>-c,
- 1.2. devine posibilă peste o frecvență critică *f*<sub>0</sub>E<sub>s</sub> limită a stratului în funcție de înălțimea virtuală  $\frac{1}{\sqrt{h'}}$  a lui,
- 1.3. este posibilă și la o frecvență *f* cu 18% mai mare ca frecvența critică măsurată la reflexia verticală *f*<sub>0</sub>E<sub>s</sub>,
- 1.4. la incidență oblică se reflectă la o înălțime aparentă *h'* mai mică ca cea măsurată la incidență verticală *h'E*<sub>s</sub>,
- 1.5. este condiționată de mersul în antifază a frecvenței critice *f*<sub>0</sub>E<sub>s</sub> și a înălțimii aparente *h'E*<sub>s</sub>,
- 1.6. are un mers sezonier ce urmărește mersul ionizării la nivelul tipului E<sub>s</sub>-c,
- 1.7. are un mers diurn care urmărește mersul frecvenței critice *f*<sub>0</sub>E<sub>s</sub>(*t*), este caracterizată printr-o probabilitate de recepție condiționată de o interacțiune complexă dintre starea de ionizare și magnetică, termică și dinamică a atmosferei înalte.
- 1.8. este condiționată de mersul în antifază a frecvenței critice *f*<sub>0</sub>E<sub>s</sub> și a înălțimii aparente *h'E*<sub>s</sub>.

2. *Studiul propagării transorizontale* a undelor VHF pe durata recepționabilității lor :

- 2.1. corelat cu măsurătorile ionosondelor din vecinătatea punctului de reflexie contribuie la explicarea mecanismului ionizării E<sub>s</sub>,
- 2.2. cuplat cu măsurătorile a două ionosonde din vecinătatea punctului de reflexie permite urmărirea driftului E<sub>s</sub>,
- 2.3. dă o imagine mai fidelă și mai detaliată a mersului ionizării E<sub>s</sub> ca măsurătorile ionosondelor, luarea de eșantioane standardizată fiind prea brută în raport cu variațiile rapide ale stării de ionizare.

### 3. Clasificarea tipurilor E<sub>s</sub> :

- 3.1. după formele de apariție în funcție de înălțime nu este întemeiată din punct de vedere fizic, deoarece tipurile apar ca o urmărire a deplasării verticale a stratului E<sub>s</sub>,

<sup>20</sup> Cu tehnica actuală a măsurătorilor mișcarea atmosferei neutre (vîntul dominant) poate fi urmărită numai pînă la *h* ≈ 200 km.

<sup>21</sup> Înălțimea punctului de inflexiune prezintă un mers diurn : urmează dilatarea termică a atmosferei [74].

- 3.2. după dezvoltarea stratului nu este completă, fiindcă se referă la un proces tranzitoriu și omite tipul difuz, iar forma descendentă nu este un tip exclusiv de zi,  
 3.3. după morfologia stratului este satisfăcătoare, fiind semnificativă mai mult consistența stratului E<sub>s</sub> decît mișcarea sau formarea lui.

#### 4. Apariția ionizării E<sub>s</sub>:

- 4.1. nu este cauzată de procesele de la nivelul regiunii E,  
 4.2. se datorește proceselor de la nivelul regiunii F în funcție de starea termosferei,  
 4.3. este condiționată de transportul descendent al plasmei din regiunea F la nivelul regiunii E,  
 4.4. creează condiții de reflexie pentru undele VHF în perioada de stabilizare a mișcării ondulatorie a plasmei descendente ce se blochează în mezopauză,  
 4.5. este urmată de difuzia plasmei la nivelul regiunii E, legată de stricarea condițiilor de reflexie a undelor VHF,  
 4.6. este însoțită de dispersarea aleatoare a plasmei prin forfecarea de vînt de la nivelul regiunii E,  
 4.7. prezintă un mers diurn cu cîte 2 perioade de reîmprospătare bruscă și de dispariție treptată a concentrației electronice

Dacă concluziile sînt juste, mai rămîn în suspensie dezvoltarea cauzei ce produce *desprinderea plasmei* F2, verificarea *trajectoriei* F2 — E2 — E<sub>s</sub> presupuse a plasmei și explicația nedubioasă a *persistenței ionizării* E<sub>s</sub>. Metodele terestre nu prea permit clarificarea legăturii cu stratul E2, detectarea sa fiind imposibilă dacă stratul E<sub>s</sub> este ocultant, iar determinarea cauzei ionizării durabile E<sub>s</sub> necesită un număr mare de măsurători *in situ*.

\*

Autorul mulțumește călduros profesorilor dr. W. Dieminger (directorul Institutului Max Planck pentru aeronomie, Institutul pentru fizica ionosferei din Lindau über Northeim/Hannover) și dr. J. Mrázek (directorul Institutului geofizic al Academiei cehoslovace de științe), pentru punerea la dispoziție a datelor ionosferice, respectiv colaboratorilor dr. Al. Bódi și H. Szócs, pentru observațiile făcute la Cluj, precum și studentei C. Dorda - Sălăjan, pentru ajutorul dat la prelucrarea datelor.

(Intrat în redacție la 28 septembrie 1970)

#### BIBLIOGRAFIE (II)

62. Appleton, E V, Barnett, M A F, Nature, **115** (1925), 333.  
 63. Millman, P M, McIntosh, B A, Cyn J Phys, **42** (1964), 1730  
 64. Wright, J W, J Geophys Res, **72** (1967), 4821  
 65. Storey, L R O, Hersé, M, Service d'Aeronomie du CNRS, Rapp No 1, Meudon (France), 1963  
 66. Dungey, J W, J Atmosph. Terr Phys, **8** (1956), 39, și J Geophys Res, **64** (1959), 2188  
 67. Whitehead, J D, Nature, **188** (1960), 567, J Atmosph Terr Phys **20** (1961), 49 și în 4, p 276  
 68. Axford, W I, J Geophys Res, **68** (1963), 769 și **69** (1964), 5093  
 69. Axford, W I, Cunnold, D. M, Radio Sci, **1** (1966), 191  
 70. MacLeod, M A, AFCRL Rept WSTSE, I, 1964.

71. Hines, C. O., in Odishaw, H., *Research in Geophysics. I*, M.T.I. Press, Cambridge, Massachusetts, 1964, p. 299.
72. MacLeod, M. A., *J. Atmospheric Sci.*, **23** (1966), 96.
73. Matsushita, S., Reddy, C. A., *J. Geophys. Res.*, **72** (1967), 2903.
74. Kantor, A. J., Cole, A. E., *J. Geophys. Res.*, **69** (1964), 5131.
75. Whitehead, J. D., *Radio Sci.*, **1** (1966), 198.
76. Nguyen Minh Tri, in Frihagen, J., *Electron Density Profiles in Ionosphere and Exosphere*. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1966, p. 140, şi *Ann. Géophys.*, **23** (1967), 285.
77. Cuchet, L., in Frihagen, J. (vezi la 76), p. 153.
78. Istomin, V. G., in Priester, W., *Space Research III*. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1963, p. 209.
79. Narcisi, R. S., Bailey, A. D., in King-Hele, D. G., Muller, P., Righini, G., *Space Research. V* North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1965, p. 753.
80. Lehmann, H. R., Wagner, C. U., *J. Atmosph. Terr. Phys.*, **28** (1966), 617.
81. Thomas, J. A., in 4, p. 123.
82. Spencer, N. W., Carignan, G., Taesch, D. R., in Mitra, A. P., Jacchia, L. G., Newman, W. S., *Space Research VIII*. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1968, p. 926.
83. Champion, K. S. W., in Mitra, A. P et al (vezi la 82), p. 782.
84. Manring, E., Bedinger, J., Knafllich, H., Lurch, R., Geophysics Corporation of America, Techn Rept 61-1-N, NASA/GSFC Contract NAS 5-215, 1961, şi *Quart. Progr. Repts.*, Contract NAS w-396, 1962.
85. Nordberg, W., *Astronaut. Aeron.*, **2** (1964), 43.

## О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ РАСПРОСТРАНЕНИЕМ ЗА ГОРИЗОНТ ВОЛН СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТ И ДНЕВНЫМИ ТИПАМИ ИОНОСФЕРНЫХ СЛОЕВ Es УМЕРЕННОЙ ЗОНЫ (II)

(Резюме)

Теоретическая интерпретация ионизации Es не поднимает никакого вопроса, интерпретация деионизации, сосуществующей с двухполюсной диффузией, является более проблематичной, а переустройство трудно интерпретировать. Распределение по высоте температуры (с точкой отклонения на уровне слоя Es) и ветрового среза (чрезвычайно острого на этом уровне) подтверждает учет нисходящего транспорта плазмы из верхних ионосферных слоев до высоты с нулевым температурным градиентом. Плотность образованного таким образом облака Es зависит от дозы и концентрации, от траектории и длительности нисходящего транспорта плазменного пузыря, от турбулентности окружающей среды. Пленки Es образуются вследствие ветрового среза. Вызывание нисходящего транспорта, приписанное сложной неустойчивости (обусловленной солнечной и геомагнитной деятельностью), требует экспериментальной проверки посредством измерений *in situ*.

## CONSIDERATIONS ON THE CORRELATION BETWEEN THE TRANSHORIZONTAL PROPAGATION OF THE VHF WAVES AND THE DAY TYPES OF THE ES IONOSPHERIC STRATA IN THE TEMPERATE ZONE (II)

(Summary)

While the theoretical interpretation of Es ionization does not raise any problem, the deionization coexisting with the ambipolar diffusion is more problematic and the rearrangement is difficult to interpret. The distribution of temperature according to height (with inflexion point at Es stratum level) and of wind shear (extremely sharp at this level) plead for taking into consideration a descending transport of plasma from the upper ionospheric strata up to the height with zero temperature gradient. The consistence of the Es cloud thus formed depends on the dose and concentration, on the trajectory and duration of the descending transport of the blob of plasme and on the turbulence of the ambient medium. The Es films are formed following the wind shear. The release of the descending transport, attributed to a complex instability (determined by the solar and geomagnetic activity) requires an experimental verification by measurements *in situ*.



PROFILUL CONCENTRAȚIEI LA SCURGEREA  
PESTE O PLACĂ PLANĂ DE LUNGIME FINITĂ ÎN MIȘCARE

IOAN STAN

Într-o lucrare anterioară [1] am studiat profilul concentrației la scurgerea unui fluid vâscos peste o placă plană în mișcare oscilatorie. Ne propunem acum să studiem care este profilul concentrației în cazul unei plăci plane, verticale, de lungime finită, animată de o mișcare transversală, într-un fluid vâscos incompresibil în repaus, în ipoteza că între placă și fluid se stabilește o reacție eterogenă cu viteză mare.

Datorită difuziei substanțelor reactante spre placă și a produșilor de reacție în masa fluidului, apare o variație a densității cu concentrația, de formă

$$\rho(c) = \rho(c_\infty) [1 - \beta(c_\infty - c)], \quad (1)$$

unde  $\rho$  este densitatea fluidului,  $c$  concentrația substanțelor reactante sau a produșilor de reacție într-un punct oarecare,  $c_\infty$  concentrația în masă a fluidului departe de placă, iar  $\beta$  o constantă. Această variație a densității atrage după sine apariția unei convecții libere a fluidului în vecinătatea plăcii, convecție ce se suprapune peste mișcarea fluidului ca urmare a deplasării plăcii în fluid (vezi fig. 1).

Ecuatiile scurgerii fluidului sînt date de ecuația continuității

$$\operatorname{div} \vec{v} = 0, \quad (2a)$$

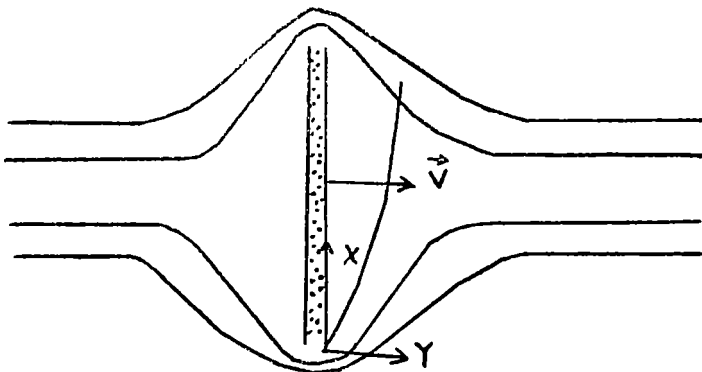


Fig. 1.

ecuația lui Navier-Stokes

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F} - \text{grad } p + \mu \Delta \vec{v} - \rho \frac{d\vec{V}}{dt}, \quad (2b)$$

unde  $\vec{v}$  este viteza fluidului,  $p$  presiunea,  $\mu$  vîscozitatea,  $\vec{V}$  viteza plăcii, iar  $-\rho \frac{d\vec{V}}{dt}$  este datorat forțelor de inerție. Profilul concentrației este dat de ecuația difuziei [2].

$$\frac{\partial c}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) c = D \Delta c, \quad (2c)$$

$D$  fiind coeficientul de difuzie.

Efectul vîscozității se face simțit numai în vecinătatea plăcii datorită frecării dintre fluid și placă. Domeniul în care se ia în considerare vîscozitatea fluidului corespunde stratului limită hidrodinamic a cărui grosime variază în funcție de diferiți parametri. În exteriorul stratului limită fluidul se consideră ideal.

Vom scrie acum ecuațiile difuziei în straturi limită în raport cu un sistem de axe de coordonate  $XY$  atașat de placă, cu originea în extremitatea inferioară și cu abscisa în lungul plăcii. Obținem ecuațiile [2, 3]

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \quad (3a)$$

$$\rho(c) \left( \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial X} + v \frac{\partial u}{\partial Y} \right) = \rho(c)g - \frac{\partial p}{\partial X} + \mu \frac{\partial^2 u}{\partial Y^2}, \quad (3b)$$

$$\frac{\partial p}{\partial Y} = -\rho \frac{\partial V}{\partial t}, \quad (3c)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial X} + v \frac{\partial c}{\partial Y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial Y^2} \quad (3d)$$

Soluția generală a acestor ecuații este greu de obținut. Din această cauză vom da o altă formă acestui sistem de ecuații. Considerînd  $X$  constant vom integra ecuația (3c) de la un punct  $Y_1$  în afara stratului limită, la un punct  $Y$  în interiorul stratului limită.

Vom obține

$$p(X, Y, t) = p(X, Y_1, t) + \int_{Y_1}^Y \rho \frac{dV}{dt} dY, \quad (4)$$

pe care derivînd-o în raport cu  $X$  și înlocuind expresia (1) a densității, obținem componenta longitudinală a gradientului presiunii

$$\frac{\partial p(X, Y, t)}{\partial X} = \frac{\partial p(X, \infty, t)}{\partial X} - \beta \frac{\partial}{\partial X} \int_{Y_1}^{\infty} (c_{\infty} - c) \frac{\partial V}{\partial t} dY, \quad (5)$$

unde am luat  $Y_1 = \infty$ , fapt justificat prin aceea că în masa fluidului parametrii sînt practic constanți în orice punct. Pe de altă parte în masa fluidului unde fluidul este presupus ideal, ecuația scurgerii este

$$\rho(c_{\infty}) \left( \frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial X} + V \frac{\partial U}{\partial Y} \right) = -\rho(c_{\infty})g - \frac{\partial p(X, \infty, t)}{\partial X}, \quad (6)$$

unde  $U, V$  sînt componentele vitezei în masa fluidului. Aceste componente pot fi exprimate într-un sistem de axe traslatat

$$X' = X - \frac{l}{2}, \quad Y' = Y,$$

prin potențialul complex [4]

$$f(Z) = iV_{\infty} \sqrt{Z^2 - \frac{l^2}{4}}, \quad (7)$$

unde  $Z = X' + iY'$  iar  $V_{\infty} = -V$ .

Viteza complexă a scurgerii potențiale este

$$\bar{V} = \frac{df}{dZ} = \frac{iVZ}{\sqrt{Z^2 - \frac{l^2}{4}}}, \quad (8)$$

care la distanțe mari de placă, datorită caracterului scurgerii exterioare depinde numai de  $X'$  astfel că, revenind la notațiile inițiale, obținem

$$\bar{V} = \frac{2X - l}{2\sqrt{X(l - X)}} \quad (9)$$

Limitîndu-ne numai la domeniul  $0 < X < l$  cantitatea de sub radical este pozitivă, astfel că obținem componentele

$$u = \operatorname{Re} \bar{V} = VK(x) \quad (10a)$$

$$v = \operatorname{Im} \bar{V} = 0, \quad (10b)$$

unde

$$K(x) = \frac{2X - l}{2\sqrt{X(l - X)}}.$$

Substituind aceste valori ale componentelor vitezei în (6) ne dă :

$$\frac{\partial p(X, \infty, t)}{\partial X} = -\rho(c_{\infty})g - \rho(c_{\infty}) \left( K \frac{dV}{dt} + KV^2 \frac{dK}{dX} \right), \quad (11)$$

care prin înlocuire în (3b) ne dă final

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial X} + v \frac{\partial u}{\partial Y} = g\beta(c_{\infty} - c) + K \frac{dV}{dt} + KV^2 \frac{dK}{dX} + \beta \frac{\partial}{\partial X} \int_Y^{\infty} (c_{\infty} - c) \frac{dV}{dt} dY + v \frac{\partial^2 u}{\partial Y^2}, \quad (12)$$

Ecuațiile stratului limită devin acum

$$\frac{\partial u}{\partial X} + \frac{\partial v}{\partial Y} = 0, \quad (13a)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial X} + v \frac{\partial u}{\partial Y} = g\beta(c_{\infty} - c) + K \frac{dV}{dt} + KV^2 \frac{dK}{dX} + \beta \frac{\partial}{\partial X} \int_Y^{\infty} (c_{\infty} - c) \frac{dV}{dt} dY + v \frac{\partial^2 u}{\partial Y^2}, \quad (13b)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial X} + v \frac{\partial c}{\partial Y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial Y^2}. \quad (13c)$$

Vom da o altă formă acestor ecuații introducând variabilele adimensionale

$$t' = \frac{v \sqrt[4]{G} t}{l^2}, \quad x = \frac{X}{l}, \quad y = \frac{Y \sqrt[4]{G}}{l}, \quad u = \frac{lu}{v \sqrt[4]{Y}}, \quad v' = \frac{lv}{v \sqrt[4]{l}},$$

precum și concentrația adimensională  $\varphi = \frac{c_\infty - c}{c_\infty}$  unde  $G = \frac{g \beta l^3 c_\infty}{\nu^3}$  este numărul lui Grashoff de difuzie. Considerînd că viteza este de forma

$$V = Af(t),$$

obținem notînd  $t, u$  și  $v$  fără prim, sistemul de ecuații :

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \quad (14a)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \varphi + \varepsilon K \frac{df}{dt} + \varepsilon^2 K f^2 \frac{dK}{dx} + \varepsilon K_0 \int_y^\infty \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{df}{dt} dy + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \quad (14b)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + u \frac{\partial \varphi}{\partial x} + v \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{1}{Sc} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}, \quad (14c)$$

unde  $\varepsilon = \frac{lA}{v \sqrt[4]{G}}$ ,  $K_0 = \frac{\rho C_\infty}{4\sqrt[4]{6}}$  iar  $Sc = \frac{\nu}{D}$  este numărul lui Schmidt. Condițiile la limită sînt date de valoarea vitezei și a concentrației pe placă și în masa fluidului

$$y = 0, \quad u = v = 0, \quad \varphi = 1,$$

$$y = \infty \quad u = v, \quad \varphi = 0.$$

Facem observația că numărul lui Grashoff ce caracterizează convecția liberă trebuie să fie mare, în caz contrar convecția liberă nejuicînd nici un rol.

Sistemul de ecuații (14) obținut se poate integra în anumite cazuri particulare și anume, cînd este dată expresia vitezei p retelui, și  $\varepsilon$  este mic. Aplicăm în acest caz metoda aproximațiilor succesive căutînd soluții de forma

$$u(x, y, t, \varepsilon) = u_0(x, y) + \varepsilon u_2(x, y, t),$$

$$v(x, y, t, \varepsilon) = v_0(x, y) + \varepsilon v_1(x, y, t),$$

$$\varphi(x, y, t, \varepsilon) = \varphi_0(x, y) + \varepsilon \varphi_1(x, y, t).$$

Înlocuind în ecuațiile (14) și identificînd termenii de același ordin ai lui  $\varepsilon$  obținem ecuațiile diferitelor aproximații. Această metodă reduce în fond mișcarea plăcii la perturbații de ordin superior ce se suprapun peste convecția liberă, datorită variației densității cu concentrația, considerată ca aproximație de ordinul zero.

Ecuatiile aproximației de ordin zero sînt

$$\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} = 0, \quad (15a)$$

$$u_0 \frac{\partial u_0}{\partial x} + v_0 \frac{\partial u_0}{\partial y} = \frac{\partial^2 u_0}{\partial y^2} + \varphi_0, \quad (15b)$$

$$u_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial x} + v_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial y} = \frac{1}{Sc} \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial y^2}, \quad (15c)$$



cu condițiile la limită

$$y = 0, \quad u_0 = v_0 = 0, \quad \varphi_0 = 1,$$

$$y = \infty \quad u_0 = 0, \quad \varphi_0 = 0.$$

Aproximațiile de ordinul întâi sînt date de ecuațiile

$$\frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial y} = 0, \tag{16a}$$

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} + u_0 \frac{\partial u_1}{\partial x} + v_1 \frac{\partial u_0}{\partial y} + v_0 \frac{\partial u_1}{\partial y} + v_1 \frac{\partial u_0}{\partial y} = \varphi_1 + K \frac{df}{dt} + \frac{\partial^2 u_1}{\partial y^2} \tag{16b}$$

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + u_0 \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} + u_1 \frac{\partial \varphi_0}{\partial x} + v_0 \frac{\partial \varphi_1}{\partial y} + v_1 \frac{\partial \varphi_0}{\partial y} = \frac{1}{Sc} \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial y^2}, \tag{16c}$$

unde am considerat că  $K_0 \approx \varepsilon$ , conform observației făcute mai sus. Condițiile la limită sînt

$$y = 0, \quad u_1 = v_1 = 0 \quad \varphi_1 = 0$$

$$y = \infty \quad u_1 = K(x)f(t) \quad \varphi_1 = 0$$

Introducînd notațiile  $\eta = \frac{y}{\sqrt[4]{4x}}$ ,  $\varphi_0 = H(\eta)$  și funcția de curent  $\psi_0 = (4x)^{3/4} F(\eta)$  ecuațiile aproximației de ordin zero (15) se reduc la sistemul de ecuații

$$F''' + 3FF'' - 2F'^2 + H = 0 \tag{17a}$$

$$\frac{1}{Sc} H'' + 3FH' = 0 \tag{17b}$$

cu condițiile la limită

$$F(0) = F'(0) = F'(\infty) = 0,$$

$$H(0) = 1, H(\infty) = 0.$$

Acest sistem a fost integrat prin metode numerice [5]. Rezultatele sînt date în fig. 2 pentru diferite valori ale numărului lui Schmidt. Se observă că mărimea concentrației dată prin valoarea sa adimensională crește de la zero pe placă pînă la valoarea concentrației în masa fluidului.

Influența scurgerii fluidului în vecinătatea plăcii asupra profilului concentrației este dată de ecuațiile aproximației de ordinul întâi. Aceste ecuații nu se pot rezolva decît dacă se cunoaște modul în care se mișcă placa. Noi vom considera că

$$f(t) = e^{n t}$$

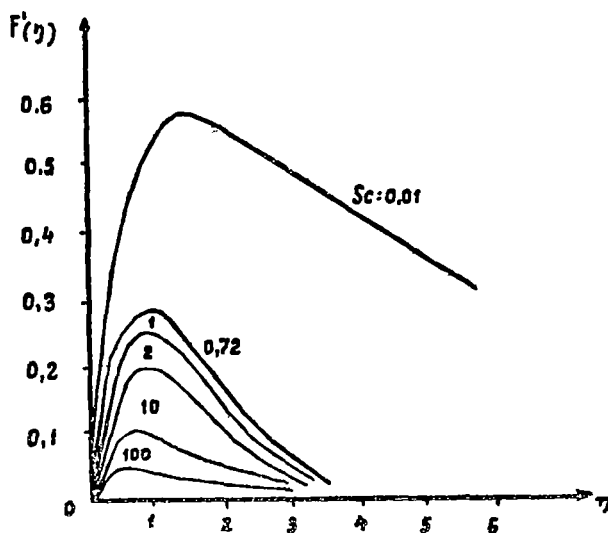


Fig. 2.

unde, dacă  $\pm n$  este real, avem o creștere sau o descreștere exponențială a vitezei, iar dacă  $n = i\omega$  este imaginar, ne găsim în cazul oscilației plăcii.

Pentru integrarea sistemului de ecuații (16) vom căuta soluții de aceeași formă cu  $f(t)$ , adică

$$u_1 = Me^{nt}, v_1 = Ne^{nt}, \varphi_1 = \Phi e^{nt},$$

pe care înlocuindu-le în (16) obținem sistemul

$$\frac{\partial M}{\partial x} + \frac{\partial N}{\partial y} = 0 \quad (18a)$$

$$nM + M \frac{\partial u_0}{\partial x} + u_0 \frac{\partial M}{\partial x} + N \frac{\partial u_0}{\partial y} + v_0 \frac{\partial M}{\partial y} = \Phi + Kn + \frac{\partial^2 M}{\partial y^2}, \quad (18b)$$

$$n\Phi + u_0 \frac{\partial \Phi}{\partial x} + M \frac{\partial \varphi_0}{\partial x} + v_0 \frac{\partial \Phi}{\partial y} + N \frac{\partial \varphi_0}{\partial y} = \frac{1}{Sc} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2}, \quad (18c)$$

cu condițiile la limită

$$y = 0, M = N = \Phi = 0,$$

$$y = \infty, M = K(x), \Phi = 0,$$

Limitându-ne la valori mari ale lui  $n$ , a doua ecuație devine

$$\frac{\partial^2 M}{\partial y^2} - nM = Kn \quad (19)$$

sau introducând variabila  $\eta$  cu  $\gamma = n(4x)^{1/2}$

$$\frac{\partial^2 M}{\partial \eta^2} - \gamma M = -\gamma K(x) \quad (20)$$

cu condițiile la limită date mai sus. Soluția este

$$M = K(x) \left[ 1 - e^{-\sqrt{\gamma}\eta} \right] \quad (21)$$

iar din ecuația (18a) obținem

$$N = K'(x) \left[ \eta - \frac{1}{\sqrt{\gamma}} (1 - e^{-\sqrt{\gamma}\eta}) \right]. \quad (22)$$

În ceea ce privește aproximația de ordinul întâi a concentrației adimensionale, o vom calcula în vecinătatea plăcii. Aici  $N \approx 0$  astfel că ecuația (18c) devine în ipotezele de mai sus

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} - nSc\Phi = ScM \frac{\partial \varphi_0}{\partial x}, \quad (23)$$

sau trecând la noua variabilă  $\eta$  și ținând cont de (21)

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} - \gamma Sc\Phi = \frac{\gamma}{n} H'\eta K(x) (1 - e^{-\sqrt{\gamma}\eta}), \quad (24)$$

cu condițiile la limită

$$\eta = 0, \Phi = 0, \eta = \infty, \Phi = 0,.$$

Soluția acestei ecuații este

$$\Phi = \frac{KH'}{n} \left[ \frac{2}{\sqrt{\gamma(1-Sc)^2}} (e^{-\sqrt{Sc}\gamma\eta} - e^{-\sqrt{\gamma}\eta}) - \frac{\eta}{Sc} - \frac{\eta}{(1-Sc)} e^{-\sqrt{\gamma}\eta} \right]. \quad (25)$$

Se observă că deoarece  $K > 0$  pentru  $x > \frac{1}{2}$ ,  $K = 0$  pentru  $x = \frac{1}{2}$  și  $K < 0$  pentru  $x < \frac{1}{2}$ , expresia lui  $\pi$  crește de la jumătatea plăcii în sus, se anulează la mijlocul plăcii și descrește de la mijloc în jos. Rezultă că în funcție de domeniul considerat pe placă avem

$$\varphi = \varphi_0 + |\Phi| e^{nt} \quad \left( x > \frac{1}{2} \right)$$

$$\varphi = \varphi_0 \quad \left( x = \frac{1}{2} \right)$$

$$\varphi = \varphi_0 - |\Phi| e^{nt} \quad \left( x < \frac{1}{2} \right)$$

perfect explicabil, ținând cont de modul în care se face scurgerea în vecinătatea plăcii. Evident, se poate calcula și aproximația de ordinul doi, dar contribuția ei nu este semnificativă.

Am reușit în acest mod să calculăm profilul concentrației în cazul unei plăci ce se mișcă într-un fluid viscos incompresibil, în repaus, atunci când placa reacționează cu fluidul. În acest scop am stabilit ecuațiile profilului concentrației ținând cont de mișcarea plăcii, soluția fiind dată prin metoda aproximațiilor.

(Intrată în redacție la 25 septembrie 1970)

#### BIBLIOGRAFIE

1. Stan, I., „Studia Univ. Babeș—Bolyai, Physica”, 2, 33, 1970
2. Chung, P M., „The Phys. of Fluids”, 53, 1, 1969
3. Schlichting, M., *Boundary Layer Theory*, Pergamon Pres, New York, 1955
4. Iacob C., *Introducerea matematicii în mecanica fluidelor*, Ed Acad., București, 1952
5. Ostrach, S., NACA Report 1111, 1953.

#### ПРОФИЛЬ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИ ТЕЧЕНИИ ЧЕРЕЗ ПЛОСКУЮ ДВИЖУЩУЮСЯ ПЛАСТИНКУ КОНЕЧНОЙ ДЛИНЫ

(Резюме)

В работе установлены уравнения профиля концентрации в случае плоской вертикальной пластинки конечной длины, движущейся в вязкой несжимаемой жидкости в состоянии покоя, с которой реагирует химически. Решение получается применяя метод последовательных приближений. Вычисляется приближение нулевого и первого порядка и дается уравнение профиля концентрации для различных чисел Шмидта.

PROFIL DE LA CONCENTRATION DANS L'ÉCOULEMENT SUR UNE PLAQUE DE  
LONGUEUR FINIE ET EN MOUVEMENT

(R é s u m é)

L'auteur établit les équations du profil de la concentration dans le cas d'une plaque plane verticale de longueur finie qui se meut dans un fluide visqueux incompressible au repos, avec lequel il réagit chimiquement. La solution s'obtient en appliquant la méthode des approximations successives. On calcule l'approximation d'ordre zéro et un, en donnant l'équation du profil de la concentration pour différents nombres Schmidt.

# DESPRE VITEZA DE PROPAGARE A ULTRASUNETULUI ÎN SOLUȚIILE APOASE ALE UNOR HALOGENURI (III)

## Iodurile metalelor alcaline

D. AUSLÄNDER, CORINA ȘERBAN, IOANA MACAVEI

Încadrându-se în cercetările cu privire la determinarea unor proprietăți moleculare ale soluțiilor apoase ale halogenurilor metalelor alcaline și alcalino-pământoase prin intermediul unor măsurători acustice, prezenta lucrare se oprește asupra următoarelor trei săruri: LiI, NaI, KI.

*Procedeeul experimental.* Viteza de propagare a ultrasunetului s-a măsurat prin metoda difracției luminii monocromatice [1] într-un câmp ultrasonic produs de un generator piezoelectric prevăzut cu stabilizator și frecvențmetru tranzistorizat, de construcție proprie [2].

Caracteristicile instalației sînt următoarele :

$$\nu = 2\text{MHz} \pm 2\text{kHz}$$

$$\lambda = 5460,74 \text{ \AA}$$

$$F = 171,9 \text{ cm.}$$

Valorile distanțelor dintre liniile figurilor de difracție au fost măsurate cu ajutorul comparatorului Zeiss.

Datele obținute au permis calcularea vitezei cu ajutorul formulei :

$$V = \frac{F\lambda\nu}{d}$$

rezultatele fiind afectate de erori pînă la 0,3%.

Cercetările au urmărit variația vitezei de propagare a ultrasunetului cu temperatura și cu concentrația : în acest scop au fost efectuate determinări la 8 temperaturi cuprinse între 15° și 50°C și 6 concentrații variind de la 0,2 M pînă la 8 M, inclusiv pentru apă distilată la temperaturile corespunzătoare.

*Rezultate experimentale.* Modificarea vitezei ultrasunetului cu temperatura prezintă abateri considerabile de la comportarea în aceleași condiții a clorurilor metalelor alcaline.

În soluția de LiI, după cum se vede în fig. 1, viteza urmează aceeași variație ca și în cazul apei, la valori inferioare ale acesteia, pentru concentrații crescînde. Se remarcă micșorarea coeficientului de temperatură al vitezei și deplasarea maximelor spre temperaturi mai mici o dată cu creșterea concentrației.

La concentrația de 4,96 M viteza devine independentă de temperatură, iar la valori mai mari se schimbă semnul coeficientului de temperatură al vitezei, punîn-

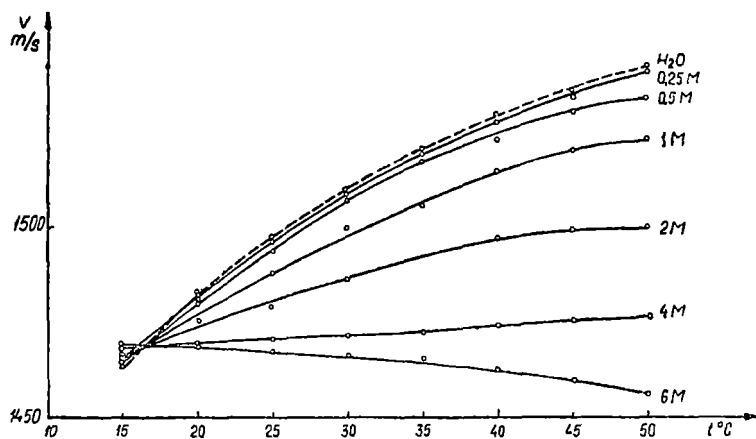


Fig. 1 Variația vitezei de propagare a ultrasunetului în funcție de temperatură, în soluția apoasă de LiI.

du-se în evidență scăderea vitezei cu temperatura. Se constată de asemenea existența unei temperaturi, 16°C, la care convergența curbelor indică independența vitezei de concentrație.

În cazul soluției de NaI curbele :  $v = f(t)$ , reprezentate în fig. 2, se comportă analog celor anterioare pînă la cea corespunzătoare concentrației 2 M inclusiv, cu coeficienții de temperatură pozitivi scăzînd pe măsura creșterii concentrației. Valorile

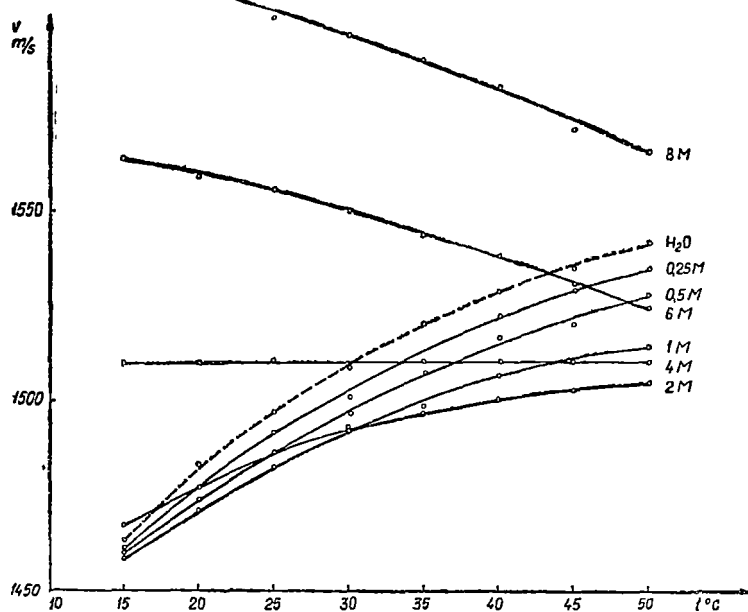


Fig. 2 Variația vitezei de propagare a ultrasunetului în funcție de temperatură, în soluția apoasă de NaI.

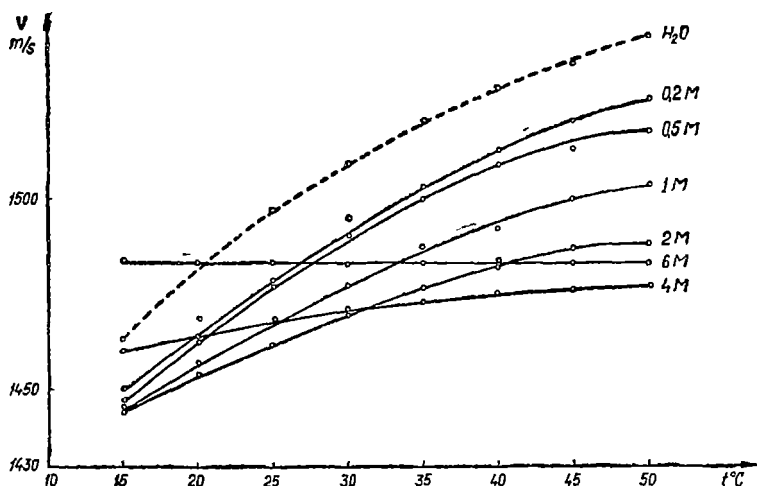


Fig 3 Variația vitezei de propagare a ultrasunetului în funcție de temperatură, în soluția apoasă de KI.

vitezei scad cu creșterea concentrației pentru aceleași temperaturi în acest domeniu, exceptând curba corespunzătoare concentrației 2 M, care intersectând curbele de concentrații inferioare, inclusiv a apei, prezintă pînă la anumite temperaturi o inversare a distribuției vitezelor cu concentrația. Astfel, pentru temperaturi mai mici de 17°C, vitezele în soluția de concentrație 2 M sînt superioare vitezelor în apă, sub  $t = 20^\circ\text{C}$  sînt mai mari decît în soluția 0,25 M, sub  $t = 25^\circ\text{C}$ , superioare celor corespunzătoare concentrației 0,5 M și sub  $t = 30^\circ\text{C}$  se situează deasupra valorilor soluției 1 M.

Concentrația de 4 M se caracterizează prin viteză independentă de temperatură în intervalul studiat, cu valori superioare vitezelor în soluția de concentrație 2M în întregul domeniu de temperaturi, intersectînd restul curbelor la diferite temperaturi.

Valorile vitezelor pentru concentrații mai mari de 4 M pînă la 8 M, superioare celorlalte și situate în ordinea creșterii concentrației, cu excepția domeniului de intersecție a curbei 6 M cu cele corespunzătoare apei și concentrațiilor mici: 0,25 M și 0,5 M, se situează pe parabole cu pante descendente.

În cazul soluției de NaI nu se mai poate pune în evidență o viteză independentă de concentrație, existentă la LiI, decît pentru cîte două concentrații: în afara domeniului cercetat par a se manifesta asemenea tendințe pentru concentrațiile mici sub 1 M, separat de cele cuprinse între 4 M și 8 M. Primele curbe ar putea avea un punct de convergență la o temperatură mai mică, celelalte la una mai mare.

Variația vitezei cu temperatura în soluția de KI, redată în fig. 3, are loc de-a lungul unor parabole situate sub cea corespunzătoare apei, în ordinea creșterii concentrației, pînă la valoarea 4 M, care prezintă intersecții cu restul curbelor la diferite temperaturi.

Coefficientul de temperatură al vitezei scade de asemenea cu creșterea concentrației, stabilindu-se pentru cea de 6 M independența vitezei de temperatură. Probabil că la concentrații superioare se va produce inversarea dependenței vitezei de temperatură, prin schimbarea semnului coeficienților de temperatură ai vitezelor.

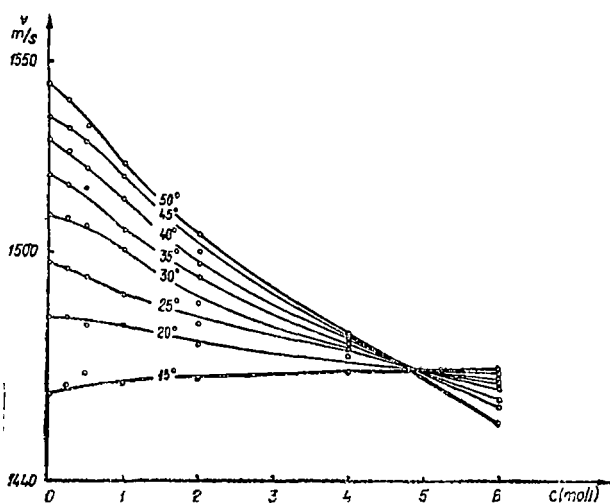


Fig. 4. Variația vitezei de propagare a ultrasunetului în funcție de concentrație, în soluția apoasă de LiI

concentrației pînă la punctul de convergență al curbelor, situat la concentrație de 4,96 M pentru viteza de 1469 m/s, independent de temperatură. La concentrație superioare acestei valori, gradientele devin crescătoare prin inversarea semnului

Intersecțiile dintre curbe de concentrații diferite, mă chează vitezele comune pentru anumite temperaturi, cît și de meniile de inversare ale raportului mărimilor vitezelor.

Dependența vitezei de concentrație este redată în fig. 4, și 6 pentru soluțiile de LiI, NaI și KI la diferite temperaturi.

În cazul soluției de LiI : constată scăderea vitezei cu concentrația de-a lungul unor curbe cu pante ce se micșorează cu scăderea temperaturii, pînă la temperatura de 16°C, sub care fenomenul se inversează, viteza manifestînd tendința creșterii cu concentrația.

Gradientul de temperatură al vitezei scade cu creșterea

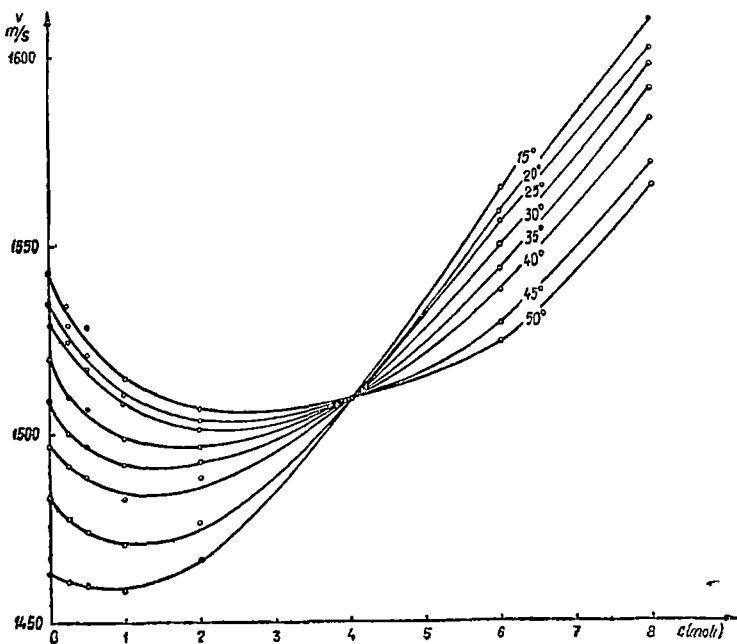


Fig. 5. Variația vitezei de propagare a ultrasunetului în funcție de concentrație, în soluția apoasă de NaI.



Astfel, acest punct împarte domeniul de concentrații în două regiuni distincte, caracterizate prin inversarea așezării curbelor de viteză în funcție de temperatură.

În soluțiile de NaI și KI, modificările vitezei în funcție de concentrație prezintă analogii, diferind însă de comportarea anterior prezentată a soluției de LiI.

Astfel, se remarcă scăderile vitezelor cu creșterea concentrației, trecerea valorilor printr-un minim, urmată de variații inverse corespunzătoare părților ascendente ale curbelor. Creșterea temperaturii are drept urmare deplasarea minimelor spre concentrații mai mari.

Gradientul de temperatură al vitezei scade cu creșterea concentrației pînă la punctul de convergență al curbelor, după care începe să crească. Concentrația corespunzătoare independenței vitezei de temperatură delimitează două regiuni de ordonare inversă a curbelor aparținînd diferitelor temperaturi. La concentrații inferioare acesteia vitezele cresc în sensul mării temperaturii, la cele superioare scad cu creșterea temperaturii.

Pentru soluția de NaI viteza invariabilă cu temperatura se stabilește la concentrația de 4 M pentru o valoare de 1509,81 m/s, iar KI la concentrația de 6 M pentru 1483,43 m/s.

Comportarea dependenței vitezei de concentrație la temperatură constantă de 30° pentru cele trei soluții de electroliți cu anion comun, este prezentată în fig. 7, comportarea fiind analogă la restul de temperaturi.

Se remarcă pînă la concentrația de 1,6 M o așezare a valorilor vitezelor în ordine inversă a creșterii greutateților moleculare, deasupra căreia, datorită abaterilor deja semnalate ale soluției de LiI apar modificări ale acestui aranjament, fiind păstrate numai pentru NaI și KI. Creșterea concentrației se manifestă în cazul ultimelor două săruri prin accentuarea diferențelor provenite probabil din caracteristicile celor doi cationi.

*Interpretarea rezultatelor.* Viteza de propagare a ultrasunetelor depinde de compresibilitatea și densitatea mediului de transmitere. Aceste două mărimi reflectă proprietățile structurale în interacțiunile electrice din soluțiile respective, care suferă modificări în funcție de concentrație și temperatură [3, 4].

Variațiile de viteză constante în aceste cercetări, provin din însumarea unui număr apreciabil de efecte, care de la caz la caz pot fi de semn contrar sau de același sens, ducînd la diferite stări de echilibru, fiind deosebit de interesante cazurile pentru care viteza devine independentă de concentrație [5]. Diferențierea rezultatelor pentru soluții apoase cu același anion [6], în funcție de cationi, respectiv pentru săruri cu același cation cu anioni deosebiți, implică aportul proprietăților ionilor în explicarea desfășurării fenomenelor urmărite, concluziile pretinzînd extinderea cer-

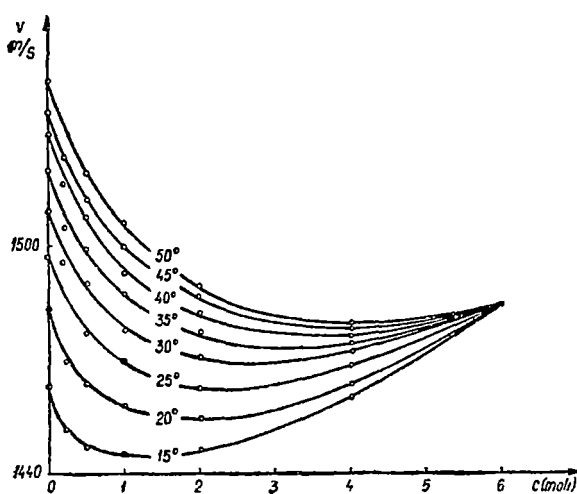


Fig 6 Variația vitezei de propagare a ultrasunetului în funcție de concentrație, în soluția apoasă de KI

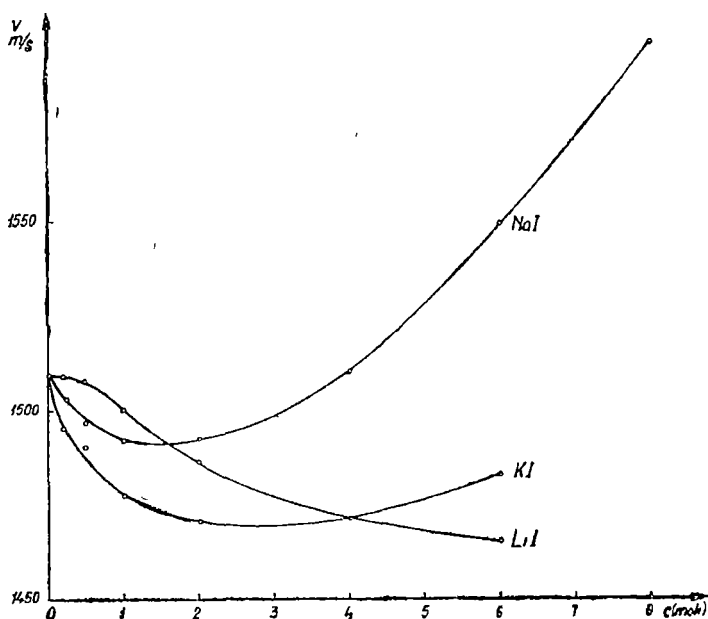


Fig 7 Dependența comparativă a vitezei de propagare a ultrasunetului de concentrație la  $t = 30^{\circ}\text{C}$

cețării asupra unui număr mare de soluții de tipul celor prezentate în această lucrare.

*Concluzii.* 1. Viteza de propagare a ultrasunetului în soluțiile apoase ale ioniilor de Li, Na și K suferă modificări în funcție de temperatură și concentrație.

2. Variațiile vitezei depind de natura cationilor din soluție în condițiile menținerii aceluiași anion

3. La concentrații anumite, caracteristice fiecărui electrolit, viteza ultrasunetului este independentă de temperatură.

(Intrat în redacție la 28 septembrie 1970)

#### BIBLIOGRAFIE

- 1 Crawford, A. E., *Technique des ultrasons*, Paris, Dunod, 1959.
- 2 Țintea, H., Onițiu Lia, Auslander, D., *Sur la vitesse de propagation des ultrasons dans des solutions des halogenures alcalins et alcalino-terreux (I)*, „Studia Univ Babeș-Bolyai, Ser Math. Phys.” fasc. 1, 1969
- 3 Schaafs, W., *Molekularakustik*, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1963
- 4 Marks, G. W., *Dependence of Acoustic Velocity on Temperature in Some Liquids and Solutions*, „J Ac Soc Am”, 27, nr 4, 1955, july.
- 5 Marks, G. W., *Dependence of Acoustic Velocity in Some Aqueous Hydroxid Solutions on Temperature and Concentration*, „J Ac Soc Am”, nr 1-3 1960 32.
- 6 Warren, P. Mason, *Physical Acoustics*, London Academic Press, 1965

## О СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ ГАЛОГЕНОВ (III)

*Йодиды щелочных металлов*

(Резюме)

С помощью оптического дифракционного метода определяется скорость распространения ультразвука в водных растворах йодидов лития, натрия и калия при различных значениях концентрации и температуры

Авторы прослеживают изменение скорости ультразвука с концентрацией и температурой, устанавливая наличие отличной концентрации для каждого электролита, при которой скорость становится независимой от температуры. При идентичных значениях концентрации и температуры получаются различия скоростей распространения в зависимости от катионов солей из раствора

## SUR LA VITESSE DE PROPAGATION DES ULTRASONS DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES DE QUELQUES HALOGENES (III)

*Iodures des métaux alcalins*

(Résumé)

A l'aide d'une méthode optique de diffraction, on détermine la vitesse de propagation des ultrasons dans les solutions aqueuses des iodures de lithium, sodium et potassium, à des valeurs différentes de la concentration et de la température

Poursuivant la variation de la vitesse des ultrasons en fonction de la concentration et, respectivement, de la température, l'on constate pour chaque électrolyte l'existence d'une concentration distincte à laquelle la vitesse devient indépendante de la température. Pour les valeurs identiques de la concentration et de la température l'on obtient des différences des vitesses de propagation en fonction des cations des sels de la solution



# LINII SATELIT ÎN SPECTRELE R. E. S. ALE ATOMILOR DE HIDROGEN ÎN $\text{CaF}_2$

AL. NICULA și O. COZAR

**Introducere.** Prin măsurători de spectre infraroșii, Elliott și colaboratorii [1] au arătat că hidrogenul și deuteriul dizolvă în structura  $\text{CaF}_2$  sub formă de ioni  $\text{H}^-$  și  $\text{D}^-$ , substituind ionii de fluor  $\text{F}^-$ .

Iradiind cristalele  $\text{CaF}_2 : \text{H}$  cu raze X, la temperatura de  $77^\circ\text{K}$ , se formează centrii paramagnetici  $\text{H}_s^\circ$ , care constau în atomi de hidrogen substituționali [2].

Bessent, Hayes, Hodby și Smith [2,3], folosind metodele R.E.S. și E.N.D.O.R., au arătat că încălzind cristalele de  $\text{CaF}_2$  ce conțin centri  $\text{H}_s^\circ$  la temperatura de  $135^\circ\text{K}$ , aceștia trec în poziții interstițiale formînd centrii  $\text{H}_i^\circ$  (atomi de hidrogen interstițiali), găsiți anterior de Hall și Schumacher [4] prin iradiere cu raze X a cristalelor  $\text{CaF}_2 : \text{H}$ , la temperatura camerei. Prepararea acestor centri se face astfel: cristale foarte pure de  $\text{CaF}_2$  sînt degazate sub punctul de topire, apoi încălzite în atmosferă de hidrogen la presiune de cîțiva centimetri Col. Hg pînă la temperatura de  $900^\circ\text{C}$  și menținute astfel cîteva ore. După răcire cristalele sînt iradiate timp de 4 ore, devenind foarte negre datorită centrilor  $\text{H}_i^\circ$  formați.

În această lucrare noi am studiat dependența unghiulară a spectrelor R.E.S. ale centrilor  $\text{H}_i^\circ$ , cînd cîmpul magnetic  $\vec{H}$  este rotit în planul (100), analizînd în special cazurile cînd  $\vec{H} || [100]$  și  $\vec{H} || [110]$ . Pentru aceasta am folosit cristale naturale și artificiale de  $\text{CaF}_2$  conținînd centri  $\text{H}_i^\circ$  în concentrație  $> 10^{18}/\text{cm}^3$ . Măsurătorile R.E.S. s-au făcut la temperatura camerei cu o instalație J. E. S.—3B în banda X.

**Hamiltonianul de spin. Tranziții energetice.** Datorită faptului că atomul de hidrogen  $\text{H}_i^\circ$  ocupă poziția centrală a unui cub simplu format de ionii de fluor (fig. 1), electronul paramagnetic interacționează cu protonul său și cu cele opt nuclee de fluor aflate în primul strat de coordinație.

Cînd  $\vec{H} || [100]$  spectrul R.E.S. al centrilor  $\text{H}_i^\circ$  constă din două grupuri principale de linii, distanța în cîmp magnetic între centrele lor reprezentînd interacția hiperfină cu protonul, iar fiecare grup conține cîte două linii de structură superhiperfină (fig. 2) provenite din interacția cu cele opt nuclee de fluor [4,5].

Spectrele obținute pot fi analizate cu următorul hamiltonian de spin :

$$\mathcal{H} = g\beta S_z H + B\vec{I}^p \vec{S} + \sum_{\alpha=1}^8 \vec{S} g^\alpha \vec{I}^\alpha \quad (1)$$

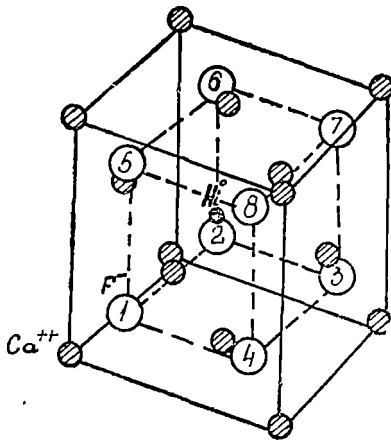


Fig 1 Structura  $\text{CaF}_2$  conținând centrul paramagnetic  $\text{H}_i^?$

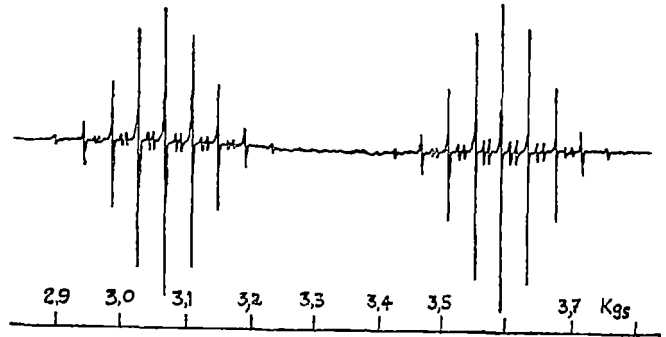


Fig 2 Spectrul R E S al centrilor  $\text{H}_i^?$ , cind  $\vec{H} \parallel [100]$ , obținut de Hall și Schumacher [4]

unde:  $S = 1/2$  și  $I^p = 1/2$  sînt spinii electronului și protonului,  $I^\alpha = 1/2$  este spinul celui de al  $\alpha$ -lea nucleu de fluor,  $B$  este constanta interacției hiperfine protonice,  $\mathcal{S}^\alpha$  — tensorul interacției superhiperfine cu cel de al  $\alpha$ -lea nucleu de fluor. Fiecare tensor de interacție superhiperfină  $\mathcal{S}^\alpha$  are o simetrie axială în jurul axei de la proton la ionul al  $\alpha$ -lea de fluor. Dacă această axă este în direcția  $z'$ , axele  $x'$ ,  $y'$  se pot alege arbitrar. Pentru orice alegere a axelor  $x'$  și  $y'$ ,  $\mathcal{S}^\alpha$  poate fi luat de forma [4]:

$$\mathcal{S}^\alpha(\vec{r}') = \begin{bmatrix} T_\perp & 0 & 0 \\ 0 & T_\perp & 0 \\ 0 & 0 & T_\parallel \end{bmatrix} \quad (2)$$

unde  $(\vec{r}')$  indică faptul că  $\mathcal{S}^\alpha$  este exprimat în sistemul axelor sale principale. Acest tensor se poate exprima în sistemul coordonatelor de laborator, în care axa  $z$  este paralelă la  $\vec{H}$ , iar  $\vec{r}(x,y,z)$  este un vector în acest sistem. Dacă se alege  $x'$  și  $y'$  astfel ca  $x'$ ,  $z'$ ,  $x$  și  $z$  să fie dispuse în același plan, atunci între vectorul  $\vec{r}'$  în sistemul propriu și  $\vec{r}$  în sistemul laborator există o legătură dată printr-o rotație în jurul axei  $y = y'$  de către operatorul de rotație  $R(\theta)$ :  $\vec{r} = R(\theta)\vec{r}'$ , unde  $\theta$  este unghiul dintre  $\vec{r}$  și  $\vec{r}'$ . În coordonatele de laborator,  $\mathcal{S}^\alpha$  va fi [4]:

$$\mathcal{S}^\alpha(\vec{r}) = R(\theta^\alpha) \mathcal{S}^\alpha(\vec{r}') R(\theta^\alpha)^{-1} \quad (3)$$

unde:

$$R(\theta^\alpha) = \begin{bmatrix} \cos \theta^\alpha & 0 & \sin \theta^\alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta^\alpha & 0 & \cos \theta^\alpha \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Astfel:

$$\mathcal{S}^\alpha(\vec{r}) = \begin{bmatrix} T_\perp + (T_\parallel - T_\perp) \sin^2 \theta^\alpha & 0 & (T_\parallel - T_\perp) \sin \theta^\alpha \cos \theta^\alpha \\ 0 & T & 0 \\ (T_\parallel - T_\perp) \sin \theta^\alpha \cos \theta^\alpha & 0 & T_\perp + (T_\parallel - T_\perp) \cos^2 \theta^\alpha \end{bmatrix} \quad (5)$$

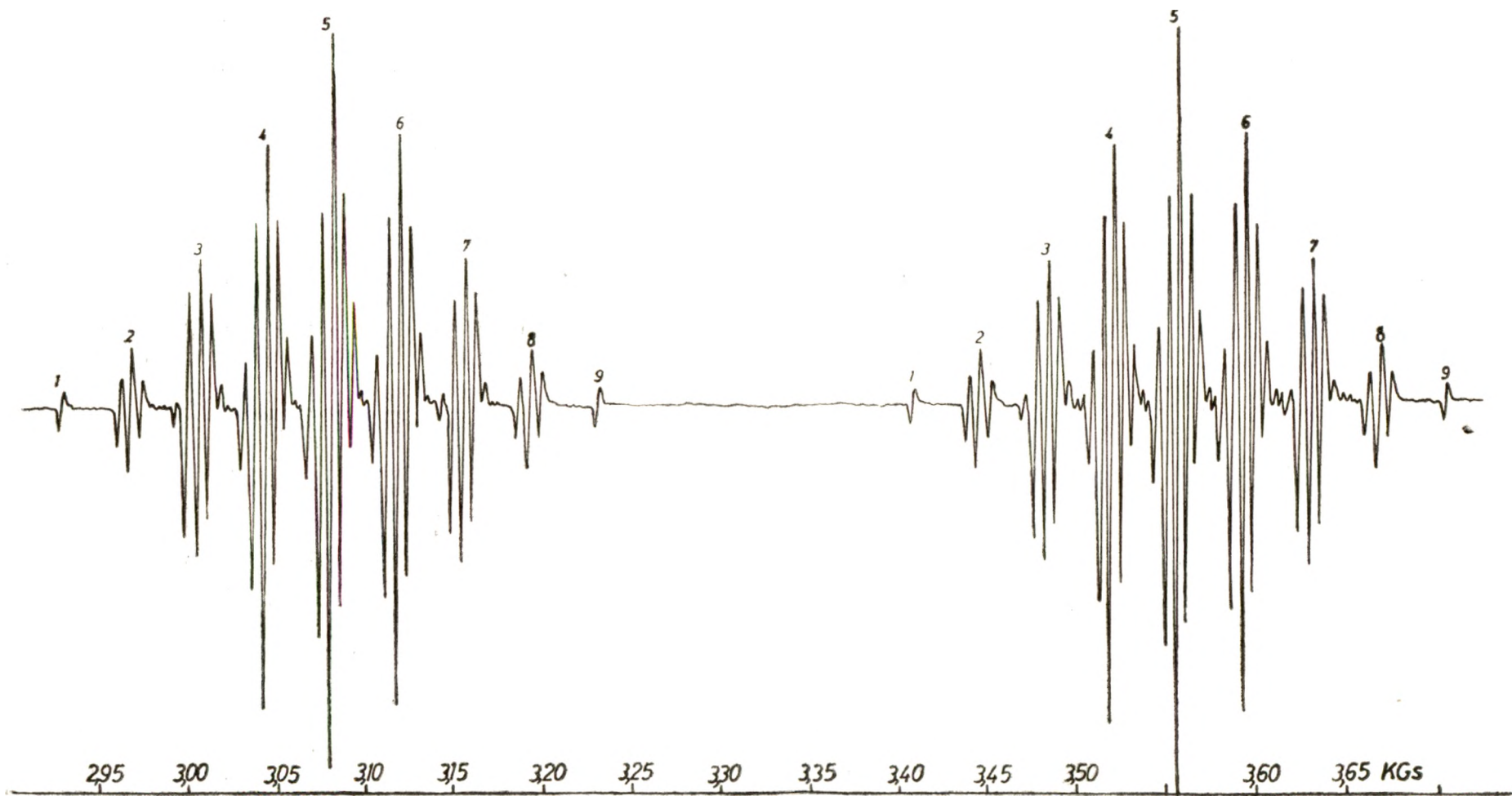


Fig. 3. Spectrul R.E.S. al centrilor  $H_2$ , cînd  $\vec{H} \parallel [100]$ , la temperatura camerei.

1) + 11 - 0 c  
p. 38-39

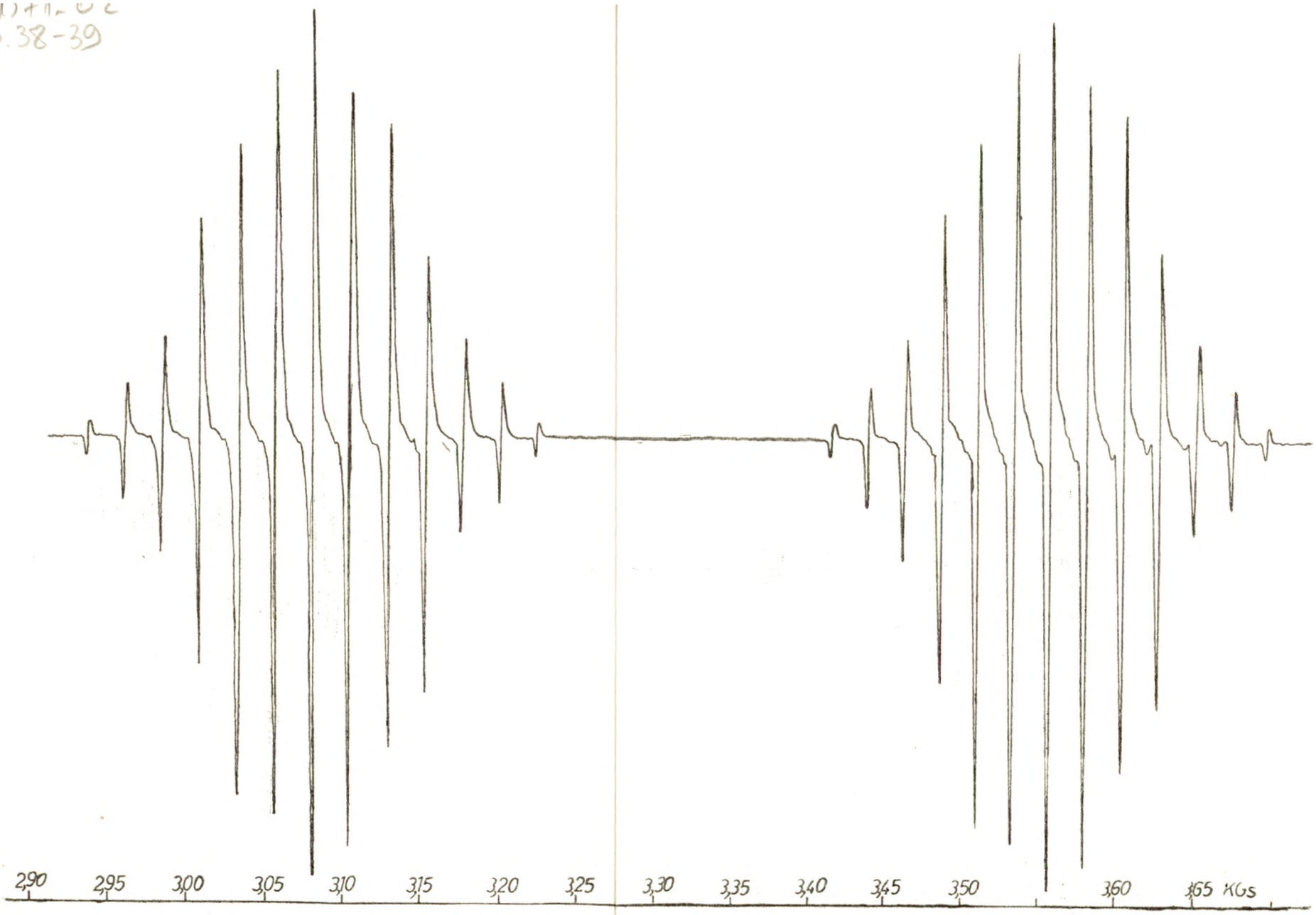


Fig. 4. Spectrul R.E.S. al centrilor  $H_2^+$ , cind  $H \parallel [110]$ , la temperatura camerei.



Hall și Schumacher [4] arată că interacția superhiperfină cu al  $\alpha$ -lea nucleu de fluor se poate scrie în termeni de câmp local  $\vec{H}_L$ , produs de electron la nucleele de fluor, prin relația :

$$[\vec{S} \mathcal{G}^\alpha] \vec{I}^\alpha = -g_F \beta_N \vec{H}_L \cdot \vec{I}^\alpha \quad (6)$$

unde :  $g_F$  este factorul  $g$  pentru nucleele de fluor, iar  $\beta_N$  este magnetonul nuclear. Câmpul local apărut la nucleul al  $\alpha$ -lea de fluor constă din câmpul paralel  $H_{||}$  și cel perpendicular  $H_{\perp}$  față de  $\vec{H}$ , unde :

$$\begin{aligned} H_{||} &= (g_F \beta_N)^{-1} [T_{\perp} + (T_{||} - T_{\perp}) \cos^2 \theta^\alpha] \\ H_{\perp} &= (g_F \beta_N)^{-1} [(T_{||} - T_{\perp}) \sin \theta^\alpha \cos \theta^\alpha] \end{aligned} \quad (7)$$

Fiindcă  $H_L \sim 12$  KGs este cu mult mai mare decât  $H \sim 3$  KGs, cuantificarea spinului nuclear de fluor se face de-a lungul câmpului local  $\vec{H}_L$ , iar energia de interacție superhiperfină cu al  $\alpha$ -lea spin nuclear de fluor este aproximativ [4] :

$$E^\alpha(M_S, M_F^\alpha) = M_F^\alpha \{ M_S [T_{\perp}^2 + (T_{||}^2 - T_{\perp}^2) \cos^2 \theta^\alpha]^{1/2} \}. \quad (8)$$

Contribuțiile la diferențele de energie între stările finale și inițiale ale sistemului, datorate interacției superhiperfine a electronului cu al  $\alpha$ -lea nucleu de fluor și observate prin R.E.S. sînt :

$$\Delta E (M_F^\alpha) = M_F^\alpha [T_{\perp}^2 + (T_{||}^2 - T_{\perp}^2) \cos^2 \theta^\alpha]^{1/2}. \quad (9)$$

Intervalul în câmp magnetic corespunzător diferențelor de energie între stările  $M_F^\alpha = +1/2$  și  $M_F^\alpha = -1/2$  este :

$$\Delta^\alpha(H) = (g\beta)^{-1} [T_{\perp}^2 + (T_{||}^2 - T_{\perp}^2) \cos^2 \theta^\alpha]^{1/2}. \quad (10)$$

Tranzițiile mai intense din spectrele R.E.S. ale centrilor  $H_i^\circ$  [4,5] separate prin intervalul de câmp magnetic dat de relația (10), corespund unor tranziții „permise” date de regulile de selecție :  $\Delta M_S = \pm 1$ ,  $\Delta M_P = 0$ ,  $\Delta M_F = 0$ . Între aceste linii permise se observă (fig. 2) dublete de linii, datorite unor tranziții „interzise” corespunzând regulilor de selecție :  $\Delta M_S = \pm 1$ ,  $\Delta M_P = 0$ ,  $\Delta M_F = \pm 1$ . (Se consideră proiecția momentelor magnetice față de  $\vec{H}$  [4].)

**Rezultate experimentale. Discuții.** Pentru cazul cînd  $\vec{H} || [100]$  am obținut un spectru R.E.S (fig.3) constînd din două grupuri principale de linii datorate interacției hiperfine a electronului centrului  $H_i^\circ$  cu protonul său, iar fiecare grup conține mai multe linii de structură superhiperfină provenite din interacția cu nucleele de fluor aflate în primul și al doilea strat de coordinație. Cele nouă linii de structură superhiperfină mai intense (1,2,...,9) din fiecare grup (fig. 3) se datoresc interacției electronului cu cele opt nuclee de fluor (fig 1) aflate în primul strat de coordinație și corespund tranzițiilor permise de regulile de selecție :  $\Delta M_S = \pm 1$ ,  $\Delta M_P = 0$ ,  $\Delta M_F = 0$  [4,5]. Se observă însă că între aceste linii permise în spectrul din fig. 3 nu există numai cîte un dublet de linii „interzise” ce satisfac regulile de selecție :  $\Delta M_S = \pm 1$ ,  $\Delta M_P = 0$ ,  $\Delta M_F = \pm 1$  [3,4,5], ci apar linii satelit datorate interacției electronului centrului  $H_i^\circ$  cu cele 24 nuclee de fluor din al doilea strat de coordinație Hall și Schumacher [4] menționează că este posibil să se obțină astfel de linii, dar în spectrele lor nu sînt rezolvate. Liniile satelit sînt dispuse simetric

de o parte și cealaltă a liniilor permise. Astfel de linii au fost observate de *T r a m - m e l l* [6] în spectrele R.E.S. ale atomilor de hidrogen produși prin iradierea unor acizi la temperaturi joase, și de *B a k e r* [7] în spectrele ionului  $Ce^{+3}$  în  $CaF_2$ . Aceste linii satelit provin de la răsturnări simultane ale spinului electronic și spinilor nucleari de fluor din stratul al doilea de coordinație, datorită unui slab cuplaj dipolar și sînt separate între ele printr-o energie de interacție Zeeman  $g_F \beta_N H$  (tabel I). Raportul

Tabel I

Desplăcările în câmp magnetic între liniile de structură superhiperfină permise și între cele satelit

Direcția cîmpului magnetic $\vec{H}$	B (gauss)	( $\Delta H$ ) între liniile permise (gauss)	( $\Delta H$ ) între liniile satelit (obs) (gauss)	( $\Delta H$ ) între liniile satelit (calc) (gauss)
$\vec{H}    [100]$	480	38	6,1	5,8
$\vec{H}    [110]$	480	23,5	—	5,8

intensităților liniilor permise este 1:3:8:15:21:15:8:3:1, iar liniile satelit (din juru liniei permise 5) au intensitățile 1:8:23:42:23:8:1. (sînt incluse și cele „interzise”)

Cînd  $\vec{H} || [110]$  spectrul R.E.S. (fig. 4) al centrilor  $H_1^0$  constă la fel din două grupuri de linii, fiecare grup avînd cîte 13 linii de structură superhiperfină datorită interacției cu nucleele de fluor. Structura satelit în acest caz nu este rezolvată, ea contribuind la o lărgire suplimentară a liniilor obținute, care au intensitățile 1:4:7:13:19:23:26:23:19:13:7:4:1 (în aproximație de 30%). Din spectrele obținute și folosind relația (10) am estimat parametrii ce intervin în hamiltonianul (1) de spin (tabel II).

Tabel II

Valorile parametrilor R.E.S. al centrilor  $H_1^0$  în  $CaF_2$ .

Proba	Temperatura	B (Mc/s)	$g/g_0$	$T_{  }$ (Mc/s)	$T_{\perp}$ (Mc/s)	Bibhogr
$CaF_2 H_1^0$	77 °K	1464	1,00000	173,9	69	[4]
$CaF_2 H_1^0$	temperatura camerei	1353,6	1,00046	157	66	lucrarea prezentă

Factorul  $g$  obținut este  $g = 2,01153$ , observîndu-se că acesta are o valoare mai mare decît a electronului liber  $g_0 = 2,0023$ . Abaterea pozitivă  $\Delta g = +0,00923$  a factorului  $g$  pentru electronul centrului  $H_1^0$  se explică prin efectul de covalență [8] între atomul de hidrogen și ionii de fluor vecini.

Dorim să exprimăm mulțumirile noastre D-lui Dr. W. W i n d s c h i pentru discuții și cristalele artificiale de  $CaF_2 : H_1^0$ , iar pentru cristalele naturale mulțumiri D-nei I. Ț â r l e a și D-lui Dr. I. M u r e ș a n.

(Intrat în redacție la 13 februarie 1971,

## BIBLIOGRAPHIE

1. Elliott, R. J., Hayes, W., Jones, G. D., Macdonald, H. F., Sennett, C. T., Proc. Roy. Soc., A **239**, 1 (1965).
2. Bessent, R. G., Hayes, W., Hodby, J. W., Proc. Roy. Soc., A **297**, 376 (1967)
3. Bessent, R. G., Hayes, W., Hodby, J. W., Smith, P. H. S., Proc. Roy. Soc., A **309**, 69 (1969)
4. Hall, J. L., Schumacher, R. T., Phys. Rev., **127**, 1892 (1962).
5. Welber, B., Phys. Rev., A **136**, 1408 (1964)
6. Trammell, G. T., Zeldes, H., Livingston, R., Phys. Rev., **110**, 630 (1958)
7. Baker, J. M., Hayes, W., O'Brien, M. C. M., Proc. Roy. Soc., A **254**, 272 (1960).
8. Blum H., J. Chem. Phys., **46**, 650 (1967).

САТЕЛЛИТОВЫЕ ЛИНИИ В ЭПР СПЕКТРАХ ВОДОРОДНЫХ АТОМОВ В CaF<sub>2</sub>  
(Резюме)

Изучена угловая зависимость ЭПР спектров центров H<sub>2</sub><sup>+</sup>, когда магнитное поле  $\vec{H}$  вращается в плане (100).

Если  $\vec{H} \parallel [100]$ , то полученный ЭПР спектр отличается от спектра данного Холлом и Шумахером, присутствием спутниковых линий, происходящих из одновременных опрокидываний электронного и ядерных спинов, вовлекая фторные ядра из второго координационного слоя.

Спутниковые линии отделены в магнитном поле взаимодействием Зеемана  $-g_F \beta_N H$ .

LIGNES SATELLITE DANS LES SPECTRES R.E.S. DES ATOMES D'HYDROGÈNE  
DANS CaF<sub>2</sub>  
(Résumé)

Les auteurs ont étudié la dépendance angulaire des spectres R.E.S. des centres H<sub>2</sub><sup>+</sup> lorsque le champ magnétique  $\vec{H}$  exécute une rotation dans le plan (100).

Si  $\vec{H} \parallel [100]$ , le spectre R.E.S. obtenu diffère de celui qu'ont montré Hall et Schumacher, par la présence de lignes satellite, celles-ci proviennent des renversements simultanés du spin électronique et des spins nucléaires, impliquant les noyaux de fluor de la deuxième couche de coordination.

Les lignes satellite sont séparées dans le champ magnétique par une interaction Zeeman  $-g_F \beta_N H$ .



# THE STANDING SPIN WAVE RESONANCE IN Ni-Cr THIN FILMS

## I. INTA

**I. Introduction.** The standing spin wave resonance, predicted by Kittel [1] and discovered in 1958 by Seavey and Tannenwald [2] were much investigated, especially on films of ferromagnetic metals (Fe, Ni, Co) or on their alloys, a central part being played by permalloy films (Ni 81% — Fe 19%). But there are few works on thin films in which the alloying element is non-ferromagnetic [3—6]. The influence of this on the film properties, such as the ones in relation with the ferromagnetic ordering, is of a particular interest. The spin wave resonance method has been firstly used for the investigation of the exchange interaction from the substances with magnetic ordering (the determination of the exchange constant and of the exchange integrals [7,8]).

The recent papers increasingly [9—11] emphasize the fact that such determinations should be made with care, because the standing spin wave spectrum, excited by FMR, is determined not only by the physical properties of the film, but also by the technological ones (preparation conditions, thermal treatment etc.). These later ones, determine the pinning conditions of the spins on the film sides so that the initial model, elaborated by Kittel [1] with spins completely pinned on the film sides, represents only a particular case.

We studied the conditions in which the spin wave in nickel thin films low alloyed with chromium (0—6% at. Cr) are obtained, as well as the manner the technological properties of the film may condition the energetical spectrum of these waves. By accentuated degasing of the support before the film deposition, we obtained unequal pinning conditions of the spins on the two film sides and using a generalized Kittel model we could determine the exchange constant A.

**2. The experimental procedure.** The films were preparad by vacuum evaporation from tungsten basketus, using the techniques described in [12]. The deposition took place on microscope glass slides which were maintained at the temperature of 300°C for 2—3 hours in vacuum of  $4 \cdot 10^{-5}$  torr, prior to the deposition. The pressure during the film deposition was of (2—4)  $\cdot 10^{-5}$  torrs and the distance between the basket and the support was 80 mm. We used high evaporation speeds (20—30 A/s) in order to prevent the imperfect alloying. During the deposition, the support temperature (between 20°C and 300°C) was controlled by a thermocouple. After the deposition the film was thermally treated in vacuum for one hour at the temperature of 250° C. A static field of 80—150 Oe. parallel to the support plane, was applied.

The thickness of the films was determined by the multiple optical interference with  $\pm 8\%$  and the chromium concentration in the film was determined by Curie points measurements [13].

By FMR measurements films of a circular shape with the diameter of 4 mm were used, which were glued with silver paste on the internal wall of the resonance cavity. We used a  $TE_{111}$  cavity of the reflex type [14], connected to a magnetic resonance spectrometer JES - 3B. The derivatives of the absorption curves were continuously registered. The value of the static magnetic field was determined with a NMR sonde, placed near the cavity.

All the measurements were carried out at room temperature and frequency of 9350 MHz.

**3. Results. Discussions.** Supplementary absorption peaks due to the standing spin wave resonances appear only for the perpendicular orientation of the static magnetic field ( $H_1$ ) to the film plane whose thickness is greater than 600 Å. An example is given in figure 1, for a Ni-Cr (1,3% at. Cr) film, with the thickness  $d = 1070$  Å, deposited at the temperature  $T_s = 180^\circ\text{C}$  in which for  $H$  the presence of three supplementary absorption peaks is observed. The resolution of these absorption peaks is less perfect than in the case of nickel films (fig. 2), but the irposition on the filed axis  $H_1$  may be put in correspondence with a dispersion law of the spin waves, which proves that these appear as a result of the standing spin waves resonance.

The less obvious resolution of the absorption peaks of the standing spin wave resonance in Ni-Cr films results from the presence of non-homogenities in the effective film magnetization. One finds that if the thermal treatment is not made with care (or if it is absent), different planar elastic stresses appear in the film, which lead to a stratification of this. In this case every layer having a different magnetization from the other ones will give a proper resonance signal as it can be shown in figure 3. It may happen that the thickness of these layers is smaller than the critical thickness of [15] for which standing spin waves may be excited in FMR or their spectrum may superimpose.

The standing spin wave resonance, presented in figure 1 may be interpreted on base of a generalized Kittel model with spins pinned on one of the film sides and free on the other one. In this case [14].

$$\omega_n = \gamma \left[ H_{\perp n} - 4 M_{ef} + \frac{2A}{M_s} K_n^2 \right] \quad (1)$$

where

$$K_n = \frac{\pi}{d} \cdot \frac{2n+1}{2}; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

The calculation of the exchange constants in this case can be made with the help of the expression :

$$A = \left( \frac{d}{\pi} \right)^2 \frac{M_s (H_{\perp 0} - H_{\perp n})}{2n(n+1)} \quad (3)$$

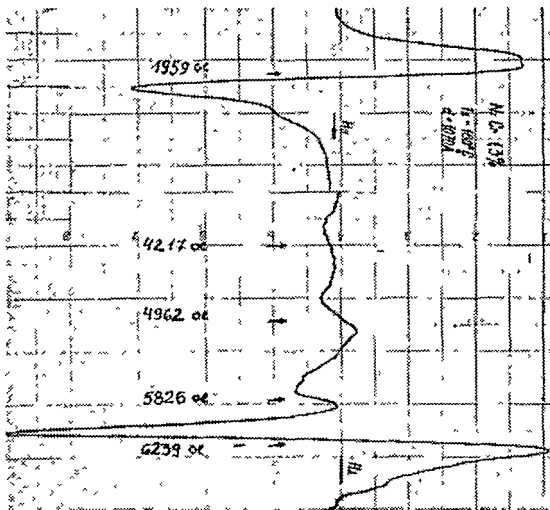


Fig. 1.

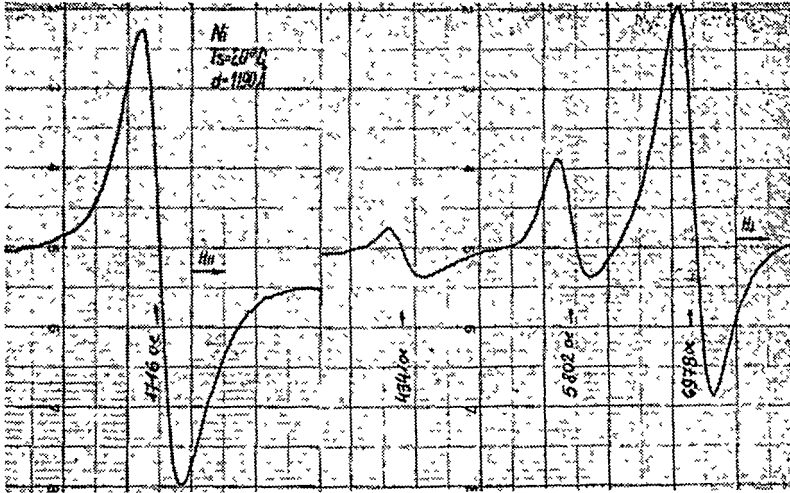


Fig 2.

Using the three value pairs ( $H_{\perp 0} - H_{\perp 1}$ ;  $H_{\perp 0} - H_{\perp 2}$  and  $H_{\perp 0} - H_{\perp 3}$ ), close values are obtained, namely  $0,46 \cdot 10^{-6}$ ;  $0,48 \cdot 10^{-6}$  and  $0,37 \cdot 10^{-6}$  erg/cm respectively

From our measurements we obtain a decrease of the exchange constant  $A$  up to the chromium concentration (fig. 4). This is approximate inversely proportional to the concentration of the alloying nonferromagnetic element, a result found by Nosé also for thin Ni-Cu and Ni-Pd films. It should be noticed the fact that while Nosé obtains the standing spin wave resonance only for films deposited on unheated supports, we obtain clear resonance absorptions of the standing spin waves also for the films deposited on heated supports (for exemple, the spectrum from figure 1).

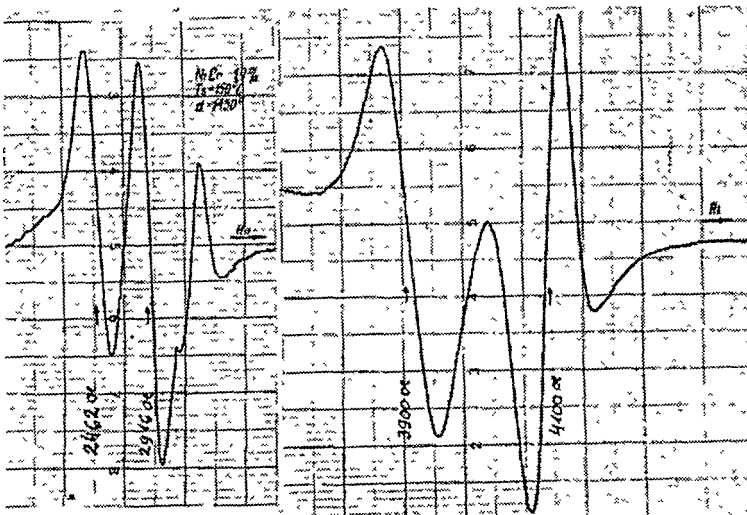


Fig. 3.

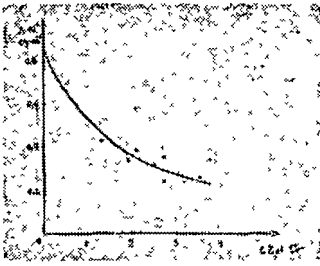


Fig 4

More than that, it seems that by the preparing technology of the film, the appearance of this spectrum may be directly conditioned.

**4. Conclusions.** The resonance of the standing spin waves is obtained for Ni-Cr films deposited on heated or unheated supports. By an accentuated degasing of the support before the film deposition one may obtain conditions of unequal pinning on the two sides of the film. We think that in these conditions the possibility of side oxidation from the film support is avoided as a result of the support degasing in the condensation moment.

On these conditions, on the base of a generalized Kittel model the exchange constant  $A$  may be determined. Its decrease up to the increase of chromium concentration may be due to the filling of the  $3d$  nickel band with valence electrons of chromium, although it seems that a perturbation of these bands appears also in the presence of chromium [16]

(Received January 22, 1971)

#### REFERENCES

1. Kittel, C, Phys Rev, **110**, 1295 (1958)
2. Seavey, M H Jr, Tannenwald, P. E, Phys Rev. Letters, **1**, 168 (1958)
3. Nosé, H, J Phys Soc Japan, **16**, 2475 (1961).
4. Nosé, H, J Phys Soc. Japan, **16**, 838 (1961)
5. Rusov, G I, Pinco, V G, Nedelco, A. A, Izv AN CCCP, **31**, 466 (1967).
6. Rossing, Th, Phillips, T G, J Appl Phys, **39**, 2(II), 1375 (1968).
7. Seavey, M H Jr, Tannenwald, P. E, J. Appl Phys, **30** 227 S (1959)
8. Frait, Z, Ondris, M, Izv An CCCP, **23**, 499 (1964).
9. Portis, A M, Appl Phys Letters, **2**, 206 (1963)
10. Vaganov, A B, Geurich, B, JETF, **59**, 732 (1970)
11. Ința, I, Rev Roum Phys (sub tipar).
12. Ința, I, St cerc fiz, **22**, 117 (1970).
13. Ința, I, Bul Inst Politehnic Braşov, **X**, 331 (1970)
14. Ința, I, St Cerc fiz, **23**, 4 (1971)
15. Bardos, D I, Beeby, J L, Aldred, A T, Phys Phys., **117**, 878 (1969)

#### REZONANȚA UNDELOR DE SPIN STAȚIONARE ÎN FILME SUBȚIRI DE Ni-Cr

(Rezumat)

Sunt efectuate studii de rezonanță a undelor de spin staționare în filme subțiri de Ni-Cr (1-6% Cr) depuse pe o placă subțire de sticlă. Pe baza modelului generalizat al lui Kittel, se determină constanta de schimb  $A$ , obținând o descresștere a acesteia cu creșterea concentrației de crom.

#### РЕЗОНАНС СТАЦИОНАРНЫХ СПИНОВЫХ ВОЛН В ТОНКИХ ФИЛЬМАХ Ni-Cr

(Резюме)

Проведены исследования резонанса стационарных спиновых волн в тонких фильмах Ni-Cr (1-6% Cr), отложенных на тонкой стеклянной пластинке. На основе обобщенной модели Киттеля определяется обменная константа  $A$ , причем получается убывание этой константы с повышением концентрации хрома.



# REZISTENȚA ELECTRICĂ A UNOR MASE CERAMICE DIN SISTEMUL $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{BaO}$

I. ARDELEAN și T. SURDEANU\*

În scopul realizării unor mase ceramice vitrefiate cu rezistență electrică mare am studiat posibilitatea obținerii lor în cadrul sistemului  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{BaO}$  folosind tehnica descrisă de Miller și Russell [1]

Formarea maselor ceramice în sistemul  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{BaO}$  a fost descrisă pe larg de mulți cercetători [2, 3, 4, 5], care au insistat mai mult asupra constituenților mineralogici și a diagramelor de fază.

Porțelanurile alumino-silico-barice de tip corindonic cu fază vitroasă, datorită caracteristicilor electrice, mecanice și termice superioare permit utilizarea lor ca izolatori de înaltă frecvență, ca piese cu rezistență mecanică mare și ca produse cu regim de lucru la temperaturi ridicate.

Întrucât nu există în literatură date privind conductibilitatea electrică a porțelanurilor de tip corindonic din sistemul amintit și având în vedere că utilizarea lor în industrie necesită cunoașterea conductibilității electrice, am considerat util studiul acesteia.

**Procedeeul experimental.** a) *Prepararea probelor.* Probele au fost preparate folosind alumina calcinată și sticla cu compoziția chimică dată în tabelul 1. Din masele ceramice astfel obținute au fost presate pastile de diametru  $\approx 12$  mm și grosimea  $\approx 2,5$  mm, la presiunea de  $3300 \text{ kgf/cm}^2$ .

Tabel 1

Compoziții	$\text{Al}_2\text{O}_3$	BaO	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	CaO	MgO	P.C. $_{-1100^\circ\text{C}}$
alumina calcinată	99,714	—	0,084	0,052	0,07	—	—	0,08
sticla	16,47	23,48	59,95	0,03	0,02	0,03	0,02	—

Pastilele au fost sinterizate la temperatura de  $1550-1650^\circ\text{C}$  timp de  $\approx 5$  ore. Studiul rezistenței electrice s-a făcut pe pastilele obținute din masele ceramice cu compozițiile chimice (% de greutate) date în tabelul 2.

\* Uzina „Triumf” Cluj.

Tabel 2

nr. probei	compozenții	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO
1	95% alumină 5% sticlă	95,62	1,18	3,08	0,05	0,07	—	—
2	90% alumină 10% sticlă	91,46	2,35	6,08	0,05	0,06	—	—
3	85% alumină 15% sticlă	87,29	3,52	9,07	0,05	0,06	0,01	—
4	80% alumină 20% sticlă	83,11	4,70	12,07	0,05	0,05	0,01	0,01
5	70% alumină 30% sticlă	74,77	7,05	18,06	0,05	0,05	0,01	0,01
6	50% alumină 50% sticlă	58,10	11,74	30,04	0,05	0,04	0,02	0,01
7	30% alumină 70% sticlă	41,45	16,74	42,00	0,04	0,04	0,02	0,01

b) *Măsurarea rezistenței electrice.* Pentru măsurarea rezistenței electrice am folosit o instalație asemănătoare cu cea descrisă în lucrarea [6]. Ca aparat de măsură am folosit megohmetrul Tesla BM283. Măsurătorile s-au făcut pe probe platină, în aer.

**Rezultate și discuții.** Măsurătorile de rezistență electrică s-au făcut în domeniul de temperatură 650—1250°K. Rezistivitatea s-a calculat folosind formula  $\rho = R \times S/l$  [ $\Omega$  cm]. Rezultatele măsurătorilor sînt date în fig. 1, unde număratoarea curbelor s-a făcut conform tabelului 2.

Din fig. 1 se constată că variația logaritmului rezistivității electrice în funcție de inversul temperaturii este aproximativ liniară, iar valoarea rezistivității scade cu creșterea concentrației de sticlă din masa ceramică. Se constată de asemenea o scădere a energiei de activare a conductibilității (micșorarea pantei dreptelor) cu creșterea conținutului de sticlă.

Din reprezentarea grafică a variației logaritmului rezistivității electrice, în funcție de conținutul total de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al maselor ceramice, la temperatura constantă (1000°K), se constată că adaosul de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> duce

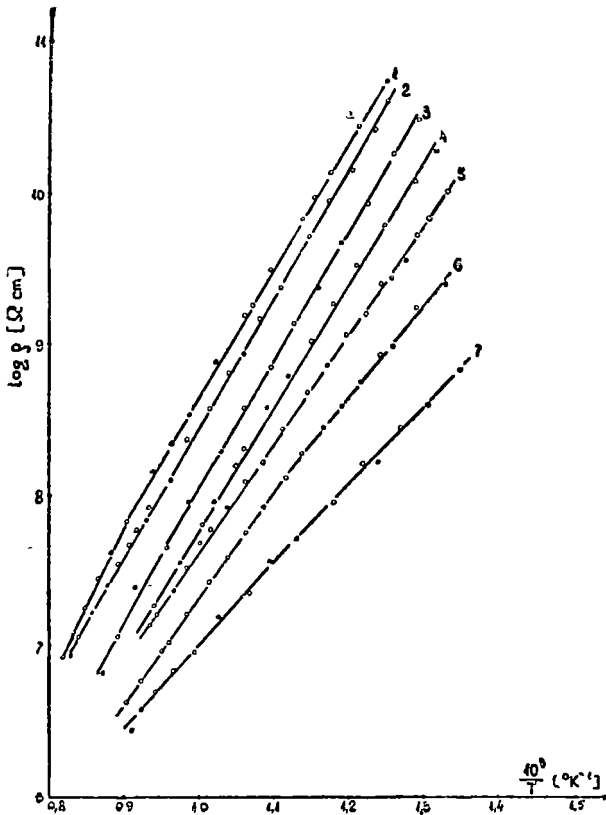


Fig. 1.

la creșterea însemnată a valorii rezistivității începînd cu un conținut de 84 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (vezi fig. 2).

Variația rezistivității reprezentată în fig. 2 indică faptul că pînă la 84%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  conductibilitatea este asigurată de punțile continui de sticlă dispuse între particolele de  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ , care micșorează secțiunea eficace de trecere a curentului. De la concentrația de 84%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cantitatea de sticlă este insuficientă pentru a asigura un număr însemnat de punți continui, ceea ce duce la o creștere bruscă a rezistivității electrice cu creșterea în continuare a conținutului de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  total.

Deoarece în compoziția chimică a maselor ceramice studiate intră atît  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  cît și alte impurități măsurătorile fiind făcute la temperaturi înalte, putem spune că natura purtătorilor este mixtă.

Domeniul din sistemul  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{BaO}$  cu un conținut bogat în corindon (> 84%), datorită rezistivităților electrice mai mari, este indicat pentru obținerea unor mase ceramice utilizate în electrotehnică. Conținutul de sticlă, deși mic în acest domeniu, asigură calități mecanice și termice bune pentru ca aceste mase ceramice să fie folosite în scopurile amintite mai sus.

(Intrat în redacție la 27 februarie 1971)

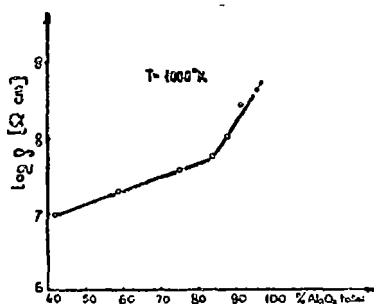


Fig 2.

#### BIBLIOGRAFIE

1. Miller, J. R. și Russell, R. Jr, American Ceramic Society Bulletin, 48, nr 10, 786-791 (1969).
2. Semler, E. C. și Foster, R. W, American Ceramic Society Bulletin, 48, nr. 4, 413 (1969).
3. Semler, E. C. și Foster, R. W., Journal American Ceramic Society, 52, nr 12, 679-680 (1969).
4. Seward, P. T. III, Uhlmann, R. D. și Turnbull, D., Journal American Ceramic Society, 51, nr. 5, 278-285 (1968).
5. Nicolae, M și alții, Industria Ușoară, nr. 4, 181-188 (1965)
6. Stănescu, L. și colab., Buletin Științific al I.P.C., 5, 65 (1962).

#### ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС СИСТЕМЫ

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{BaO}$

(Резюме)

В работе изучена температурная зависимость электрического сопротивления некоторых корундовых керамических масс системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{BaO}$ .

Установлено, что изменение  $\log \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$  имеет линейный характер, а электрическое сопротивление снижается с повышением содержания стекляннй фазы в керамической массе. Из зависимости  $\log \rho = f(\% \text{Al}_2\text{O}_3)$  выводится, что до 84%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  электрспроводность обеспечена стеклянными мостиками, а сверх этой концентрации количество стекла недостаточно для обеспечения значительного числа непрерывных мостиков, что приводит к более быстрому повышению удельного сопротивления с повышением концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

LA RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE DE MASSES CÉRAMIQUES DU SYSTÈME  
 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{BaO}$ 

(R é s u m é)

Les auteurs ont étudié la dépendance à l'égard de la température, que présente la résistance électrique de certaines masses céramiques corindoniques du système  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{BaO}$

On constate que la variation de  $\log \rho = f(1/T)$  a un caractère linéaire et que la résistance électrique décroît avec la croissance du contenu de phase vitreuse de la masse céramique. De la représentation graphique de  $\log \rho = f(\% \text{Al}_2\text{O}_3)$  on tire la conclusion que, jusqu'à 84% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la conductibilité électrique est assurée par les ponts de verre, mais que, au delà de cette concentration, la quantité de verre est insuffisante pour assurer un nombre important de ponts continus, ce qui mène à une croissance plus rapide de la résistivité avec la croissance de la concentration en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

# ELECTRON SPIN RESONANCE OF $Mn^{2+}$ ION IN $NH_4NaSO_4 \cdot 2H_2O$ FERROELECTRIC COMPOUND

I. BARBUR, E. TRIF

**I. Introduction.** It is well known that ammonium sodium sulfate becomes ferroelectric at temperatures below  $105^\circ K$  [1]. In order to explain this transition mechanism, dielectric, thermal and N.M.R. studies have been made [2–5].

To obtain the new information about the phase transition mechanism, we have made an E.S.R. study of the behaviour of the  $Mn^{2+}$  ion in  $NH_4NaSO_4 \cdot 2H_2O$ . In the following we present these results

**II. Experimental results.** The single crystals of  $NH_4NaSO_4 \cdot 2H_2O$  crystallize in the orthorhombic system of spatial group  $P_{2_12_12_1}$  and the parameters of the unit cell are:  $a = 8.249A$ ,  $b = 12.91A$  and  $c = 6.254A$ . The unit cell contains four formula unite. The  $NH_4NaSO_4 \cdot 2H_2O$  crystals have been obtained by recrystallizing the  $Na_2SO_4$  and  $(NH_4)_2SO_4$  (in excess) mixture, from an aqueous solution, at room temperature.

The doped crystals with  $Mn^{2+}$  ions, have been obtained by adding manganese sulfate to the above mixture. The concentration of the  $Mn^{2+}$  ions in solution was 0,1 %.

Electron spin resonance (e.s.r.) spectra were recorded in the X-band by a JES-3B spectrometer, at room temperature. Descriptions of the used spectrometer have been made in a previous paper [6].

**III. Discussions and conclusions.** The E. S. R. spectrum of the  $Mn^{2+}$  ion in  $NH_4NaSO_4$  contains a great number of lines. For the orientation  $[100]$ , we could identify five groups of six lines corresponding to the hyperfine structure of the  $Mn^{2+}$  ion ( $I \rightarrow 5/2$ ). In order to explain the E.S.R. spectrum of the  $Mn^{2+}$  ion in  $NH_4NaSO_4$ , the following spin Hamiltonian can be used:

$$\mathcal{H} = g\beta \vec{H} \cdot \vec{S} + D \left[ S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + \frac{a}{b} \left( S_y^4 + S_x^2 + S_z^4 - \frac{707}{16} \right) + \\ + \frac{7}{36} F \left( S_z^2 - \frac{95}{14} S_x^2 + \frac{81}{16} \right) + A \cdot \vec{I} \cdot \vec{S}$$

The  $M \rightarrow M + 1$  transitions obtained by iterative method [7] when the magnetic field has the direction  $[100]$  are given by

$$H_{M,m} = H_0 - (2M - 1) D' - k (a' - F') - A' m - \frac{A'^2}{2H_0} [I(I + 1) - m^2 + m(2M - 1)] + \frac{A' D'}{H_0^2} [(I^2 + I - m^2)(2M - 1) - m(S^2 - S - M^2 + M - 1)] \quad (1)$$

In the first approximation we have obtained the relation:

$$H_{M,m} = H_0 - (2M - 1) D' - k (a' - F') - A' m$$

From E.S.R. spectrum we have identified the positions of the five fine lines with the following values:

$$H_{5/2} = 3,250.24 \text{ gauss} = H_0 - 4D' + (4/3)(a' - F')$$

$$H_{3/2} = 3,272.24 \text{ gauss} = H_0 - 2D' - (5/3)(a' - F')$$

$$H_{1/2} = 3,310.24 \text{ gauss} = H_0$$

$$H_{1/2} = 3,346.24 \text{ gauss} = H_0 + 2D' + (5/3)(a' - F')$$

$$H_{3/2} = 3,370.24 \text{ gauss} = H_0 + 4D' - (4/3)(a' - F')$$

With these values we have determined the spin Hamiltonian parameters:

$$|a' - F'| = 0.00031 \text{ cm}^{-1}$$

$$g = 2.002279 \pm 1.10^{-4}$$

$$D = 0.00150 \text{ cm}^{-1}$$

$$A = 0.00765 \text{ cm}^{-1}$$

In the second approximation, using the complete relation (1) where  $S = 5/2$ ,  $I = 5/2$ ,  $M = 3/2$ ,  $k = 5/2$ , and the values obtained in the first approximation  $H_0 = 3,310.24$  and  $D' = 16.14$  gauss, we have got:

$$A = 0.00779 \text{ cm}^{-1}$$

In order to verify the above results, we identify the hyperfine line positions in the  $H_{-3/2,m}$  group. In the table below, we present the calculated and experimental values for the line positions:

It can be seen that there is a good agreement between the experimental and calculated values; moreover, the value of  $g$ ,  $(a' - F')$  and  $A$  are comparable with those obtained for  $\text{Mn}^{2+}$  in other similar compounds.

Transition	experimental	calculated
$H_{3/2,5/2}$	3 070	3 070
$H_{3/2, 1/2}^3$	3 154	3 150
$H_{3/2,1/2}^3$	3 230	3 226
$H_{3/2, -1/2}^3$	3 316	3 314
$H_{3/2, -3/2}^3$	3 400	3 396
$H_{3/2, -5/2}^3$	3.488	3.481

We believe that the change of the  $g$ ,  $a' - F'$ ,  $A$  values at transition point from paraelectric to ferroelectric phase, will give us information about structural modifications in  $\text{NH}_4\text{NaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ferroelectric compound.

(Received February 26, 1971)

## REFERENCES

- 1 Hoshino, S, Okaya, Y, Pepinsky, R., Phys. Rev, **115**, 323, 1959.
- 2 Makita, Y, Sakido, T, J Phys Soc Japan, **20**, 954, 1965.
- 3 Osaka, T, Miki, H, Makita, Y, J. Phys. Soc. Japan, **28**, Supplement, 202, 1970.
- 4 Osaka, T, Makita, Y, J Phys Soc Japan, **18**, 1378, 1970
5. Makita, Y, Tsuchiya, T, Yamagata, K, J. Phys Soc Japan, **22**, 938 (1967).
6. Ursu, I, *Resonance Paramagnetique Electronique*, Dunod, Paris, 1968.
7. Toussaint, J, Declerck, C, Bull. Soc. Royale Science Liege, **35**, 87, 1966 et **35**, 93, 1966.

STUDIUL DE RES A IONULUI  $Mn^{2+}$  ÎN COMPUSUL FERROELECTRIC  
 $NaNH_4SO_4 \cdot 2H_2O$

(Rezumat)

Se studiază prin metoda rezonanței electronice de spin, comportarea ionului de  $Mn^{2+}$  în monocristale ferroelectrice de  $NH_4NaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Se evoluează din spectru constantele caracteristice ale Hamiltonianului de spin,  $g$ ,  $(a' - F')$ ,  $D'$ ,  $A$

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПР ИОНА  $Mn^{2+}$  В ФЕРРОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ СОЕДИНЕНИИ  
 $NaNH_4SO_4 \cdot 2H_2O$

(Резюме)

Методом электронного парамагнитного резонанса изучено поведение иона  $Mn^{2+}$  в ферроэлектрических монокристаллах  $NH_4NaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Из спектра вычисляются характерные константы спинового гамильтониана  $g$ ,  $(a' - F')$ ,  $D'$ ,  $A$ .





UTILIZAREA METODEI SPECTROSCOPIEI HERTZIENE DE  
JOASĂ FRECVENȚĂ LA STUDIUL STRUCTURAL AL SISTEMULUI  
 $ZnO-Al_2O_3$  POLICRISTALIN

F. PUSKAS

**Introducere.** În ultima vreme din ce în ce mai mult este folosită metoda spectroscopiei hertziene în domeniul frecvențelor joase pentru studiul proprietăților structurale la materiale semiconductoare și dielectrice. Freymann [1,2] a arătat prima dată că prin această metodă în unele cazuri se pot studia și fenomene de relaxare și de dispersie, iar pe baza acestor rezultate se pot trage anumite concluzii referitor la structura internă a materialului policristalin. Metoda constă în determinarea permitivității electrice complexe ( $\epsilon^* = \epsilon - i\epsilon'$ ;  $\epsilon$  este partea reală,  $\epsilon'$  partea imaginară a permitivității electrice) Luînd în considerare că

$$\epsilon' = (\rho\omega)^{-1} \quad \text{și} \quad \text{tg} = \frac{\epsilon}{\epsilon'}$$

( $\omega$  este pulsația cîmpului electric,  $\rho$  rezistivitatea, iar  $\delta$  unghiul de pierdere), metoda se reduce în mod practic la măsurători de rezistență, permitivitate electrică și unghi de pierdere.

Metoda aceasta am aplicat-o pentru studiul sistemului oxid de zinc — oxid de aluminiu, unde s-a constatat o variație foarte mare a rezistivității și permitivității electrice în funcție de concentrație și de frecvență.

**Metoda de lucru.** Măsurătorile au fost efectuate în domeniul de frecvență  $30-3 \cdot 10^8$  Hz. În diferite game de frecvență au fost utilizate următoarele metode de măsurare:

- a) pînă la  $3 \cdot 10^4$  Hz pentru probe cu rezistivitatea mai scăzută ( $\rho < 10^6 \Omega$  cm) s-a folosit o punte dublă diferențială;
- b) pînă la  $3 \cdot 10^4$  Hz pentru probe cu rezistivitate mai ridicată s-a utilizat o punte Schering de tip ORION KTS-1471/G;
- c) în gama de frecvență  $3 \cdot 10^4-2 \cdot 10^7$  Hz măsurătorile au fost efectuate cu un Q — metru de joasă frecvență de tip TESLA BM 211a;
- d) În gama de frecvență  $2 \cdot 10^7-3 \cdot 10^8$  Hz am utilizat un Q-metru de înaltă frecvență de tip TESLA BM-409.

La primele trei metode de măsurare (a—c) au fost utilizați electrozi de măsură, reprezentați pe fig. 1. După cum se vede din figură, fixarea electrodului superior pe suprafața probei se face cu ajutorul unui sistem de articulație. Cu ajutorul acestui sistem de fixare putem obține un contact bun și în cazul cînd suprafețele probelor nu sînt paralele.

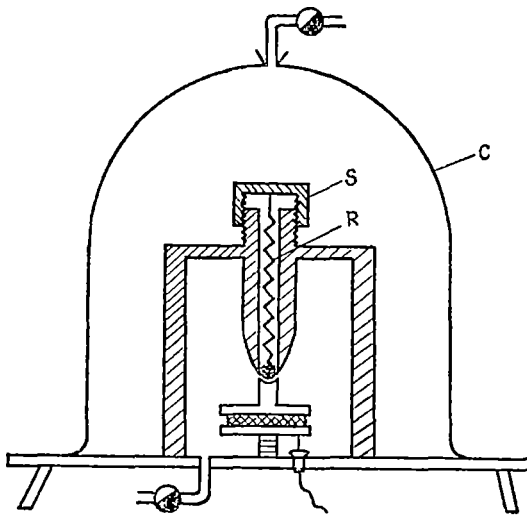


Fig. 1.

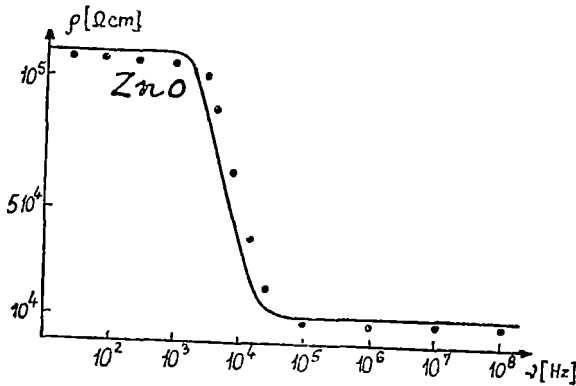


Fig. 2.

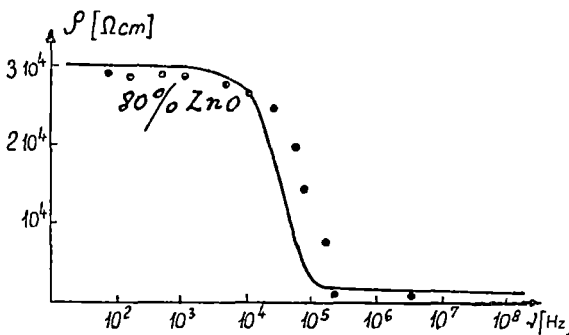


Fig. 3.

După cum este cunoscut din literatură [3, 4] proprietățile dielectrice ale oxidului de aluminiu depind foarte mult de condițiile de umiditate a mediului ambiant. Ca să putem efectua măsurătorile în condiții de umiditate constantă, electrozii de măsură au fost introduși sub un clopot de sticlă. Înaintea măsurătorilor sub clopotul de sticlă s-a introdus aer uscat. Probele policristaline utilizate au fost sinterizate. Prepararea probelor s-a făcut prin procedeul de sinterizare bine cunoscut din literatură [5, 6].

*Rezultate experimentale.* Din rezultatele experimentale s-a determinat variația rezistivității și a permisivității electrice în funcție de frecvență la diferite probe. În fig. 2—5 sînt reprezentate curbele de variații pentru cele 5 concentrații studiate. Cum rezultă din aceste grafice curbele  $\rho(\omega)$  și  $\epsilon(\omega)$  prezintă un fenomen de dispersie, încît într-un anumit domeniu de frecvență aceste mărimi variază foarte pronunțat în funcție de frecvență.

La multe materiale semiconductoare și dielectrice au fost semnalate astfel de dispersii [7—10].

*Efectele de dispersie și structura granulară a materialului policristalin studiat.* Un material cu structură policristalină se poate considera ca fiind un conglomerat format din microcristale de diferite forme și dimensiuni. Prache [11] și Rozes [12] pentru o asemenea configurație granulară a sugerat un model simplificat tridimensional, unde granulele elementare au o formă cubică cum rezultă din fig. 6. Dacă se neglijează scurgerea laterală a curenților de conducție, atunci comportarea unui asemenea corp într-un câmp electric variabil este echivalentă cu aceea a unui sistem de condensatori plani prezentat în fig. 6, b.

Circuitul echivalent al probei se reduce la un singur condensator cu

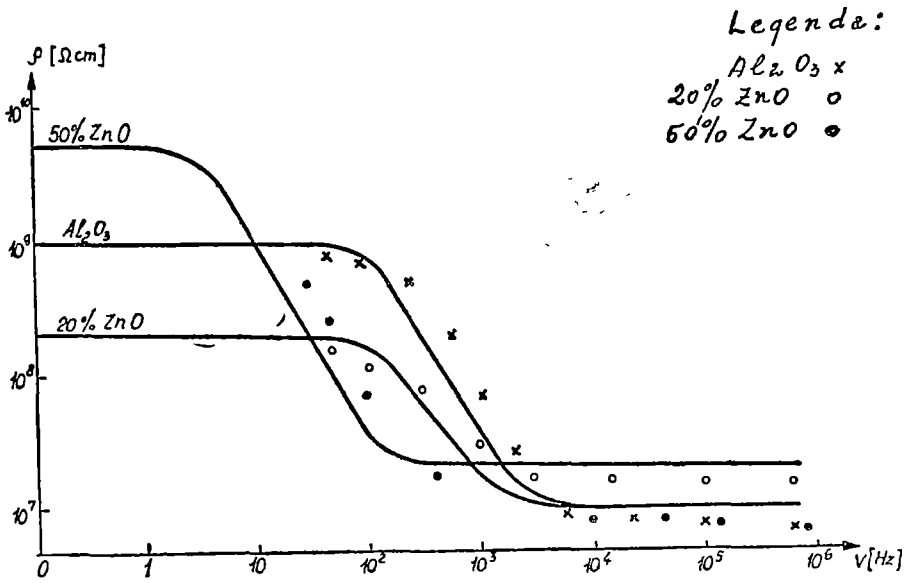


Fig. 4.

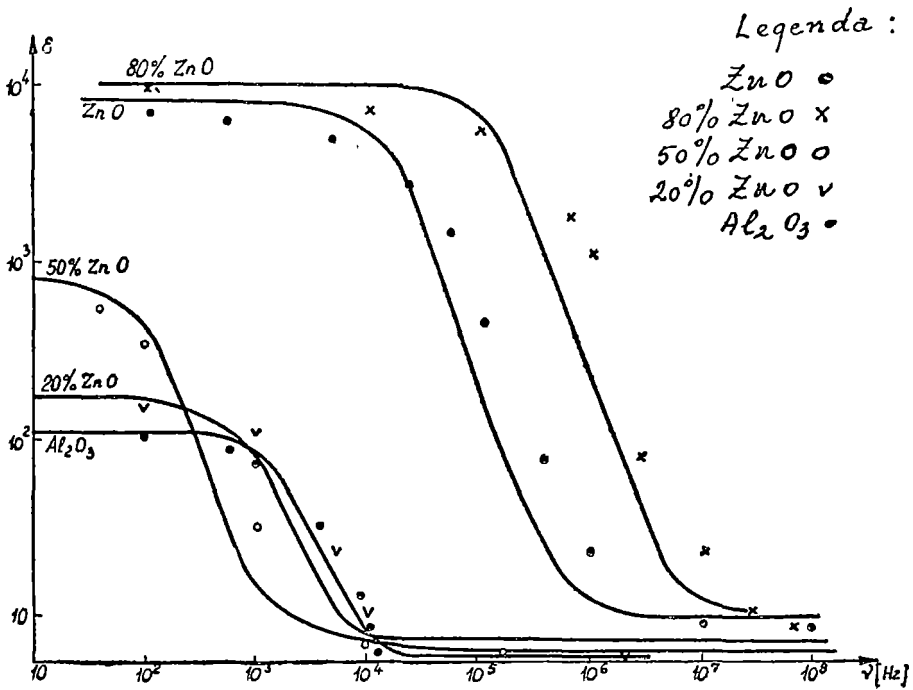
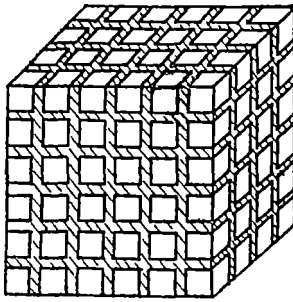
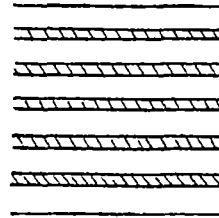


Fig. 5.



a



b

Fig 6

pierderi, a cărei admitanță se poate scrie sub următoarea formă.

$$Y = \frac{1}{R_e} + j\omega C_e \quad (1)$$

În relația (1)  $C_e$  va fi capacitatea iar  $R$  rezistența activă a probei. Aplicînd metoda lui Koops [8] pentru acest circuit echivalent se poate calcula rezistivitatea efectivă  $\rho_0$  și permitivitatea efectivă  $\epsilon_0$  a probei în funcție de rezistivitatea și permi-

titivitatea granulei, respectiv a materialului intergranular. Din calcule rezultă că rezistivitatea probei variază în funcție de frecvență, după relația

$$\rho_e = \rho_\infty + \frac{\rho_0 - \rho_\infty}{1 + \tau_\rho^2 \omega^2} \quad (2)$$

unde  $\rho_0$  este rezistivitatea statică, iar  $\rho_\infty$  rezistivitatea probei la frecvențe foarte înalte. Pentru  $\rho_0$ ,  $\rho_\infty$  și  $\tau_\rho$  din calcule rezultă următoarele relații:

$$\rho_0 = \rho_1 + \rho_2 X \quad (3)$$

$$\rho_\infty = \frac{\rho_1 \rho_2 (\epsilon_1 X + \epsilon_2)}{\epsilon_1 \rho_1 X + \epsilon_2^2 \rho_2} \quad (4)$$

$$\tau_\rho = \left[ \frac{\rho_1 \rho_2 (\rho_1 \epsilon_1^2 + \rho_2^2 \epsilon_2 X)}{\rho_1 + \rho_2 X} \right]^{1/2} \quad (5)$$

În aceste formule s-a notat cu  $\rho_1$ ,  $\epsilon_1$  rezistivitatea, respectiv permitivitatea granulelor și cu  $\rho_2$ ,  $\epsilon_2$  mărimile similare ale materialului intergranular, iar  $x = l_2/l_1$  unde  $l_2$  este grosimea stratului intergranular și  $l_1$  grosimea granulei cristaline.

Pentru permitivitatea efectivă a probei în mod analog obținem următoarea relație:

$$\epsilon_e = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \tau_\epsilon \omega^2} \quad (6)$$

unde  $\epsilon_0$  și  $\epsilon_\infty$  reprezintă permitivitatea statică, respectiv permitivitatea măsurată la frecvențe foarte înalte. Din calcule rezultă pentru  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_\infty$  și  $\tau_\epsilon$  următoarele formule:

$$\epsilon_0 = \frac{\epsilon_1 \rho_1^2 + \epsilon_2 \rho_2^2 X}{(\rho_1 + \rho_2 X)^2} \quad (7)$$

$$\epsilon_\infty = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 X + \epsilon_2} \quad (8)$$

$$\tau_\epsilon = \frac{\rho_1 \rho_2 (\epsilon_1 X + \epsilon_2)}{\rho_1 + \rho_2 X} \quad (9)$$

Relația (7) dedusă pe baza teoriei Koops este identică cu relația lui Debye dată pentru fenomenele de relaxare în dielectrici.

Folosind sistemul de ecuații (3)–(9) putem calcula constantele  $\rho_1, \rho_2, \epsilon_1, \epsilon_2$  care sînt caracteristice fiecărui material policristalin. În rezolvarea acestui sistem de ecuații nelinare se întîmpină mari dificultăți, de aceea am aplicat o metodă de aproximație dată de Koops [8], unde se presupune că sînt valabile următoarele condiții :

$$a) \epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon, \quad b) \rho_1 \ll \rho_2 \quad c) X \ll 1$$

Rezultatele obținute pe acestea cale sînt complet satisfăcătoare, deoarece erorile datorită aproximării nu întrec limita erorilor experimentale. Pe baza datelor experimentale obținute pentru  $\epsilon_0, \epsilon_\infty, \rho_0$  și  $\rho_\infty$  au fost calculate constantele specifice microscopice ale materialului policristalin. Rezultatele obținute pentru diferite concentrații ale sistemului studiat sînt redată în tabelul 1.

Tabel 1

Concentrația probei	$\rho_1$ $\Omega \text{ cm}$	$\rho_2$ $\Omega \text{ cm}$	$\epsilon$	$X$	$\tau_p$ sec	$\tau$ sec
ZnO	$10^4$	$10^8$	10	$10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$10^{-6}$
80% ZnO	$10^8$	$3 \cdot 10^7$	10	$10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$10^{-6}$
50% ZnO	$2 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^{11}$	7,8	$10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
20% ZnO	$10^7$	$6,3 \cdot 10^9$	6	$3 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$10^7$	$10^{11}$	6	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$

Ecuațiile (2) și (6) sînt relațiile de dispersie care descriu variația rezistivității și a permitivității electrice în funcție de frecvență. Mărimile  $\tau_p$  și  $\tau_\epsilon$  în aceste relații sînt considerate ca constante de timp ale fenomenelor de dispersie. După ce au fost determinate valorile lui  $\rho_1, \rho_2, \epsilon$  și  $X$  cu ajutorul relațiilor (5) și (9) putem calcula valorile lui  $\tau_p$  și  $\tau_\epsilon$  (vezi tabelul 1). Cunoscînd constantele de timp, precum și datele experimentale  $\rho_0, \rho_\infty, \epsilon_0$  și  $\epsilon_\infty$  cu ajutorul relațiilor (2) și (6) putem calcula valoarea rezistivității și a permitivității electrice pentru orice frecvență. Curbele de variație  $\rho = \rho(\nu)$  și  $\epsilon = \epsilon(\nu)$ , care au fost calculate cu aceste relații sînt reprezentate în fig. 2–5 cu linii continue (curba teoretică), iar valorile lui  $\rho$  și  $\epsilon$  care au fost determinate pe cale experimentală sînt reprezentate pe același grafic prin puncte. Din grafic rezultă că curba teoretică este în bună concordanță cu rezultatele experimentale. Astfel constantele specifice  $\rho_1, \rho_2$  și  $\epsilon$  calculate pe baza acestei teorii pot fi acceptate

(Intrat în redacție la 27 februarie 1971)

BIBLIOGRAFIE

- 1 Freymann, M., Freymann, R., J Chem Phys., **20**, 917, 1952.
- 2 Freymann, M., Freymann, R., J Phys. Rad, **12**, 89, 1952.
- 3 Le Bot, J., C R. Acad. Sci., **255**, 2247, 1962
- 4 Becker, C L., Wood, I. L., Proc. Phys Soc., **76**, 721, 1960.
- 5 Ursu I., Puskás, F., Cristea V., Rev Phys, tom. VII, 277, 1962.
- 6 Ursu, I., Puskás, F., Cristea, V., Rev Roum. de Phys, **10**, 223, 1965
7. Werwey, R. J., *Semiconducting materials*, London, 1951.

- 8 Koops, C G, Phys. Rev, **83**, 121, 1951.
- 9 Parter, R A, Vasilik, J N, Phys Rev, **120**, 1631, 1961.
10. Hollander, L A, Castro, P L, J Appl Phys, **33**, 3421, 1962
- 11 Prache, P. M, *Structures granulaires ferromagnétiques*, Dunod, 1957
12. Prache, P. M, Rozes, J, Cables et Trans, **12**, 292, 1958.

ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОЧАСТОТНОГО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО МЕТОДА ГЕРЦА К  
СТРУКТУРНОМУ ИЗУЧЕНИЮ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  $ZnO-Al_2O_3$

(Резюме)

В работе изучено изменение удельного электрического сопротивления и электрической проницаемости поликристаллической системы  $ZnO-Al_2O_3$ , в зависимости от частоты. Выведен дисперсионный эффект для всех изучаемых концентраций. Этот дисперсионный эффект объяснен с помощью теории Купса [8], на основе этой теории вычислены некоторые микроскопические константы поликристаллического материала (удельное электрическое сопротивление и электрическая проницаемость кристаллических гранул, временная константа дисперсионного явления и т д)

UTILISATION DE LA MÉTHODE SPECTROSCOPIQUE HERTZIENNE DE BASSE  
FRÉQUENCE POUR L'ÉTUDE STRUCTURALE DU SYSTÈME  $ZnO-Al_2O_3$   
POLYCRISTALLIN

(Résumé)

On a étudié dans le présent travail comment varient, dans le système  $ZnO-Al_2O_3$  (polycristallin), la résistivité et la permittivité électriques en fonction de la fréquence. On en a déduit un effet de dispersion pour toutes les concentrations étudiées. Cet effet de dispersion a été expliqué à l'aide de la théorie de Koops [8], sur la base de cette théorie on a évalué certaines constantes microscopiques du matériel polycristallin: la résistivité et la permittivité des granules cristallins, la constante de temps du phénomène de dispersion, etc

## COMPORTAREA RMN A COMPUSULUI CeAl

V. NICULESCU, IULIU POP și M. ROSEMBERG\*

**I. Introducere.** Problema cercetării naturii și intensității interacțiunilor care apar în compușii intermetalici pe bază de pământuri rare este de o deosebită actualitate [1—4]. Investigațiile în acest sens au evidențiat existența polarizării electronilor de conducție de către electronii păturii 4f ai pământului rar printr-un mecanism de tip RKKY [5—7].

În prezenta lucrare ne-am propus evidențierea și precizarea interacțiunilor ce se manifestă în urma formării compusului intermetalic CeAl. Pentru elucidarea acestora am folosit pe de o parte datele furnizate de măsurătorile de susceptivități magnetice, cât și concluziile asupra comportării absorbției de rezonanță magnetică nucleară.

**II. Experimental.** Probele au fost preparate prin topire sub vid într-un cuptor Tammann a componentelor în proporție stoichiometrică, probelor astfel obținute aplicându-li-se un tratament termic corespunzător. Ulterior ele au fost sparte sub formă de pulbere cu o granulație sub 0,07 mm, necesară pentru eliminarea efectului skin în RMN.

Măsurătorile RMN au fost efectuate cu ajutorul unui spectrometru RMN de tip JEOL, cu detecție în punte, prevăzut cu un dispozitiv de temperatură variabilă [8].

Măsurătorile de susceptivități au fost efectuate cu ajutorul unei balanțe de susceptivități de tip Weiss și Forver.

**III. Rezultate și discuții.** 1. *Măsurătorile de susceptivitate magnetică.* Pentru determinarea comportării magnetice a CeAl, am măsurat susceptivitatea magnetică a acestui compus în intervalul de temperatură 90—700°K. limita superioară fiind impusă de procesul de oxidare ce ia naștere peste această temperatură. Dependența inversului susceptivității de temperatură pentru Ce—Al este reprezentată în fig. 1.

De aici se poate observa o dependență liniară între 100 și 400°K. La temperaturi ce depășesc 400°K apare o convexitate a curbei spre axa temperaturilor ce se păstrează pînă la limita superioară măsurată.

Porțiunea liniară a dependenței  $1/\chi(T)$ , cuprinsă între 100 și 400°K poate fi aproximată cu legea Curie Weiss  $\chi = C(T - \theta_p)^{-1}$  unde  $\theta_p$  determinat prin extrapolarea dreptei la  $\chi \rightarrow \infty$  dă valoarea  $\theta_p = -3^\circ\text{K}$ . Trebuie să remarcăm aici că valoarea negativă a temperaturii Curie paramagnetice este caracteristică pentru compușii ceriului cu aluminiu.

\* Universitatea București.

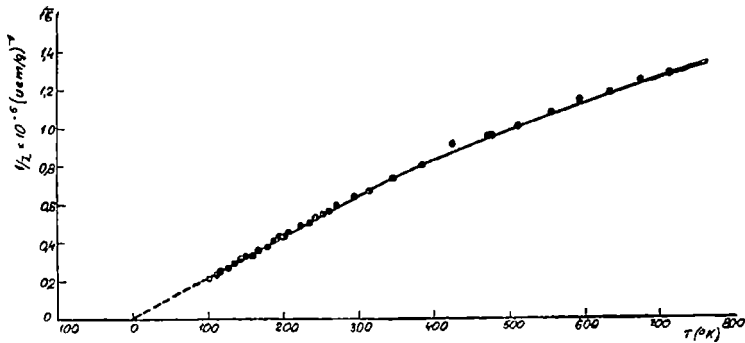


Fig 1

Dacă luăm în considerare numai porțiunea liniară a dependenței inversului susceptivității de temperatură, aproximată prin legea Curie Weiss, unde  $\theta_p$  are valoarea  $-3^\circ\text{K}$ , rezultă un moment efectiv  $\mu_{\text{ef}} = 2,538 \mu_B$  per formulă. Această valoare este foarte apropiată de valoarea calculată pentru ionul liber  $\text{Ce}^{3+}$  de  $2,56 \mu_B$ .

Ultimii doi parametri determinați și anume temperatura Curie paramagnetică și momentul magnetic efectiv ne permit să concludem în primul rînd o comportare magnetică a ceriului în compus foarte apropiată de cea a ionului liber, cu alte cuvinte prin aceasta se pune în evidență slaba influență pe care o suferă pătura 4f în urma alierii.

Rămîne în fine de pus în evidență cauzele care duc la o abatere de la comportarea tip Curie-Weiss a susceptivității la CeAl la temperaturi ce depășesc  $400^\circ\text{K}$ . Întreaga curbă cuprinsă între  $100-700^\circ\text{K}$  poate fi bine aproximată cu o dependență de forma

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} + \chi_0, \quad (1)$$

respectiv cu o lege de forma Curie-Weiss afectată de un termen independent de temperatură. Într-adevăr, funcția  $\chi$  reprezentată în funcție de  $(T - \theta_p)^{-1}$  va fi o linie dreaptă ce intersectează axa ordonatelor în punctul  $\chi_0 \cong 0,16 \cdot 10^{-5}$  uem/g

Dacă susceptivitatea dependentă de temperatură care urmează legea Curie-Weiss poate fi pusă pe seama electronilor 4f necompensați ai ceriului, susceptivitatea independentă de temperatură este rezultatul diferitelor contribuții dia- și paramagnetice a electronilor din păturile complete pe de o parte și a electronilor de conducție pe de altă parte. În acest fel, în prima aproximație putem scrie susceptivitatea independentă de temperatură sub forma mai multor aporturi distincte

$$\chi_0 = \chi_p + \chi_{\text{orb}} + \chi_{\text{dia}}, \quad (2)$$

unde  $\chi_p$  cuprinde susceptivitatea Pauli independentă de temperatură a electronilor din banda de conducție,  $\chi_{\text{orb}}$  cumulînd aporturile susceptivității orbitale, iar  $\chi_{\text{dia}}$  diamagnetismul scheletului ionic al compusului. Deși la prima vedere situația este simplă, estimarea valorilor lui  $\chi_p$  și  $\chi_{\text{orb}}$  se dovedește în majoritatea cazurilor dificilă datorită numărului mare de parametri relativ independenți ce le caracterizează. Ne vom referi pe rînd la fiecare din aceste categorii.



În urma formării compusului, la banda de conducție vor participa electronii 6s ai ceriului, 3s ai aluminiului, de asemenea electronii 5d ai ceriului (în ipoteza unei configurații 5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup> la trecerea din starea liberă în starea metalică), cât și electronii 3p ai aluminiului. În acest fel vom considera partenerii la conducție 3s<sub>Al</sub><sup>2</sup> + 6s<sub>Ce</sub><sup>2</sup> + 3p<sub>Al</sub><sup>1</sup> + 5d<sub>Ce</sub><sup>1</sup>. În primă aproximație considerăm că prin trecerea de la aproximația gazului electronic liber la electronii de conducție, densitatea de stări la nivelul Fermi nu se schimbă și aproximația de electroni liberi se păstrează. În acest caz susceptivitatea datorită electronilor s și p va fi  $\chi_{sp}^{s,p} = 33,5 \cdot 10^{-6}$  uem/mol. În ceea ce privește comportarea electronilor d, problema este ceva mai complexă. Astfel dacă se face abstracție de existența păturii 4f a ceriului, structura electronică rămasă o reproduce pe cea a lantanului [Xe] 5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>. Pe de altă parte la lantan ar trebui să se manifeste o simplă comportare independentă de temperatură a susceptivității, fapt infirmat de măsurătorile la temperaturi joase [9]. Acest lucru ar putea fi motivat pe de o parte de existența unui paramagnetism orbital dependent de temperatură [10], pe de altă parte de o eventuală modificare a densității de electronii d la suprafața Fermi la coborîrea temperaturii [11], dar ar putea fi explicat și pe baza unei parțiale localizări a păturii 5d [12].

Considerînd deci oportună o estimare separată a susceptivității Pauli pentru electronii 5d, de asemenea ținînd cont în continuare de modificarea densității de stări la aprecierea de ansamblu a influenței interacțiunilor de schimb și de corelație în banda de conducție, vom face și pentru acești electroni o aproximație de bandă parabolică cu  $m = m_e$ , astfel că  $\chi_p^d = 18 \cdot 10^{-6}$  uem/mol.

În acest fel valoarea totală a susceptivității Pauli în compus în aproximația de electroni liberi este  $\chi_p = 51,5 \cdot 10^{-6}$  uem/mol.

Prin trecerea de la aproximația de electroni liberi la starea metalică trebuie luate în considerare interacțiunile de schimb și corelare ce apar între electroni, de asemenea interacțiunile electron-fonon, care condiționează o creștere substanțială a susceptivității de spin.

Spre deosebire de toate celelalte pămînturi rare, ceriul are o căldură specifică electronică de o valoare mult superioară, prezentînd chiar o anomalie în acest sens și constituie una din cele mai mari călduri specifice electronice cunoscute pentru metale. Valoarea lui  $\gamma = 42$  mJ/mol °K<sup>2</sup> [13] sugerează o densitate electronică ridicată la nivelul Fermi. Calculul susceptivității Pauli pe baza acestei valori a lui  $\gamma$  pentru ceriu dă  $\chi_p = 576 \cdot 10^{-6}$  uem/mol, valoare mult superioară la  $31,9 \cdot 10^{-6}$  uem/mol calculată în baza modelului electronilor liberi. Deoarece măsurătorile de călduri specifice electronice sînt sensibile numai la cuplajul electron de conducție-fonon, neglijîndu-se cuplajul electron-electron, putem afirma că în cazul ceriului prin trecerea de la starea de electroni liberi la metal, susceptivitatea Pauli a crescut cu un factor egal cu 18.

Dacă pentru ceriu se aproximează susceptivitatea paramagnetică orbitală dată de electronul 5d<sup>1</sup> ca fiind 14

$$\chi_{orb}^{5d} \cong 4N_A \mu_B^2 n_{5d} \left( 1 - \frac{n_{5d}}{10} \right) \frac{1}{\Delta E_{5d}}, \quad (3)$$

unde  $\overline{\Delta E}_{5d} \cong 3$  eV,  $n_{5d}$  este numărul de electroni 5d per atom, iar  $N_A$  numărul lui Avogadro, se obține  $\chi_{orb}^{5d} = 38,8 \cdot 10^{-6}$  uem/mol.

În sfîrșit, pentru ceriu se poate considera paramagnetismul independent de temperatură de tip Van Vleck al electronilor 4f ca avînd valoarea  $\chi_{VV} = 50 \cdot 10^{-6}$  uem/mol.

Vom folosi datele obținute pentru metalul pur în estimarea contribuțiilor acestor susceptivități la CeAl.

Pentru trecerea de la metalele pure la compusul intermetalic, vom face o serie de presupuneri simplificatoare. În primul rând considerăm că funcțiile de undă  $3p$  ale aluminiului și  $5d$  ale ceriului nu se modifică esențial prin trecerea la compus. În acest caz pentru susceptivitatea paramagnetică orbitală a electronilor de conducție vom obține  $\chi_{orb}^{p,d} = 42 \cdot 10^{-6}$  uem/mol., la care se adaugă susceptivitatea Van Vleck a electronilor  $4f$ . Pentru aportul diamagnetic al scheletului ionic se obține la CeAl valoarea  $\chi_{ia} = 22 \cdot 10^{-6}$  uem/mol., fiind format din contribuțiile distincte de la ceriu ( $20 \cdot 10^{-6}$ ) și de la aluminiu  $2 \cdot 10^{-6}$  uem/mol.

În ceea ce privește paramagnetismul Pauli al electronilor de conducție cât și al diamagnetismului Landau, vom presupune că în urma formării compusului, densitatea de stări la nivelul Fermi, care în ceriul pur avea o valoare foarte ridicată față de cea pentru electroni liberi, va scădea la o valoare intermediară între cea a aluminiului pur și a ceriului pur. Având în vedere lipsa datelor de căldură specifică la acest compus, separarea contribuțiilor cuplajului electron-electron și electron-fonon este destul de dificilă, de aceea vom estima aportul lor comun. În acest sens, dacă luăm pentru factorul de amplificare a densității de stări valoarea 4,5 se va obține pentru susceptivitatea Pauli,  $\chi_p = 230 \cdot 10^{-6}$  uem/mol. Susceptivitatea Landau în metale este relativ puțin cunoscută, de aceea ne rezumăm la afirmația că este mai mică în valoare absolută decât  $1/3 \chi_p^{s,p,d}$ , adică  $\chi_L \cong -18 \cdot 10^{-6}$  uem/mol. Cu aproximațiile făcute mai sus, valoarea calculată a susceptivității independente de temperatură rezultă  $\chi_p = 280 \cdot 10^{-6}$  uem/mol în bună concordanță cu valoarea experimentală  $(275,5 \pm 10) \cdot 10^{-6}$  uem/mol.

2. *Forma liniei RMN.* Spectrul de RMN se prezintă sub formă relativ complexă (fig. 2), linia fiind foarte largă (43 Gs) la temperatura camerei, și este formată din mai multe maxime și minime distincte.

O justificare a acestei fizionomii o putem da dacă apelăm la structura presupusă a compusului, în care nucleele de aluminiu sînt dispuse în noduri cu simetrie mai joasă decît cubică, fapt care conduce la existența unor efecte intense de cvadripol. Pe de altă parte celula elementară a CeAl, ortorombică are localizați atomii de aluminiu în două poziții neechivalente [15], lucru care duce în mod implicit

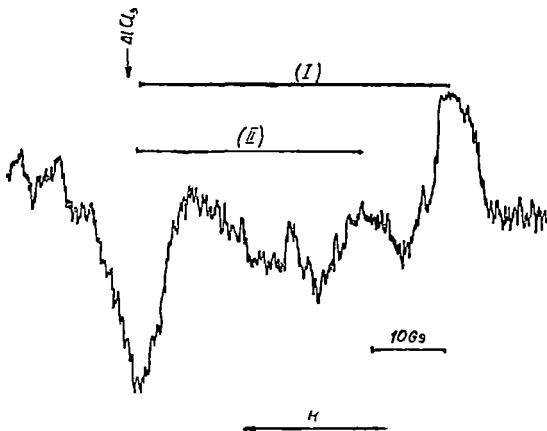


Fig. 2.

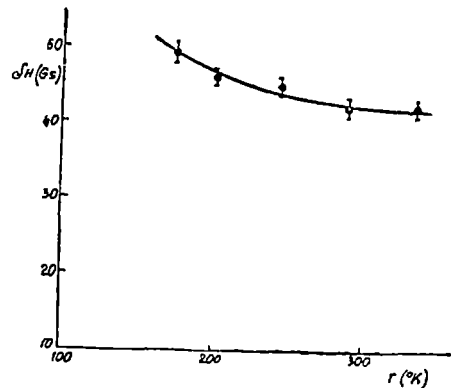


Fig. 3.

la o diferențiere a gradientilor de câmp electric pe nucleu (eq), respectiv la două valori distincte pentru constanta ( $e^2qQ/h$ ).

Din considerațiile de mai sus, putem atribui forma complexă a liniei, existenței concomitente a despicării de cvadripol de ordinul doi pentru cele două poziții neechivalente ale aluminiului, una avînd constanta ( $e^2qQ/h$ )<sub>I</sub> = 4,69 MHz, iar cealaltă valoarea ( $e^2qQ/h$ )<sub>II</sub> = 3,94 MHz. În această estimare am considerat ca efecte predominante în stabilirea formei liniei în primul rînd cuplajul de tip dipol nuclear ce duce la o lărgire asemănătoare cu a aluminiului metalic, la care se adaugă cuplajul indirect nuclear de tip RKKY și pseudodipolar care tinde să îngusteze linia de rezonanță și în sfîrșit cuplajul intens de cvadripol. Datorită valorii mari a constantelor  $e^2qQ/h$ , despicările cvadripolare de ordinul unu nu au putut fi observate mai ales dacă se ține seamă de intensitatea foarte redusă a sateliților.

Cele două valori pentru constanta ( $e^2qQ/h$ ) conduc la existența a doi gradienti diferiți pentru cîmpul electric în cele două noduri neechivalente.

Studiul formei liniei de rezonanță în funcție de temperatură la CeAl a pus în evidență o ușoară creștere a lărgimii ei o dată cu scăderea temperaturii sub 300°K (fig. 3), pe cînd la  $T > 300^\circ\text{K}$  nu au loc modificări sensibile. Lărgirea liniei o dată cu coborîrea temperaturii însoțită și de o modificare a alurei de la temperatura camerei, credem că se datorește într-o oarecare măsură existenței a două deplasări Knight care au o dependență de temperatură distinctă pentru cele două poziții neechivalente, linia corespunzătoare pozițiilor de tip I avînd  $(dK/dt)$  cu puțin mai mare decît cea corespunzătoare pozițiilor de tip II.

3. *Deplasarea Knight Al<sup>27</sup> în CeAl.* Linia RMN a Al<sup>27</sup> suferă o deplasare paramagnetică de frecvență de rezonanță aluminiului în compuși diamagnetici nemetalici, datorită unui complex de interacțiuni ce vor fi estimate în continuare. Vom caracteriza întregul semnal printr-o deplasare Knight medie, calculată în funcție de distanță între extremele semnalului în ansamblu. Eroarea nu este mare, deoarece interacțiunile magnetice caracteristice pentru cele două tipuri de noduri nu diferă mult de la un nod la altul, după cum vom vedea în cele ce urmează. Avînd în vedere această aproximație, deplasarea Knight Al<sup>27</sup> la temperatura camerei în CeAl este pozitivă și are valoarea  $K_{Al}$  ( $0,226 \pm 0,005$ )% față de +0,161%, deplasarea caracteristică pentru aluminiul metalic. Deplasarea Knight Al<sup>27</sup> în AlCe prezintă o dependență puternică de temperatură, crescînd o dată cu scăderea acesteia (fig. 4).

Pentru evaluarea teoretică a deplasării Knight este necesar să găsim valoarea cîmpului magnetic efectiv ce acționează asupra nucleului. Vom considera trei aporturi principale. Primul îl constituie cîmpul magnetic exterior  $H_0$ . Al doilea cuprinde un termen independent de temperatura  $\Delta H_0$  produs de polarizarea electronilor din banda de conducție ca urmare a interacțiunilor cu cîmpul exterior. Aici vom include și efectele cuplajului

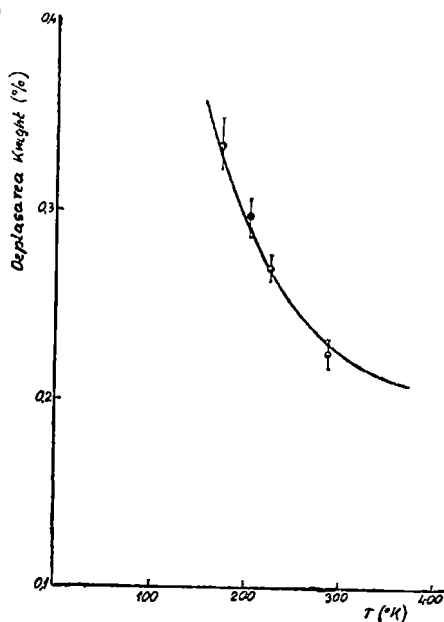


Fig. 4.

electron-fonon și electron-electron. În sfârșit, al treilea termen corespunde unui câmp datorat unei polarizări suplimentare a electronilor de conducție în urma interacțiunii de tip RKKY cu electronii  $4f$  ai ceriului. Ne vom opri pe scurt la ultimii doi termeni, primul conducând doar la despicarea Zeeman a nivelelor nucleare și respectiv determinând frecvența neperturbată de tranziție

Termenul  $\Delta H_0$  poate fi scris sub forma

$$\Delta H_0 = K_0 H_0, \quad (4)$$

unde  $K_0$  este deplasarea Knight independentă de temperatură. Aici se poate include în primul rând deplasarea condiționată de polarizarea uniformă a electronilor  $s$  de conducție, care vor da deplasarea Knight de contact, un termen legat de susceptivitatea orbitală a electronilor  $p$  și  $d$ , apoi aportul de polarizare internă a aceluiași electroni și în sfârșit corecția de deplasare chimică dată de partea diamagnetică a susceptivității independente de temperatură. De la bun început se vor face o serie de simplificări care nu modifică în esență rezultatele. În acest sens se va neglija aportul diamagnetic la deplasarea Knight, acesta fiind mic. Rămâne în final pentru deplasarea Knight independentă de temperatură

$$K_0 = K_s + K_{\text{orb}} + K_p, \quad (5)$$

În ceea ce privește termenul al treilea,  $\Delta H_{\text{RKKY}}$  este de forma

$$\Delta H_{\text{RKKY}} = K_1 H_0 \quad (6)$$

și după cum s-a amintit mai sus, este condiționat de polarizarea electronilor de conducție de către ionii de ceriu vecini

$$K_1 H_0 = C \Sigma s_e(R_{ij}), \quad (7)$$

unde indicele  $i$  se referă la nucleele de aluminiu, iar  $j$  la ionii de ceriu. Constanta  $C$  poate fi legată de  $K_s$ , observînd că

$$K_s H_0 = C \frac{1}{2} (n\uparrow - n\downarrow) \quad (8)$$

unde  $n\uparrow$  și  $n\downarrow$  sînt densitățile de electroni ( $s$ ) în prezența unui câmp exterior  $H_0$ . Pentru o bandă parabolică

$$n\downarrow - n\uparrow = \frac{Z}{V} \frac{3}{2} \frac{\mu_B H_0}{E_F} \quad (9)$$

de unde se găsește  $C$ . Luînd valoarea polarizării  $\vec{s}_e(R_{ij})$  în modelul lui de Gennes [16]

$$\langle \vec{s}_e(R_{ij}) \rangle = \frac{9\pi Z^2}{4V_0} \frac{\Gamma(g_J - 1)}{E_F} F(2k_F R_{ij}), \quad (10)$$

și pentru domeniul paramagnetic

$$g_J \mu_B \langle \vec{J}_j \rangle = \chi_f H_0, \quad (11)$$

unde cu  $\chi_f$  am notat susceptivitatea electronilor  $f$  per atom, în final vom primi pentru  $K_1$

$$K_1 = K_s \frac{\chi}{g_J \mu_B} \Gamma \frac{3\pi Z (g_J - 1)}{\mu_B} \Sigma F(2k_F R_{ij}), \quad (12)$$

unde vom nota

$$J_{sf} = -6\pi Z\Gamma\Sigma F(2k_F R_{ij}) \quad (13)$$

și deci pentru  $K_1$  primim

$$K_1 = K_s J_{sf} \frac{\chi_f (\xi_J - 1)}{2\xi_J \mu_B^2} \quad (14)$$

După cum se vede de mai sus constanta  $J_{sf}$  depinde în primul rând de valoarea atribuită lui  $k_f$  în sumă.

Rezultă deci pentru deplasarea Knight globală expresia

$$K = K_s \left[ 1 + \frac{J_{sf} (\xi_J - 1)}{2\xi_J \mu_B^2} \right] + K_{orb} + K_{pi} \quad (15)$$

Dacă vom reprezenta grafic dependența experimentală  $K/\chi_f$  vom obține o linie dreaptă ce va intersecta axa lui  $K$  în punctul  $K_0 = 0,09\%$ . Într-adevăr, din fig. 5 se observă dependența liniară a lui  $K$  de susceptivitatea  $\chi_f$ , fapt care confirmă eficiența mecanismului propus pentru apariția deplasării Knight în CeAl.

Din expresia (15) se poate determina valoarea integralei de schimb  $J_{sf}$  în cazul când pot fi estimate corect valorile pentru  $K_s$ ,  $K_{orb}$  și  $K_{pi}$ . Astfel, relația se mai scrie

$$K_s J_{sf} = \frac{K - K_0}{\chi_f^\alpha} \quad (16)$$

unde  $\alpha = \frac{\xi_J - 1}{2\xi_J \mu_B^2}$  și este constantă

pentru compus. Din valoarea experimentală dată lui  $K$ ,  $K_0$  și  $\chi_f$  se obține

$$K_s J_{sf} = 2,25 \cdot 10^{-6} \text{eV} \quad (17)$$

În cazul când contribuțiile  $K_{orb}$  și  $K_{pi}$  se neglijează atunci  $K_s \equiv K_0$  și găsim pentru  $J_{sf}$  valoarea  $J_{sf} = -0,25 \text{ eV}$ .

Precizarea contribuțiilor separate  $K_s$ ,  $K_{orb}$ ,  $K_{pi}$  este relativ dificilă, deoarece nu avem date suficiente pentru fiecare din ele. Dacă considerăm în prima aproximație contribuțiile  $K_{orb}$ ,  $K_{pi}$ , de același ordin de mărime ele fiind de semn contrar, putem neglija efectul lor față de valoarea totală a deplasării Knight independentă de temperatură.

IV. Concluzii. Din studiul susceptivității magnetice și a ab-

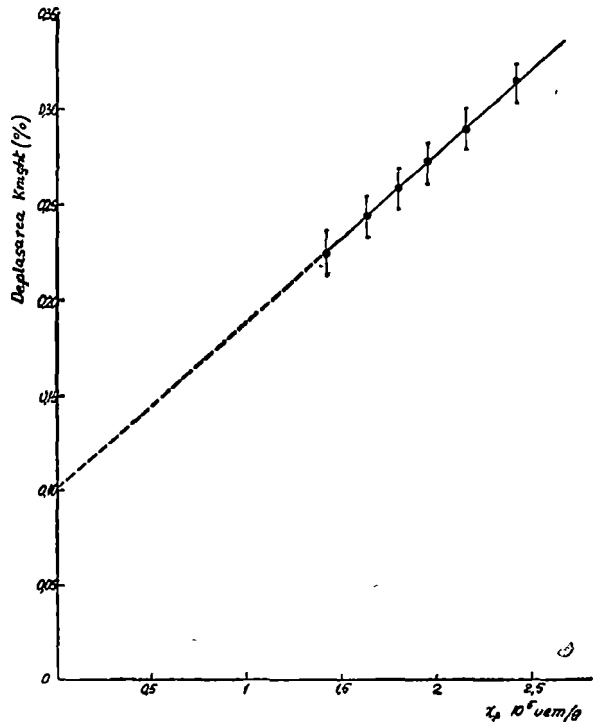


Fig. 5.

sorbției de rezonanță magnetică nucleară în CeAl, se desprind o serie de proprietăți caracteristice:

— Susceptivitatea macroscopică a compusului este determinată în principal de susceptivitatea electronilor  $4f$  ai ceriului care prezintă o dependență de temperatură de tip Curie-Weiss

$$\chi_f = \frac{0,71}{T + 3} \text{ uem/mol}$$

— În urma formării compusului, pătura  $4f$  este relativ puțin afectată, fapt atestat de valoarea momentului magnetic efectiv  $\mu_{ef} = 2,538 \mu_B$ , foarte apropiată de cea calculată pentru ionul liber ( $Ce^{3+}$ ).

— Pe de altă parte, electronii  $4f$  ai ceriului produc o polarizare negativă a electronilor de conducție printr-un mecanism de tip Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida, polarizare care prin câmpul suplimentar creat asupra nucleului de aluminiu, provoacă apariția unei deplasări Knight puternic dependente de temperatură. Intensitatea interacției de schimb  $4f$  — electroni de conducție este concretizată în valoarea integralei de schimb  $J_{sf} = -0,25 \text{ eV}$ . Semnul negativ a lui  $J_{sf}$  se datorează cuplajului antiferomagnetic între spinii localizați și spinii electronilor de conducție.

— În urma formării compusului, densitatea de stări la nivelul Fermi a electronilor de conducție crește mult față de valoarea pentru aluminiul pur, ducând implicit la o creștere substanțială a susceptivității Pauli independente de temperatură. Valoarea ridicată de densități de stări este de altfel caracteristică pentru elementele pământurilor rare și în mod special la ceriu. Existența acestei susceptivități, corelată cu contribuțiile paramagnetice orbitale și diamagnetice, este evidențiată pe de o parte prin apariția termenului independent de temperatură din susceptivitatea macroscopică a CeAl  $\chi = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ uem/g}$  cât și din existența unei deplasări Knight independente de temperatură a semnalului RMN la  $Al^{27}$  în compus ( $K_0 = 0,09\%$ ). Este evidentă în acest caz scăderea considerabilă a câmpului hiperfin per electron  $s$  asupra nucleului de aluminiu în compus față de cel din aluminiul pur. Valorile diferitelor contribuții la susceptivitatea macroscopică CeAl sînt date în tabelul 1.

Tabel 1

Valorile diferiților termeni din susceptivitatea CeAl (în  $10^6 \text{ uem/mol}$ )

$\chi_f(\text{exp})$ (300°K)	$\chi_p$	$\chi_{orb}^d$	$\chi_{VV}^{4f}$	$L$	$\chi_{dia}$	$\chi_0(\text{calc})$	$\chi_0(\text{exp})$	$\chi(\text{exp})$ (300°K)
2340	230	43	50	-18	-22	280	$275 \pm 10$	2600

— Existența a două noduri neechivalente pentru aluminiu în rețeaua cristalină CeAl, duce la existența a două configurații distincte spațiale ale câmpului electric creat de sarcinile ce înconjoară nucleele de aluminiu. Gradientii acestor câmpuri la nucleul de  $Al^{27}$  sînt  $q_I = 0,865 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$  și  $q_{II} = 0,727 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ . Ei au același ordin de mărime cu cel măsurat în  $CeAl_2$ , unde aluminiul de asemenea se găsește într-o poziție cu simetrie mai joasă decît cubică.

— O dată cu scăderea temperaturii, interacțiunea de schimb primește o pondere mai mare în raport cu celelalte interacțiuni, fapt ce se manifestă și în creșterea

rgimii liniei de rezonanță. Pe de altă parte deformarea liniei de rezonanță poate pusă în contul câmpurilor efective diferite create pe cele două noduri neechivalente ale aluminiului din rețeaua CeAl.

— Valoarea interacțiunii hiperfine cu nucleul de aluminiu în lipsa polarizării și schimb RKKY este foarte apropiată de cea manifestată în cazul LaAl. Acest lucru este confirmat de mărimile vecine ale deplasării Knight independentă de temperatură a CeAl (0,09%) față de  $(0,11 \pm 0,02)\%$  pentru LaAl, care de altfel manifestă un paramagnetism independent de temperatură datorită lipsei păturii 4f la titan.

(Intrat în redacție la 26 martie 1971)

#### BIBLIOGRAFIE

- 1. Jaccarino, V, Matthias, B T., Peter, M, Suhl, H, Wernick, J. H., Phys. Rev Letters, **5**, 221 (1960)
- 2. Van Diepen, A M, De Vijn, H W, Buschow, K. H. J, Phys. Status Solidi, **29**, 189 (1968).
- 3. Buschow, K H J, Fast, J P., Van Diepen, A M, De Vijn, H. W, Phys Status Solidi, **24**, 715 (1967)
- 4. Niculescu, V, Pop, Iuliu, Rosemberg, M, Phys Letters (sub tipar).
- 5. Ruderman, M A, Kittel, Ch, Phys Rev, **96**, 99 (1954).
- 6. Kasuya, T, Progr theor Phys, (Kyoto), **16**, 45 (1956).
- 7. Yesida, K., Phys Rev, **106**, 893 (1957).
- 8. Niculescu, V, Mandache, N, Pop, Iuliu, Studii și cerc. fiz (sub tipar)
- 9. Lock, J M, Proc. Roy Soc, B **70**, 566 (1957)
- 10. Clogston, A. M, Jaccarino, V., Yafet, Y, Phys Rev, **134**, 650 (1964)
- 11. Clogston, A M, Phys Rev, **136**, A 8 (1964)
- 12. Pop, Iuliu, *Magnetismul pământurilor rare*, Ed Acad. R SR Buc, 1968, p 235
- 13. Parkinson, D H, Roberts, I M, Proc. Roy Soc (London), B **70**, 471 (1957)
- 14. Gardner, W. E, Penfold, J, Phil Mag, **11**, 549 (1965)
- 15. Beale, Ch, Lemaire, R, Cr acad. Sci, **264** B, 887 (1967)
- 16. De Gennes, P. G., J Phys Radium, **23**, 510 (1962).

#### ЯМР ПОВЕДЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ CeAl

(Резюме)

В работе изучается интерметаллическое соединение CeAl посредством ЯМР и магнитной восприимчивости. Соединение имеет парамагнитное поведение, следуя закону Кюри-Вейсса, с добавочным членом зависящим от температуры терминем  $\chi_0 = 0,16 \cdot 10^{-6}$  эме/г. Выявляется сменная поляризация типа RKKY между электронами 4f и электронами проводимости, с отрицательной обменной константой  $J_{sf} = -0,25$  эв, указывающей на антиферромагнитный характер sf связи.

#### LE COMPORTEMENT RMN DU COMPOSÉ CeAl

(Résumé)

Les auteurs étudient le composé intermétallique CeAl, à l'aide de RMN et de la susceptibilité magnétique. Ce composé a un comportement paramagnétique suivant la loi de Curie-Weiss affectée d'un terme indépendant de la température  $\chi_0 = 0,16 \cdot 10^{-6}$  uem/g.

On met en évidence la polarisation d'échange de type RKKY entre les électrons 4f et les électrons de conduction, avec la constante d'échange négative  $J_{sf} = -0,25$  eV qui indique le caractère antiferromagnétique du couplage sf.





# SPIN WAVES SPECTRUM FOR THE b.c.c. SYSTEMS IN THE HEISENBERG MODEL

V. CRIŞAN and M. CRIŞAN

**1. Introduction.** The spin—waves approximation for the Heisenberg model well-known for the ferro and antiferromagnetic coupling [1]. However an explicit calculation of the dispersion law was given only for ferrimagnetic spinel structure by Kaplan [2] and for ferromagnetic f.c.c. structure by Leonid Natoli [3]. On the other hand, the experimental results pointed out a large class of compounds and alloys with b.c.c. structure as being ferro or especially antiferromagnetics, the purpose of this paper being to study the spin waves spectrum for this system using the Heisenberg model.

The calculations will be performed using a general Hamiltonian containing the interactions from the same magnetic sublattice ( $J_{AA}$ ,  $J_{BB}$ ) and between two different sublattices  $J_{AB}$ .

The equation of motion—method has been adopted in order to obtain the spectral spectrum in R.P.A. approximation.

The special cases with concrete applications have been discussed in the last part of the paper.

**2. The Heisenberg model for the b.c.c. ferromagnetic system.** We shall consider the b.c.c. cell, and if the corner sites and the center sites will be called with  $A$  and  $B$  respectively, the Hamiltonian of the magnetic interactions:  $A-A$ ,  $B-B$  and  $A-B$  may be written:

$$H = -J_{AA} \sum_{\langle i, i' \rangle} \vec{S}_i^A \vec{S}_{i'}^A - J_{BB} \sum_{\langle j, j' \rangle} \vec{S}_j^B \vec{S}_{j'}^B - 2J_{AB} \sum_{\langle i, j \rangle} \vec{S}_i^A \vec{S}_j^B - \mu g_A \sum_i \vec{H} \vec{S}_i^A - \mu g_B \sum_j \vec{H} \vec{S}_j^B$$

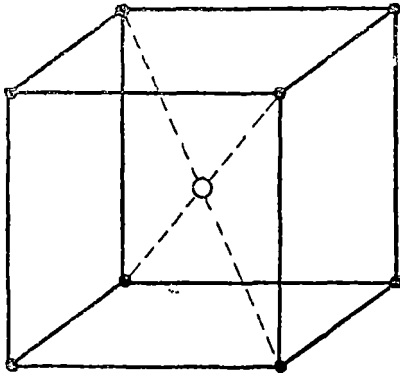
where:  $J_{AA}$  is the exchange integral in the  $A$  sublattice

$J_{BB}$  is the exchange integral in the  $B$  sublattice.

$J_{A-B}$  is the exchange integral between the magnetic atoms of  $A$  and  $B$  sublattices  $H$  is the magnetic field.

In the b.c.c. lattice the number of neighbours for each kind of magnetic atoms are:

$$Z_{AA} = 6 \quad Z_{BB} = 6 \quad Z_{AB} = 8 \quad Z_{BA} = 8$$



The magnetic structure of b.c.c. system is shown in Fig. 1. so we can take as primitive vectors of the unitary primitive cell:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a(1, 0, 0) & \vec{a}_2 &= a(0, 1, 0) \\ \vec{a}_3 &= a(0, 0, 1)\end{aligned}$$

The atomic positions in the b.c.c. unit cell are given by:

$$\begin{aligned}\vec{\rho}_1 &= \frac{a}{2}(1, 1, 1) \\ \vec{\rho}_2 &= 0\end{aligned}$$

and the general location of the sites is:

$$\vec{r}_\beta = \vec{R}_n + \vec{\rho}_\beta \begin{cases} \beta = 1 \text{ for } B \text{ sites} \\ \beta = 2 \text{ for } A \text{ sites} \end{cases}$$

where:

$$\begin{aligned}\vec{R}_n &= n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 & n_i &= 1, 2, \dots, N_i \\ N &= N_1 N_2 N_3 & i &= 1, 2, 3\end{aligned}$$

The problem is to diagonalize the Hamiltonian (2.1) using some approximation. In order to diagonalize the Hamiltonian (2.1) we write down the Holstein-Primakoff transform:

$$\begin{aligned}S^+(\vec{r}_\beta) &= (2S_\beta)^{\frac{1}{2}} a_{\vec{r}_\beta}^+ = \left(\frac{2S_\beta}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\vec{k}} \exp[-i\vec{k}\vec{r}_\beta] b_{\vec{k}\beta}^+ \\ S^-(\vec{r}_\beta) &= (2S_\beta)^{\frac{1}{2}} a_{\vec{r}_\beta}^- = \left(\frac{2S_\beta}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\vec{k}} \exp[i\vec{k}\vec{r}_\beta] b_{\vec{k}\beta}^-\end{aligned} \quad (2)$$

$$S^r(\vec{r}_\beta) = S_\beta - a_{\vec{r}_\beta}^+ a_{\vec{r}_\beta}^- = S_\beta - \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \exp[i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{r}_\beta] b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}'\beta}^+$$

with the condition:

$$\sum_n \exp[i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{R}_n] = N \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \quad (2)$$

Now we substitute eqs. (2.3) the Hamiltonian (2.1) the simple terms being :

$$\begin{aligned} \sum_{\langle i,i' \rangle} S_i^{Ax} S_{i'}^{Ax} &= HZ_{AA} S_A^2 - 2Z_{AA} S_A \sum_{k_2} b_{k_2}^+ b_{k_2} \\ \sum_{\langle i,i' \rangle} S_i^{A+} S_{i'}^{A-} &= 2S_A Z_{AA} \sum_{\varphi_{k_2}} b_{k_2} b_{k_2}^+ \\ \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^{Ax} S_j^{Bx} &= S_A S_B N Z_{AB} - S_A Z_{BA} \sum_K b_{k_1}^+ b_{k_1} - S_B Z_{AB} \sum_K b_{k_2}^+ b_{k_2} \\ \sum_{\langle ij \rangle} S_i^{A+} S_j^{B-} &= 2(S_A S_B)^{\frac{1}{2}} \sum_K X_k b_{k_2} b_{k_1}^+ \end{aligned}$$

where :

$$X_K = \sum_{\delta=1}^8 \exp [i \vec{k} \vec{\tau}_{12}^{\delta}] \gamma_k = \frac{2}{Z_{AA}} \sum_{i=1}^8 \exp [i \vec{k} \vec{a}_i]$$

and the vectors  $\vec{\tau}_{12}^{\delta}$  are given by :

$$\begin{aligned} \vec{\tau}_{12}^{\delta} &= \frac{1}{2} a [(1, 1, 1); (1, -1, 1); (1, -1, -1); (1, 1, -1); (-1, -1, -1); \\ &(-1, 1, -1); (-1, 1, 1); (-1, -1, 1)] \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} Re X_K^k &= 8 - k^2 a^2 & Im X_k &= 0 \\ Re \gamma_k &= 6 - k^2 a^2 \end{aligned}$$

Finally, collecting all these terms the Hamiltonian becomes :

$$\begin{aligned} H &= C_0 - \sum_K [C_2 b_{k_2}^+ b_{k_2} + C_3 b_{k_2} b_{k_2}^+ + C_1 b_{k_1}^+ b_{k_1} + C_4 b_{k_1} b_{k_1}^+ + C_5 (b_{k_2} b_{k_1}^+ + b_{k_1}^+ b_{k_2})] \\ C_0 &= -\mu g_A N H S_A - \mu g_B N H S_B - J_{AA} N Z_{AA} S_A^2 - J_{BB} N Z_{BB} S_B^2 - 2J_{AB} N Z_{AB} S_A S_B \\ C_1 &= -\mu g_B H + S_B Z_{BB} J_{BB} \gamma_k - 2I_{AB} Z_{BA} S_A - 2J_{BB} S_B Z_{BB} \\ C_2 &= -\mu g_A H + S_A Z_{AA} J_{AA} \gamma_k - 2J_{AB} Z_{BA} S_B - 2I_{AA} S_A Z_{AA} \\ C_3 &= I_{AA} S_A Z_{AA} \gamma_k \\ C_4 &= I_{BB} S_B Z_{BB} \gamma_k \\ C_5 &= 2J_{AB} (S_A S_B)^{\frac{1}{2}} X_k \end{aligned}$$

**3. Equation of motion.** The equation of motion for a quantum operator is:

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

or if the Fourier transform is used (3.1) becomes :

$$\omega b = [b, H] \quad (3.2)$$

For our problem we use the operator  $c_{k\lambda}$  defined as :

$$c_{k\lambda} = \sum_{\mu}^2 \alpha_{\lambda\mu} b_{k\mu} = \alpha_{\lambda 1} b_{k_1} + \alpha_{\lambda 2} b_{k_2} \quad (3.3)$$

and the equation (3.2) takes the form :

$$-\omega \lambda (b_{k_1} b_{k_2}) \begin{pmatrix} \alpha_{\lambda 1} \\ \alpha_{\lambda 2} \end{pmatrix} = \alpha_{\lambda 1} (C_1 b_{k_1} + C_4 b_{k_1} + C_5 b_{k_2}) + \alpha_{\lambda 2} (C_2 b_{k_2} + C_3 b_{k_2} + C_5 b_{k_1}) \quad (3.4)$$

This equation can be written in the matrix form :

$$\begin{pmatrix} C_1 + C_4 & ; & C_5 \\ C_5 & ; & C_2 + C_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\lambda 1} \\ \alpha_{\lambda 2} \end{pmatrix} = -\omega_{\lambda}(k) \begin{pmatrix} \alpha_{\lambda 1} \\ \alpha_{\lambda 2} \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

The solution of this equation is :

$$\begin{vmatrix} C_1 + C_4 + \omega_{\lambda} & , & C_5 \\ C_5 & ; & C_2 + C_3 + \omega \end{vmatrix} = 0$$

and explicitly the roots will be :

$$2\omega_1 = -(C_1 + C_2 + C_3 + C_4 - [(C_1 + C_2 + C_3 + C_4)^2 - 4(C_1 + C_4)(C_2 + C_3) - 4C_5^2]^{\frac{1}{2}}) \quad (3.6)$$

$$2\omega_2 = -(C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + [(C_1 + C_2 + C_3 + C_4)^2 - 4(C_1 + C_4)(C_2 + C_3) - 4C_5^2]^{\frac{1}{2}})$$

Before working more on these solutions we shall consider the special case :

$$J_{AA} = J_{BB} = 0$$

and the solutions (3.6) will be :

$$\begin{aligned} \omega_1(k) &= 2I_{AB}SZ - 2I_{AB}SX_k \\ \omega_2(k) &= 2I_{AB}SZ + 2I_{AB}SX_k \end{aligned} \quad (3.7)$$

where :

$$X_k = \sum_{\delta=1}^8 e^{i k \cdot \vec{\tau}_{\delta}}$$

For the b.c.c. lattice the value of  $X_k$  may be performed :

$$X_k = 8 - a^2 k^2$$

and (3.7) will be :

$$\begin{aligned} \omega_1(k) &= 16J_{AB}Sa^2k^2 \\ \omega_2(k) &= -16J_{AB}Sa^2k^2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

where the negative values of  $\omega$  will be avoided. If  $J_{AB} \gg J_{BB}$  and  $J_{AA} \gg J_{BB}$  the expressions (3.6) become:

$$2\omega_1(k) = 32J_{AB}S + 2J_{AA}Sa^2k^2 + 4S \left[ \left( J_{AB} + \frac{1}{4} J_{AA} \right) a^4k^4 - 16J_{AB}^2a^2k^2 + 62J_{AB}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.9)$$

$$2\omega_2(k) = 32J_{AB}S + 2J_{AA}Sa^2k^2 - 4S \left[ \left( J_{AB} + \frac{1}{4} J_{AA} \right) a^4k^4 - 16J_{AB}^2a^2k^2 + 62J_{AB}^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

where:

$$\gamma_k = 1 - \frac{k^2a^2}{6}$$

a more general dispersion law for the ferromagnetic case. In this case we have obtained a quadratic dispersion law that is in agreement with the ferromagnetic behaviour of the system.

4. **The Heisenberg model for the b.c.c. antiferromagnetic system.** The Hamiltonian (2.1) will be written as:

$$H = -\mu g_V \sum_i \vec{H} \vec{S}_i^{A*} - \mu g_B \sum_j \vec{H} \vec{S}_j^{B*} - 2J_{AB} \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i^A \vec{S}_j^B \quad (4.1)$$

where:  $J_{AA}$  and  $J_{BB}$  have been neglected.  $2J_{AB} = J$

The Holstein - Primakoff transform for this case will be:

$$\begin{aligned} S_i^{A+} &= \left( \frac{2S}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_K \exp[-i\vec{k}x] b_{k_i} \\ S_i^{A-} &= \left( \frac{2S}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_K \exp[i\vec{k}x] b_{k_i}^+ \\ S_i^{A*} &= S - \frac{1}{N} \sum_K \exp [i(\vec{k} - \vec{k}')x] b_{k_i}^+ b_{k_i} \\ S_j^{B+} &= \left( \frac{2S}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_K \exp [-i\vec{k}x] b_{k_j}^+ \\ S_j^{B-} &= \left( \frac{2S}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_K \exp [i\vec{k}x] b_{k_j} \\ S_j^{B*} &= -S + \frac{1}{N} \sum_B \exp[-i(\vec{k} - \vec{k}')x] b_{k_2}^+ b_{k_2} \end{aligned} \quad (4.2)$$

and the Hamiltonian (4.1) becomes:

$$H = -\frac{1}{2} S^2 NZJ + SJZ \sum_{k_2} [b_{k_1}^+ b_{k_2} + b_{k_2}^+ b_{k_1} + X_k (b_{1k} b_{k_2} + b_{k_1}^+ b_{k_2}^+)] \quad (4.3)$$

In order to apply the same method for the calculation of the energetical spectrum the transforms (3.3) will be:

$$\begin{aligned} c_{k\lambda} &= U_k b_{k_1} - V_{k_1} b_{k_2} \\ d_{k\lambda} &= U_k b_{k_2} - V_{k_1} b_{k_2}^+ \end{aligned} \quad (4.4)$$

with the commutation relations:

$$[c_k, c_k^+] = [d_k, d_k^+] = 1 \quad [c_k, d_k] = 0 \quad U_k^2 - V_k^2 = 1 \quad (4.5)$$

The equations of motions:

$$\begin{aligned} [c_{k\lambda}^+, H] &= \omega_{k\lambda} c_{k\lambda}^+ \\ [d_{k\lambda}^+, H] &= \omega_{k\lambda} d_{k\lambda}^+ \end{aligned} \quad (4.6)$$

give us the algebraic equation:

$$\begin{pmatrix} -SZJ & -SZJX_k \\ SZJX_k & SZJ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_k \\ V_k \end{pmatrix} = \omega_{k\lambda} \begin{pmatrix} U_k \\ V_k \end{pmatrix}$$

and the energetical spectrum will be:

$$\omega_{k\lambda} = \mp SZJ [1 - X_k^2]^{\frac{1}{2}} \quad (4.7)$$

where the Zeman term has been neglected and

$$X_k = \frac{1}{Z} \sum_{\delta}^s \exp [i\vec{k}\vec{\tau}_{12}^{\delta}]$$

Performing the sum on  $X_k$  we obtain:

$$\omega_{k\lambda} = \mp ZSJ \left[ 1 - \cos^2 \frac{ak_x}{2} \cos^2 \frac{ak_y}{2} \cos^2 \frac{ak_z}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.8)$$

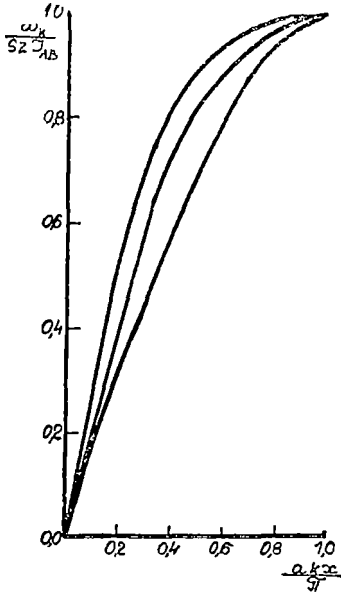


Fig. 2.

the general form of the energetical spectrum for the antiferromagnetic case.

Let us consider the directions:

- a) [1, 0, 0];    b) [1, 1, 0];    c) [1, 1, 1]

the expression (4.8) will be:

$$\omega_k^{(a)} = SZJ \sin \frac{ak_x}{2}$$

$$\omega_k^{(b)} = SZJ \sin \frac{ak_x}{2} \left[ 1 + \cos^2 \frac{ak_x}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.9)$$

$$\omega_k^{(c)} = SZJ \sin \frac{ak_x}{2} \left[ 1 + \cos^2 \frac{ak_x}{2} + \cos^4 \frac{ak_x}{2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

We made the numerical calculations for (4.9) the results being shown in fig. 2.

**5. Conclusions.** We have obtained the concrete form of the dispersion law for b.c.c. systems with ferromagnetic respectively antiferromagnetic coupling. The essential difference is the  $k^2$ -type dispersion law for the ferromagnetic system whereas for the antiferromagnetic coupling the  $k$  - type is evident.

The authors wish to acknowledge Prof. Dr. Iuliu Pop for helpful discussions on the subject.

(Received March 15, 1971)

#### REFERENCES

1. Mattis, D. C., *The Theory of Magnetism*, Harper and Row Publishers New York, 1965.
2. Kaplan, T., *Phys Rev*, **109**, 782 (1958).
3. Leon, F., Natoli, C., *Nuovo Cimento*, L.V. B, **21** (1968).

#### SPECTRUL UNDELOR DE SPIN ÎN SISTEME b.c.c. ÎN MODELUL HEISENBERG

(Rezumat)

Folosind metoda ecuațiilor de mișcare se calculează spectrul undelor de spin pentru sisteme cubice cu volum centrat. Calculele numerice sînt efectuate pentru cazul unui cuplaj antiferromagnetic.

#### СПЕКТР СПИНОВЫХ ВОЛН В СИСТЕМАХ О.Ц.К. В МОДЕЛИ ГЕЙЗЕНБЕРГА

(Резюме)

Используя метод уравнений движения, авторы вычисляют спектр спиновых волн для кубических систем с центрированным объемом. Числовые вычисления произведены для случая антиферромагнитной связи.





# ON THE METALLIC ELECTRON CORRELATIONS

C. CODREANU, P. TĂTARU-MIHAI

1. **Introduction.** The experimental studies carried out in the past few years in the solid state physics showed the necessity to consider, for many important phenomena, the electron—electron correlations. This determined a revival of the studies on the metallic electron correlations.

Usually this problem has been studied by using the R.P.A. method [1], [2], [3], which allows calculating the dielectric function of the system. Unfortunately it has been observed that the values corresponding to the correlation energy are much greater than those experimentally obtained. Hubbard [4] and Nozières and Pines [5] proposed some improvements of the above mentioned method but although the results are better, the difficulty is still present. What causes this discrepancy is the neglect of the "short—range" interactions i.e. the local field corrections.

A method has recently been suggested [6] permitting to take into consideration the above mentioned factor and to bypass, to some extent, these difficulties. The basic idea is to write the biparticle distribution function in the following form

$$f(\vec{x}, \vec{p}, \vec{x}', \vec{p}', t) = f(\vec{x}, \vec{p}, t)f(\vec{x}', \vec{p}', t)g(|\vec{x} - \vec{x}'|) \quad (1.1)$$

where

$$\begin{aligned} g(|\vec{x} - \vec{x}'|) &\rightarrow 1 \\ |\vec{x} - \vec{x}'| &\rightarrow \infty \end{aligned} \quad (1.2)$$

This factorization cuts out the equations hierarchy and permits calculating, in a self—consistent manner, some of the physical properties of the solids. We remember that a similar formalism (with some little modifications) has been used in earlier papers [7], [8], [9].

We shall proceed now to present the content of our paper. By using a variational procedure and the idea suggested in the papers [6], [7] one calculates the correlation energy for an electron system.

In the Section 2 we shortly present the formalism of Singwi et al [6]. In the Section 3 by using a variational method (we shall utilise appropriately defined units) the correlation energy is calculated for a system of fermions. The comparison with the results obtained in the previous papers and a short discussion is given in the Section 4.

**2. The Singwi formalism.** In the following we shall present the Singwi formalism for a classical system of fermions. The obtained results can be straightforwardly extended to the cuantic case.

Let be a classical multielectronic system for which the uniparticle distribution function  $f(\vec{x}, \vec{p}, t)$  in the presence of an external potential  $V_e(\vec{x}, t)$  satisfies the following kinetic equation

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \nabla_{\vec{x}} f - \nabla_{\vec{x}} V_e \nabla_{\vec{p}} f - \int \nabla_{\vec{x}} \Phi(|\vec{x} - \vec{x}'|) \nabla_{\vec{p}} f(\vec{x}, \vec{p}, \vec{x}', \vec{p}', t) d\vec{x}' d\vec{p}' = 0 \quad (2.1)$$

where  $\Phi(\vec{x})$  is the coulombian potential and  $f(\vec{x}, \vec{p}, \vec{x}', \vec{p}', t)$  is the biparticle distribution function. In order to cut out the hierarchy and to take into consideration the electron correlations we shall utilise the factorisation (1.1). Moreover we linearise the uniparticle distribution function as follows:

$$f(\vec{x}, \vec{p}, t) = f_0(\vec{p}) + f_1(\vec{x}, \vec{p}, t) \quad (2.2)$$

where  $f_1$  is the deviation from the equilibrium distribution function  $f_0$ . By substituting the relation (2.3) into (2.1) and utilising the factorisation (1.1) one obtains

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \vec{v} \nabla_{\vec{x}} f_1 - \nabla_{\vec{x}} V_e \nabla_{\vec{p}} f_0 - \int \nabla_{\vec{x}} \psi(|\vec{x} - \vec{x}'|) \cdot f_1(\vec{x}', \vec{p}', t) \nabla_{\vec{p}} f_0(\vec{p}) d\vec{x}' d\vec{p}' = 0. \quad (2.3)$$

where

$$\nabla_{\vec{x}} \psi(|\vec{x} - \vec{x}'|) = g(|\vec{x} - \vec{x}'|) \nabla_{\vec{x}} \Phi(\vec{x}). \quad (2.4)$$

From the equations (2.3) and (2.4) it results that the effective electric field per particle is

$$\begin{aligned} E_{eff} = & - \nabla_{\vec{x}} V_e - \int \nabla_{\vec{x}} \Phi(|\vec{x} - \vec{x}'|) f_1(\vec{x}', \vec{p}', t) d\vec{x}' d\vec{p}' - \\ & - \int [g(|\vec{x} - \vec{x}'|) - 1] \nabla_{\vec{x}} \Phi(|\vec{x} - \vec{x}'|) f_1(\vec{x}', \vec{p}', t) d\vec{x}' d\vec{p}' \end{aligned} \quad (2.5)$$

where the last term is the local field correction and arises from the short-range interaction. We mention that this term does not appear in the R.P.A. formalism.

A Fourier transformation of the relation (2.4) is performed

$$[g(x) - 1] \rightarrow \frac{1}{n} [S(q) - 1] \quad (2.6)$$

where  $n$  is the number density. The result is:

$$\varepsilon(q, \omega) = 1 + \frac{Q_0(\vec{q}, \omega)}{1 - G(\vec{q}) Q_0(q, \omega)} \quad (2.7)$$

where

$$G(\vec{g}) = - \frac{1}{n} \int \frac{\vec{q} \vec{q}'}{q^2} [S(q - q') - 1] \frac{d\vec{q}'}{(2\pi)^3} \quad (2.8)$$

and

$$Q_0 = -\Phi(q) \chi^0(q, \omega), \quad \Phi(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (2.9)$$

Here  $\chi_0$  is the usual polarizability for the free electron. With these results one can calculate  $S(q)$  and  $\epsilon(q, \omega)$  in a self consistent manner. As starting value  $S_{HF}$  (the Hartree-Fock approximation) is introduced in (2.8) and then in (2.7). With this value for  $\epsilon(q, \omega)$  one calculates  $S(q)$  employing the well-known relation

$$S(q) = -\frac{q^2}{4\pi^2 e^2} \int_0^\infty \text{Im} [\epsilon(q, \omega)]^{-1} d\omega \quad (2.10)$$

In the paper [6] this procedure has been iterated for ten times, the obtained results being in good agreement with the experimental ones.

**3. The variational method.** In the following we shall work with the reduced density matrices and therefore we consider to present the definition and the basic properties of these ingredients [8], [9].

We consider a multifermionic system in a determined volume  $V$  and we shall neglect the three and multiparticle interactions. The density matrix of the system is

$$\Gamma^{(N)}(x'_1, x'_2, \dots, | \beta | x_1, x_2, \dots) = \psi^*(1', 2', \dots) e^{-\beta H} \psi(1, 2, \dots) \quad (3.1)$$

where  $\beta = (kT)^{-1}$ ,  $H$  is the hamiltonian of the system and  $\psi(1, 2, \dots)$  is the corresponding wave function. The abridged notations  $1, 2, \dots$  refer to particles,  $1, 2, \dots$  ( $1 = (x_1, t)$ ,  $2 = (x_2, t) \dots$ ). We note  $d\{N\} = dx_1 dx_2 \dots$  and we can define the matrix elements of the reduced density matrix.

$$\Gamma^{(1)}(x'_1 | \beta | x_1) = N \int \dots \int \psi^*(1', N-1) e^{-\beta H} \psi(1, N-1) d\{N-1\} \quad (3.2)$$

$$\Gamma^{(2)}(x'_1, x'_2 | \beta | x_1, x_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \psi^*(1', 2', N-2) e^{-\beta H} \psi(1, 2, N-2) d\{N-2\} \quad (3.3)$$

The basic properties of these quantities are:

a) Hermiticity:

$$\Gamma^{(1)}(x'_1, x_1) = \Gamma^{(1)*}(x_1, x'_1) \quad (3.4)$$

$$\Gamma^{(2)}(x'_1, x'_2, x_1, x_2) = \Gamma^{(2)*}(x_1, x_2, x'_1, x'_2)$$

b) Symmetry:

$$\Gamma^{(2)}(x'_1, x'_2, x_1, x_2) = \pm \Gamma^{(2)}(x'_2, x'_1, x_1, x_2) \quad (3.5)$$

c) Integrability:

$$\int \dots \int \Gamma^{(N)} d\{N\} = \frac{1}{N} \int \Gamma^{(1)} dx = 1. \quad (3.6)$$

d) Recurrence:

$$\Gamma^{(1)}(x'_1, x_1) = \frac{2}{N-1} \int \Gamma^{(2)} x_2. \quad (3.7)$$

If the interaction forces do not depend on position and spin and if  $N, V \rightarrow \infty$ , then  $H$  depends only on the variables  $R = |x'_1 - x_1|$  and  $r = |x_2 - x_1|$ , such that

$$\Gamma^{(1)}(x'_1, x_1) = \frac{N}{V} \rho_1(R), \quad \rho_1^{(0)} = 1. \quad (3.8)$$

and

$$\Gamma^{(2)}(x'_1, x'_2, x_1, x_2) = \frac{1}{2} \left( \frac{N}{V} \right)^2 \rho_2(r) \quad (3.9)$$

where  $\rho_2(r)$  is the pair distribution function utilised in the statistical mechanics, too. Note that the Fourier transformation of  $\rho_1(r)$  has an obvious physical meaning

$$\begin{aligned} R \rho_1(R) &= \frac{N}{V} \int_0^\infty kn(k) \sin 2\pi k R dk. \\ kn(k) &= 2 \frac{N}{V} \int_0^\infty R \rho_1(R) \sin 2\pi k R dR \end{aligned} \quad (3.10)$$

where  $n(k)$  is the particle number density in the space  $k$ .

If we introduce the dimensionless variables

$$\begin{aligned} \varepsilon &= r/r_B, \quad \varepsilon_0 = l/r_B \\ \tau &= 2\pi k r_B, \quad \tau_0 = 2\pi k_F r_B \end{aligned} \quad (3.11)$$

where  $r_B$  is the first Bohr radius and  $l$  and  $k_F$  are defined by  $\frac{4\pi l^3}{3} = \frac{N}{V}$  and  $\frac{8\pi}{3} k_F^3 = \frac{N}{V}$ , respectively, then the relations (3.10) become:

$$\tau n(\tau) = \frac{3}{\varepsilon_0^3} \int_0^\infty \xi \rho_1(\xi) \sin \xi \tau d\xi \quad (3.12)$$

$$\xi \rho_1(\xi) = \frac{2\varepsilon_0^3}{3\pi} \int_0^\infty \tau n(\tau) \sin \xi \tau d\tau \quad (3.13)$$

From (3.13) and the normalization condition one derives:

$$\frac{2}{3\pi} \varepsilon_0^3 \int_0^\infty \tau^2 n(\tau) d\tau + \frac{n(0)}{N} = 1. \quad (3.14)$$

Let us derive now the relation between  $\rho_1$  and  $\rho_2$ .

When the electrons interaction is turned out one has [7]

$$\rho_{20}(r) = \rho_{20}(\xi) = 1 - \frac{1}{2} \rho_{10}^2(\xi) \quad (3.15)$$

When the interaction is present one can utilise the relation proposed by M a y e r [7] (which is analogous with that derived by Singwi et al),

$$\rho_2(\xi) = \left[ 1 - \frac{1}{2} \rho_1^2(\xi) \right] [1 - k(\xi)] \quad (3.16)$$

where  $k(\xi)$  is an arbitrary function ( $k(\xi) \leq 1$ ).

The normalization condition combined with the recurrence leads to

$$\frac{1}{3\pi} \xi_0^3 \int_0^\infty \tau^2 n^2(\tau) d\tau + \frac{3}{\xi_0^3} \int_0^\infty \left[ 1 - \frac{1}{2} \rho_1^2(\xi) \right] k(\xi) \xi^2 \xi^2 d\xi = 1 \quad (3.17)$$

(an analogon of the Parseval's theorem).

Moreover we have the obvious relations

$$\frac{1}{3\pi} \int_0^\infty \xi_0^3 \tau^2 n^2(\tau) d\tau \leq 1. \quad (3.18)$$

and

$$\frac{3}{\xi_0^3} \int_0^\infty \left[ 1 - \frac{1}{2} \rho_1^2(\xi) \right] k(\xi) \xi^2 d\xi \leq 1 \quad (3.19)$$

With these results we can proceed now to present our variational procedure. As we have an electron system we can utilise the Pauli exclusion principle written in form

$$0 \leq n(k) = n(\tau) \leq 2. \quad (3.20)$$

We shall determine  $k(\xi)$  such that  $n(k)$  will be 2 or 0. Obviously the problem is meaningful for a defined variation domain of the momenta

$$n(\tau) = \begin{cases} 2 & 0 \leq \tau \leq \tau_2 \\ n(k) & \tau_2 \leq \tau \leq \tau_0 \\ 0 & \tau > \tau_0 \end{cases} \quad (3.21)$$

and

$$n(\tau_0) = 0, \quad n(\tau_2) = 2 \quad (3.22)$$

where

$$\tau_0 = 2\pi k_F r_B.$$

We choose

$$\tau_2 = 2\tau_0 - \tau_0 + \dots = \tau_0 + \quad (3.23)$$

As the starting value we consider the  $\rho_1(\xi)$  corresponding to interaction turned out i.e.

$$\rho_{10}(\xi) = \left( \frac{9\pi}{2\xi^3 \tau_0^3} \right)^{1/2} J_{3/2}(\xi \tau_0) \quad (3.24)$$

where  $J_{3/2}(\xi \tau_0)$  is the Bessel function. For  $k(\xi)$  we consider the starting value  $k(\xi) = 1$ .

After three iterations one obtains for  $\gamma = \frac{1}{2\rho_F} \int_0^\infty [k(q) - 1] dq$  (a quantity which will be utilised to calculate the correlation energy) the values (Table 1):

Table 1

$k(\xi)$	1	$1/\xi$	$1/\xi^2$	$1/\xi^3$
$r_B$	1	2	3	4
$r$	0,44	0,49	0,50	0,52

The obtained results are in agreement with those derived in [6]. With these result one can immediately calculate the correlation energy

$$E_s = \frac{1}{r_s^2} \int_0^{M_s} \left[ -\frac{4}{\pi} \left( \frac{9}{4} \pi \right)^{1/3} \gamma(r_s) + 0,915 \right] dr_s R_\gamma. \quad (3.25)$$

It is obtained (Table 2)

*Table 2*

$r_s$	1	2	3	4
$E_c$	-0,120	-0,100	-0,076	-0,070

These results are again in good agreement with those obtained by Singwi et al [6]

**4. Discussion.** By using a variational method and the idea suggested in the papers [6], [7] we have calculated the correlation energy for a system of electrons. The obtained results are in good agreement with those derived in [6].

We present in the Table 3 our results and those derived in the previous paper (Table 3).

*Table 3*

$r_s$	1	2	2	4
$E_{\text{Singwi et al}}$	-0,124	-0,092	-0,075	-0,064
$E_{\text{Hubbard}}$	-0,131	-0,102	-0,086	-0,076
$E_{\text{Nozières-Pines}}$	-0,115	-0,094	-0,081	-0,072
$E_{\text{RPA}}$	-0,157	-0,124	-0,105	-0,094
$E_c$	-0,120	-0,100	-0,076	-0,070

In order to improve the results a better starting value for  $\rho_1(\xi)$  and a greater number of iterations are necessary.

*(Received March 29, 1971)*

#### REFERENCES

- 1 Bohm, D, and Pines, D, Phys Rev, **92**, 609 (1950).
- 2 Gell-Mann, M and Brueckner, K A, Phys Rev, **106**, 964 (1957).
- 3 Hubbard, J., Proc. Roy. Soc. London, A **243**, 336 (1957).
- 4 Nozières, P and Pines, D, Nuovo Cim, **9**, 470 (1958).
- 5 Nozières P and Pines, D, Phys Rev **111**, 442 (1958)
- 6 Singwi, K S, Tosi, M P, Land, R. H and Sjölander, A., Phys Rev., **176**, 589 (1968).
- 7 Mayer, J. E, Phys. Rev., **100**, 1579 (1955)
- 8 Argyres, R. V., Phys. Rev., **111**, 1453 (1958)
9. Gluck, P., Phys. Rev., **176**, 1534 (1968).

## ASUPRA CORELAȚIILOR ELECTRONICE ÎN METALE

(R e z u m a t)

Se calculează energia de corelare pentru un sistem de fermioni utilizând o metodă variațională și ipoteza sugerată în lucrările (6),(7) Rezultatele obținute sînt în concordanță cu cele deduse în lucrările precedente

## ОБ ЭЛЕКТРОННЫХ КОРРЕЛЯЦИЯХ В МЕТАЛЛАХ

(Р е з ю м е)

Вычисляется корреляционная энергия для системы фермионов, используя вариационный метод и предположение, выдвинутое в работах (6), (7) Полученные результаты согласуются с результатами, выведенными в предыдущих работах





## FIELD — THEORETICAL COLLISION — TIME EVALUATIONS

E. PAPP

The possibility of defining the time as a dynamical variable by means of some nonhypermaximal time operators has been proved in the quantum mechanics by several authors [1—5] both relativistically and nonrelativistically. Performing time averages with respect to certain wave-packet states, we have to consider that the measurable time evaluations are just the ones obtained in this way. Thus the quantomechanical time description problem need not necessarily be defined only by means of the usually accepted spectral analysis of hypermaximal operators.

We will analogously consider that in the framework of the quantum field theory the time description problem consists in the evaluation of average values too. Taking into consideration a two particle collision process we have to remark that the two-particle states are not generally S-matrix eigenstates. In this situation we will consider for instance such collision processes for which the existence of a reduced mass particle field may be at least approximately defined. In such a case in the center of momentum system, with respect to the states of the reduced particle, the two particle S — matrix has to be reduced to a single particle S — matrix. The legitimacy of the above assumption may be at least approximately proved by performing the nonrelativistic limit of the two-particle S-matrix ; in this case an effective interaction potential having the form  $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$  and especially  $V(r)$  has to be implied (at least for a given value of the angular momentum). In the above conditions the possibility of giving a field theoretical collision time description may be especially assumed for low-energy collision processes.

With the previous assumptions the use of the time operator

$$T = -\frac{i}{2} \frac{\partial}{\partial k_0} \quad (1)$$

proposed by Recami [2, 4], which is conjugated to the reduced particle energy  $k_0 = \sqrt{\vec{k}^2 + \mu_0^2}$  may be considered.

The time-shift variable related to the  $k^\mu = (k_0, \vec{k})$  four-momentum incoming particle may be defined by means of the average value

$$\tau_{\text{in}} = \langle 0 | a_{\text{in}}(k^\mu) T a_{\text{in}}^\dagger(k^\mu) | 0 \rangle, \quad (2)$$

where  $a_{\text{in}}(k^\mu)$  represents the incoming particle annihilation operator. Similarly the time-shift related to the outgoing reduced particle is given by

$$\tau_{\text{out}} = \langle 0 | a_{\text{out}}(k^\mu) T a_{\text{out}}^\dagger(k^\mu) | 0 \rangle. \quad (3)$$

In both cases the normalizations are:

$$\langle 0 | a_{\text{out}}(k^\mu) a_{\text{out}}^\dagger(k'^\mu) | 0 \rangle = \langle 0 | a_{\text{in}}(k^\mu) a_{\text{in}}^\dagger(k'^\mu) | 0 \rangle = \delta_{\vec{k}', \vec{k}}. \quad (4)$$

Defining now the reduced  $S^{(l)}$ -matrix as

$$|k_0, \vec{k} \text{ out} \rangle = S^{(l)+} |k_0, \vec{k} \text{ in} \rangle = \exp 2i\delta(k_0, \vec{k}) |k_0, \vec{k} \text{ in} \rangle, \quad (5)$$

where  $\delta(k_0, \vec{k})$  denotes the corresponding phase-shift, we can straightforwardly evaluate the elastic forward collision-time by means of the relation

$$\Delta\tau = \tau_{\text{out}} - \tau_{\text{in}}. \quad (6)$$

Performing the calculations we will obtain the result

$$\Delta\tau = 2 \frac{\partial}{\partial k_0} \delta(k_0, \vec{k}) = -i \langle k_0, \vec{k} \text{ in} | \frac{\partial}{\partial k_0} \ln S^{(l)}(k_0, \vec{k}) | k_0, \vec{k} \text{ in} \rangle. \quad (7)$$

When  $\delta(k_0, \vec{k})$  has the form  $\tilde{\delta}(\vec{k})$  the collision-time may be defined at a given value of the angular momentum, when  $\tilde{\delta}(\vec{k}) = \tilde{\delta}^{(l)}(k_0)$ . In this latter case the result

$$\Delta\tau^{(l)} = 2 \frac{d}{dk_0} \tilde{\delta}^{(l)}(k_0), \quad (8)$$

will be obtained.

Passing to the proper system of the reduced particle, the evaluations (7) and (8) become,

$$\Delta\tau_p = 2 \frac{\partial}{\partial \mu_0} \delta(\mu_0, 0), \quad (9)$$

and respectively

$$\Delta\tau_p^{(l)} = 2 \frac{d}{d\mu_0} \tilde{\delta}^{(l)}(\mu_0), \quad (10)$$

where  $\mu_0$  denotes the reduced particle rest mass. Consequently, with respect to the proper system, instead of (1) a proper — time operator

$$T_p^c = - \frac{i}{2} \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial \mu_0}, \quad (11)$$

is implied.

Taking  $l = 0$ , when  $\delta(k_0, \vec{k}) = \delta^{(0)}(k_0, \vec{k})$ , it may be nonrelativistically proved that in the case of nuclear interactions described by means of the  $R$ -matrix, the evaluation (7) leads, only to nonnegative collision time evaluation in accordance to Wigner's [6] inequality, contrarily to (8). The evaluation (8) agrees with the usual "classical" evaluations, like those performed by Kilián [7]. We have to mention that the collision-time must be distinguished from the interaction-time [8].

According to Kálnay [9] and Finkelstein [10], the proper-time operator (11) becomes,

$$T_p = \frac{1}{m_0} p^\mu X_\mu, \quad (12)$$

in the four-momentum representation, where  $X_\mu = -i \frac{\partial}{\partial p^\mu}$ ,  $p_\mu$  is the particle four — momentum and  $m_0$  the particle rest mass.

We are now able to generally define the proper collision time corresponding to a two-particle collision processes by means of the relation

$$\Delta \tau_2 = \Re e \frac{1}{2m_0} \langle p_1^\mu, p_2^\mu \text{ in } | S \left( \sum_{i=1}^2 p_i^\nu X_i^\dagger \right) S^+ - \sum_{i=1}^2 p_i^\nu X_i^\dagger | p_1^\mu, p_2^\mu \text{ in } \rangle, \quad (13)$$

where the two-particle S-matrix is defined as usually

$$| p_1^\mu, p_2^\mu \text{ out } \rangle = S^+ | p_1^\mu, p_2^\mu \text{ in } \rangle, \quad (14)$$

and where we have assumed, for simplicity, that both particles possess the same rest mass. At the same time a collision proper-time additivity with respect to the two colliding particles has been assumed.

I would like to thank Professor M. Drăganu and to Professor Z. Gaboş, for stimulating advice.

(Received June 14, 1971)

#### REFERENCES

- 1 Fick, E, Engelmann, F, Zs. Physik, **178**, 551 (1964).
- 2 Baldo, M, Recami, E, Lett al Nuovo Cimento, **2**, 643 (1969).
- 3 Olkhovskiy, V. S, Recami, E, Lett al Nuovo Cimento, **4**, 1165 (1970).
- 4 Olkhovskiy, V S, Recami, E, Nuovo Cimento, **63**, A, 814 (1969).

5. Recami, E., Rendic. Accad. Naz. Lincei, **49**, 77 (1970).
6. Wigner, E. R., Phys. Rev., **98**, 145 (1955)
7. Kilian, H., Ann. Physik, **21**, 244 (1968).
8. Papp, E., Nuovo Cimento, **5 B**, 119 (1971).
9. Kálnay, A. J., Cotrina, E. M., Pr. Th. Phys., **42**, 1422 (1969).
10. Finkelstein, R. J., Phys. Rev., **75**, 1079 (1949).

#### EVALUĂRI ALE TIMPULUI DE CIOCNIRE ÎN TEORIA CUANTICĂ A CÎMPULUI

(R e z u m a t)

În această lucrare sînt analizate unele posibilități de a extrapola evaluarea timpului de ciocnire din cadrul mecanicii cuantice în teoria cuantică a cîmpului

#### ОЦЕНКИ ВРЕМЕНИ СТОЛКНОВЕНИЯ В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ПОЛЯ

(Р е з ю м е)

В работе проанализированы некоторые возможности экстраполяции оценки времени столкновения из квантовой механики в квантовую теорию поля

## NOTE

### A QUANTUM MECHANICAL STUDY OF THE SILICON-NITROGEN BOND

LIVIU TOMUȚA

The purpose of this paper is to explain the silicon-nitrogen bond in cyclosilazanes. To do this, we use the LCAOMO method and some more approximations.

The experimental data from the works [1] - [6] suggest that we should consider that the silicon atom is to be found in the valence state  $1s^2 2s^2 2p^6 3te^1 te^1 te^1$  and the nitrogen atom is to be found in the valence state  $1s^2 2tr^1 tr^1 tr^1 p_n^2$ . We suppose that it is only the outer electrons that cause the chemical bond that the hybrid orbitals of the nitrogen and silicon are overlapping along their symmetry axis [ $\sigma$  bond]. Each of the two bonding electrons is described, in the LCAO approximation, by the orbital wave function

$$\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \quad (1)$$

where  $\varphi_1$  is used for the normed tetragonal silicon hybrid orbital,  $\varphi_2$  for the normed trigonal nitrogen hybrid orbital and the constants,  $c_1$  and  $c_2$  will be computed by using the variational method. They satisfy the system of equations:

$$\begin{aligned} (H_{11} - E) c_1 + (H_{12} - SE) c_2 &= 0 \\ (H_{21} - SE) c_1 + (H_{22} - E) c_2 &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

and besides the eq. (3) resulting from the normalization condition for

$$c_1^2 + c_2^2 + 2\delta c_1 c_2 = 1 \quad (3)$$

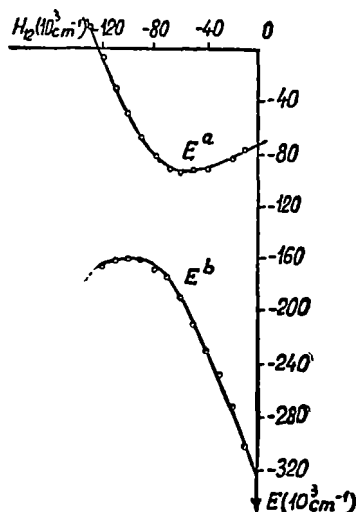
The bonding and antibonding energy levels are given by the secular equation:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - SE \\ H_{21} - ES & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

where:  $S = \int \varphi_1 \varphi_2 dv$ ;  $H_{ij} = \int \varphi_i H \varphi_j dv$ ;  $i, j = \overline{1,2}$  because real wave functions  $\varphi_1$  and  $\varphi_2$  are being used here.

Table 1

R (Å)	1.65	1.7	1.75	1.8
S	0.62	0.6	0.59	0.58



Graph. 1

We computed S for different interatomic distances R by using the tables of Mulliken, Rielke and Orloff [7]. The results are given in Table 1.

In the calculations below only the value  $S = 0.6$  will be used. The matrix elements  $H_{11}$  and  $H_{22}$  are evaluated approximatively as being equals with the valence state ionization energies (VSIE) given by Hinze and Jaffé [8] namely

$$H_{11} = -95.33 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$H_{22} = -159.4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

For  $H_{12}$  we use the Mulliken-Wolfsburg-Helmholtz approximation [9-10], i. e.

$$H_{12} = \frac{k}{2} S(H_{11} + H_{22})$$

where k is an empiric parameter.

The solutions of eqs (2) - (4), computed for different values of  $H_{12}$  are given in Table 2 and Graph 1. ( $E^b$ ,  $c_1^b$ ,  $c_2^b$  refer to the bonding energy level, and  $E^a$ ,  $c_1^a$ ,  $c_2^a$  refer to the antibonding energy level).

The minimum of the dissociation energy is approximatively equal to 160 kcal/mol and is obtained for  $-110 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} < H_{12} < -90 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  (i.e.  $1.2 > k > 1.4$ ).

The experimental value is 104 kcal/mol in the work of Gray [11]. Also for these  $H_{12}$  values the corresponding  $c_1$ ,  $c_2$  are given in Table 2, Therefore, due to the

Table 2

$H_{12}(10^3 \text{ cm}^{-1})$	0	-10	-20	-30	-40	-50	-60	-70	-80	-90	-100	-110	-120	-130
k	0	0.13	0.26	0.39	0.52	0.65	0.78	0.92	1.05	1.18	1.31	1.44	1.57	1.70
$E^b(10^3 \text{ cm}^{-1})$	-324	-300	-276.5	-253.3	-230.5	-209.5	-190.3	-174.7	-164.7	-160	-160	-162.5	-166	-170
$c_2^b$	1.18	1.2	1.21	1.23	1.23	1.25	1.26	1.22	1.17	1.01	0.946	0.896	0.84	0.826
$c_1^b$	-0.995	-0.993	-0.972	-0.89	-0.89	-0.83	-0.72	-0.518	0.315	-0.094	0.057	0.179	0.237	0.31
$E^a(10^3 \text{ cm}^{-1})$	-73.7	-78	-83	-87.7	-91.5	-94	-94.7	-91.7	-82.7	-68.3	-50	-29.5	-7	16
$c_2^a$	0.356	0.348	0.314	0.271	0.203	0.15	0.099	0.25	0.49	0.69	0.804	0.877	0.928	1.07
$c_1^a$	0.74	0.75	0.778	0.802	0.865	0.954	-1.05	-1.13	-1.21	-1.24	-1.25	-1.24	-1.225	-1.16

approximations we have made, a qualitative result has been obtained concerning the dissociation energy.

The author wants to express his thanks to conf. dr. I. Haiduc and conf. dr. M. Vasiliu for useful discussions.

(Received October 6, 1970)

#### REFERENCES

- 1 Yokoi, M, Yamasaki, K, „J Am Chem Soc”, **75**, 4139 (1953).
2. Wheatley, P. J., „J Chem Soc”, 1721 (1962)
- 3 Gordon, S S, Leroy, E A, „Acta Crystal”, **16**, 1015 (1963).
- 4 Levy, H, Crizzle, W R, „J Chem Phys”, **45**, 1954 (1966).
- 5 Breed, L. W, „Inorg Chem”, **7**, 1940 (1968)
- 6 Haiduc, I, *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, John Willey, 1970.
- 7 Mulliken, R S, Rieke, C A, Orloff, H „J. Chem Phys”, **17**, 1248 (1948).
8. Hinze, J, Jaffé, H H, „J Am Chem Soc.”, **84**, 540 (1969)
9. Mulliken, R S, J Chem Phys, **46**, 497, 675 (1949), **56**, 25, (1952).
- 10 Wolfsburg, M, Helmholtz, L, „J. Chem Phys ”, **20**, 857 (1952).
- 11 Gray, H, *Electrons and Chemical Bonding*, 1965

#### UN STUDIU CUANTIC AL LEGĂTURII SILICIU-AZOT

(Rezumat)

Cu ajutorul metodei LCAOMO se studiază legătura Si-N în cicloasilazani. Se obține un rezultat calitativ în ceea ce privește energia de legătură.

#### КВАНТОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ КРЕМНИЙ-АЗОТ

(Резюме)

Методом LCAOMO изучается связь Si-N в циклосилазанах. Получается качественный результат в отношении энергии связи.





## RECENZII

R. Becker, F. Sauter, **Theorie der Elektrizität**, B. G. Teubner, Stuttgart

- Bd. I, Einführung in die Maxwell'sche Theorie, Elektronentheorie, Relativitätstheorie 19. Aufl., 1969  
Bd. II, Einführung in die Quantentheorie der Atome und der Strahlung, 9. Aufl. 1963  
Bd. III, Elektrodynamik der Materie, 1969.

Die erste Auflage dieses wertvollen Buches ist in der Verfassung des Prof. August Föppl in Leipzig unter dem Titel *Einführung in die Maxwell'sche Theorie*, 1894, in einem Bande erschienen. Die zweite Auflage, vollständig Neubearbeitet von Prof. Max Abraham, damals in Göttingen, ist als erster Band des Werkes *Theorie der Elektrizität*, 1904 erschienen, und kurz darauf ist auch der zweite Band unter dem Titel *Elektromagnetische Theorie der Strahlung* erschienen. In den folgenden Jahren sind in kurzen Zeitabständen immer neuere Auflagen erschienen. Mit der achten Auflage im Jahre 1930 hat Prof. Richard Becker in Göttingen die Weiterentwicklung des Werkes übernommen, der dann die folgenden Auflagen fundamental umgearbeitet hat.

Inzwischen hat sich die Notwendigkeit dringend fühlbar gemacht, das Werk mit den neueren Errungenschaften auf dem Gebiete der Elektrizität und in den verwandten Gebieten in einem dritten Bande zu ergänzen. Um aber diesem dritten Bande einen Erfolg zu sichern, war die vollständige Umarbeitung der ersten zwei Bände nötig. Prof. Becker hat einen ausführlichen Plan für diese Umarbeitung ausgearbeitet. Zu seiner Verwirklichung kam er aber wegen seines frühzeitigen Todes nicht mehr, so dass diese Umarbeitung des ersten und zweiten Bandes und die Verfassung des dritten Bandes mit dem Titel *Elektrodynamik der Materie* von Prof. Fritz Sauter in Köln vollendet wurde. Dabei wurden aber der Geist und die Konzepte von R. Becker treu bewahrt.

Der Charakter des Werkes ist der eines Lehrbuches für Hochschulen, und seine Bestimmung ist die fundamentalen Kenntnisse über

Elektrizität und benachbarte Gebiete für Physiker und Ingenieure zusammenzufassen.

Das Material des ersten und zweiten Bandes ist für Universitätsvorlesungen sehr geeignet. Darin sind nur Probleme behandelt, die schon endgültig geklärt wurden, während der dritte Band neuere Probleme der Physik sozusagen nur informativ behandelt. Mehr kann der vorliegende dritte Band nicht bieten, er hat auch nicht den Zweck, für eine vollständige Darstellung waren je eine Monographie für ein jedes Problem nötig. Die Schreibart des Werkes ist sehr präzise und deutlich, so wie es im allgemeinen die Schriften von R. Becker sind. Bemerkenswert ist es, dass, obwohl das Buch den Titel *Theorie der Elektrizität* trägt, entfernt sich die Behandlung von den Experimenten, von der Praxis nicht sehr. Ein jeder Band enthält je eine schöne Anzahl von Problemen höheren Niveaus samt Lösungen.

Das Werk ist für Studenten, für vortragende Lehrkräfte in den Hochschulen und für Ingenieure, sehr nützlich, und es darf in keiner öffentlichen oder personellen Fachbibliothek fehlen. Die Tatsache, dass, es so viele Auflagen erreicht hat, dass das behandelte Material inzwischen immer mehr ergänzt wurde, beweist, dass es einen sehr freudenvollen Empfang im Kreise der Leser hatte und dass die Behandlungsweise sehr glücklich gewählt wurde.

I. MAXIM

F. Kohlrausch, **Praktische Physik zum Gebrauch für Unterricht, Forschung und Technik**, B. G. Teubner, Stuttgart

Die erste Auflage dieses ausgezeichneten, schon klassisch gewordenen Werkes ist am Anfang unseres Jahrhunderts in einem, anscheinend sehr bescheidenen Bande unter dem Titel *Lehrbuch der praktischen Physik* erschienen. In den folgenden Auflagen wurde das Werk immer wieder durchgesehen, umgearbeitet und ergänzt, so dass es bald in zwei umfangreichen Bänden erschien und

heute liegt uns die 22. Auflage schon in drei Bänden vor. Im Laufe der Zeit wurde das Werk immer am Niveau des zeitgemässen Standes der Physik gehalten, dementsprechend wurden immer neuere Kapitel der Physik hinzugefügt als immer neuere Gebiete in der Physik erschlossen wurden und als die Technik der Experimente, der Messinstrumente und die Messungsmethoden sich entwickelten und sich vervollkommneten.

In der Ausarbeitung der sukzessiven Auflagen beteiligte sich eine Gruppe von hervorragenden Fachmannern, aber der 101. Kohlrausch eingeführte Geist und seine Vorstellungen wurden respektiert.

Das Buch trägt den Titel *Praktische Physik*. Es stellt die Anwendungen der Physik in der Laboratoriumstechnik, in der Technik der Messungen dar. Wir finden in ihm die Beschreibung einer sehr grossen Anzahl von Messungsmethoden und Messeinrichtungen. Es ist ein unerlässliches Hilfsbuch in Laboratorien für Forschungsarbeiten. Man findet da reichliche Hinweise für die Lösung verschiedener Probleme in der Laboratoriumstechnik, in Messungen auf allen Gebieten der Physik. Es sind da die grundsätzlichen Schemata der Messvor-

richtungen, begleitet von einer kurzen Theorie, dargestellt. Das Werk enthält nicht alle Einzelheiten in den verschiedenen Schemata, in den Beschreibungen wurde es nicht in allen weniger wichtigen Einzelheiten eingegangen. Das war auch nicht der Zweck des Werkes, dafür findet man aber reichliche Hinweise auf die originellen Arbeiten in der Fachliteratur, und diese bibliographischen Hinweise enthalten auch die neuesten Arbeiten.

Besonders wertvoll sind die 169 Tafeln im dritten Bande mit den Werten der gebräuchlichsten physikalischen Grössen.

Die grosse Anzahl der Auflagen beweist die Popularität des Werkes und das es ein sehr nützliches Hilfsbuch in jedem Laboratorium ist. Es sollte in keiner Bibliothek und auf keinem Arbeitstisch fehlen. Die Tatsache, dass es in allen Laboratorien im Auslande und auch bei uns, einfach mit „Kohlrausch“ bezeichnet wird, beweist auch die grosse Verbreitung und Nützlichkeit des Werkes.

I. MAXIM

## CRONICĂ

### Ședințe de comunicări

2 III 1971

Gh. Cristea, *Măsurarea temperaturilor foarte joase în domeniul de temperatură 0 la 30°K*  
I. Mastan, *Reacți ion-moleculă și procese de disociere metastabilă la metan și deuterometan*

23 III 1971

V. Niculescu, Iuliu Pop, M. Rosenberg, *Absorbția de rezonanță nucleară și susceptibilitatea magnetică la compusul CeAl.*

30 III 1971

Al. Nicula, *Studiu de rezonanță electro-*

*nică de spin efectuate la Facultatea de fizică în perioada 1968—70.*

### Vizite

20 IX 1970

Pollert Emil, cercetător, Institutul de fizică din Praga

8 XII 1970

Cemeresciuc Gheorghii, profesor, decanul Facultății de fizică a Universității din Odesa A prezentat comunicarea *Fotoconductibilitate negativă și atenuarea fotocurentului în monocristale de CdSe.*



Întreprinderea Poligrafică Cluj, 379/1971



În cel de al XVI-lea an de apariție (1971) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* cuprinde seriile :

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

На XVI году издания (1971) *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* выходит следующими сериями :

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

Dans leur XVI-me année de publication (1971) les *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* comportent les séries suivantes :

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

43904