

Instituto de Física
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

CORRELAÇÕES ANGULARES GAMA-GAMA EM

Fe⁵⁷ (+)

Adalberto Vasquez

Dissertação de trabalho realizado
sob a orientação dos Drs. J. D. Ro-
gers e P. R. Andrade para a obten-
ção do título de Mestre em Ciências
pela Faculdade de Filosofia da Uni-
versidade Federal do Rio Grande do
Sul.

530 1(043)
V. 830

(+) Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes Institui-
ções:

Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico, Conselho Naci-
onal de Pesquisas, Conselho de Pesquisas da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul, United States Army Research
Office, Air Force Office of Scientific Research, Agência In-
ternacional de Energia Atômica.

1969

INDICE

Introdução	pág. 1.
Resumo Teórico	pág. 3.
Técnicas de medida	pág. 7.
Arranjos experimentais utilizados	pág. 13.
Considerações gerais sobre Fe^{57}	pág. 15.
Compostos radioativos	pág. 17.
Medidas iniciais com $T_{1/2} \approx 30ns$	pág. 18.
Medidas com $T_{1/2} \approx 17,6ns$	pág. 23.
Interpretação dos resultados	pág. 26.
Conclusões	pág. 33.
Referências	pág. 35.

Introdução

O presente propõe-se a relatar trabalhos desenvolvidos em correlações angulares perturbadas (de ora em diante abrevia do GAP) para situações em que uma das radiações envolvidas é de energia muito baixa.

Grandes são as possibilidades de estudo de tais casos como se tem demonstrado com o Efeito Mössbauer (de ora em diante abreviado EM).

Realizamos medidas em compostos de Co^{57} radioativo que decai para Fe^{57} por captura de elétrons. As correlações angulares foram determinadas para a cascata 122-14.4 keV do Fe^{57} , envolvendo o nível Mössbauer (vide figura 8) de $\tau_{1/2} \approx 100$ ns.

Para os estudos iniciais que aqui apresentamos escolhemos compostos com temperatura Curie bastante menor que a ambiente, de tal modo que nos pudemos fixar somente em efeitos de interação quadrupolar elétrica como perturbando a correlação angular (CoCl_2 e CoSO_4).

Para outros compostos ($\text{Co}(\text{OH})_3$ e $\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{OH})_3$) sua composição real não conseguimos determinar, restando-nos, por análise dos resultados, concluir pela presença ou não, em quantidade apreciável, de um componente com temperaturas de Curie abaixo da ambiente.

O E.M. tem sua maior precisão em determinar frequências de interação quadrupolar maiores que 2.2MHz (que corresponde à largura de $0,993 \times 10^{-5}$ eV para a linha de absorção de 14.4keV no Fe^{57}). Não só a estes casos nos restringimos, mas também aquelas de frequências baixas (menores que 2.2MHz) e também a situações em que possa haver suspeitas de efeitos de relaxação em sólidos.

Nossos resultados, que se não primam pela originalidade

de em sua maioria (embora ainda não obtidos por CAP), mostram claramente as possibilidades do arranjo experimental obtido.

Com efeito, medimos:

- a) CoCl_2 em solução líquida (até então só tínhamos conhecimento da correlação angular integral).
- b) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Resultados indicando presença de uma interação quadrupolar elétrica, também mostrando não ser este um caso de relaxação em sólidos.
- c) $\text{Co}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - Resultados mostrando as limitações do equipamento para medidas de altas frequências de interação. Tal região de frequências é passível de medidas em E.M., com grande precisão.
- d) $\text{Co}(\text{OH})_3$ - Os resultados indicam caso de interação quadrupolar de muito baixa frequência, abrindo possibilidades para um extenso programa de pesquisas nesta área de frequências, onde os resultados de E.M. não têm alta precisão.
- e) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_3$ - Resultados sugerindo a possibilidade de uma interação dependente do tempo.

Com tal resumo gostaríamos de deixar claras as finalidades deste trabalho como iniciante de um desenvolvimento de linha de pesquisas nova e bastante promissora, no IFUFRGS. Ressalte-se que o trabalho aqui desenvolvido já sugere um caminho claro e fecundo para obtenção de resultados muito bons e de alto valor científico.

Devido a essas próprias finalidades se notará que não nos preocupamos no ajuste rigoroso de curvas nem melhoria de erros estatísticos. Nossa preocupação fundamental, como já dito, foi pesquisar possibilidades e assim alcançar um desenvolvimento bastante amplo em nosso trabalho futuro.

Introdução Teórica (resumo)

Dos trabalhos originais de Dunsworth (1), Hamilton (2), Goertzel (3), Brady & Deutsch (4), até 1947 já obtínhamos evidência de que poderia haver uma correlação angular entre raios gama emitidos, em sucessão, quando do decaimento de um núcleo excitado.

Dai desenvolveu-se muito a técnica e a teoria sobre tal fenômeno.

Publicação fundamental sobre tais desenvolvimentos é a de R.M. Steffen & H. Frauenfelder (5) onde praticamente todas as referências iniciais sobre o assunto estão compiladas.

Outras referências interessantes são os trabalhos de P. R. Andrade (6), P. R. Andrade e outros (7).

Restringiremo-nos aos tópicos que mais de perto nos interessam para o presente trabalho.

Para a função correlação angular entre radiações sucessivas podemos pôr (5):

$$W(\theta_1, \theta_2, t) = \sum_{\substack{m_i, m_f \\ m_a, m_a'}} \langle m_f | H_2 \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_a | H_1 | m_i \rangle \langle m_f | H_2 \Lambda(t) | m_a' \rangle^* \times \langle m_a' | H_1 | m_i \rangle^*$$

H_1 e H_2 representam a interação entre o núcleo e o campo de radiação. Λ é um operador unitário que representa a evolução dos estados $|m_a\rangle$ quando sob uma interação do núcleo, em seu estado intermediário, com campos extranucleares, representada por um hamiltoniano K .

Escrevendo as expressões usuais para $\langle m' | H_i | m \rangle$

(8) (9) e restringindo-nos a correlações direcionais somente:

$$W(\theta_1, \theta_2, t) = \sum_{\substack{l_1, l_2 \\ N_1, N_2}} A_{l_1}(1) A_{l_2}(2) G_{l_1 l_2}^{N_1 N_2}(t) [(2l_1+1)(2l_2+1)]^{-1/2} Y_{l_1}^{N_1}(\theta_1, \phi_1) Y_{l_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2)$$

onde definimos o fator de perturbação

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I + m_a + m_b} [(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m_a - m_a & N_1 & \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m_b - m_b & N_2 & \end{pmatrix} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_b' | \Lambda(t) | m_a' \rangle^*$$

A influência da perturbação extranuclear é completamente descrita pelo fator de perturbação $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$.

Os resultados que mais utilizaremos:

a) correlação angular não perturbada

$$W(\theta) = \sum_{k_2} A_{k_2}(1) A_{k_2}(2) P_{k_2}(\cos \theta)$$

onde os A_{k_2} são os coeficientes da correlação angular com valores independentes do tempo (10) e P_{k_2} são polinômios de Legendre em função do ângulo entre os detectores.

b) Correlação angular quando a amostra está sujeita a uma interação quadrupolar elétrica estática em fontes policristalinas:

$$W(\theta, t) = \sum_{k_2} A_{k_2}(1) A_{k_2}(2) G_{k_2 k_2}(t) P_{k_2}(\cos \theta)$$

onde

$$G_{k_2 k_2}(t) = \sum_{\mu} b_{k_2 \mu} \cos(\mu \omega_0 t), \text{ com}$$

$b_{k_2 \mu}$ coeficientes tabelados em (11).

Para o caso presente do Fe^{57}

$$G_{22}(t) = 0,2 + 0,8 \cos \omega_0 t \quad \text{onde } \omega_0 \text{ é a}$$

frequência de interação quadrupolar.

E,

$$W(\theta, t) = 1 + A_2 G_{22}(t) P_2(\cos \theta)$$

Outros casos podem ser encontrados em (5) até (7) e suas referências.

Experimentalmente devemos medir o número de coincidências entre as radiações selecionadas, em função do ângulo formado pelas direções respectivas de emissão.

Coincidência haverá sempre que as radiações detectadas estejam separadas por um intervalo mínimo de tempo, determinado pelas condições experimentais.

Mais explicitamente, suponhamos um núcleo com três níveis

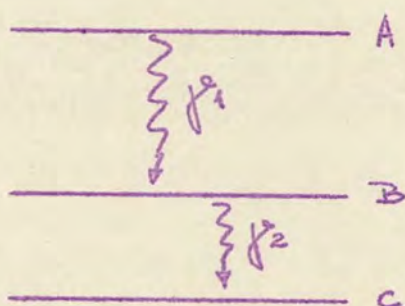


FIG. 1

energéticos, A, B e C. Se há a desexcitação de $A \rightarrow B$ pela emissão de uma radiação γ_1 , medimos esta em um detector conveniente e enviamos o sinal que se origina de tal detecção a um circuito que chama-

mos de coincidências. O núcleo agora permanece no estado excitado B, durante um tempo médio τ (vida média), após desexcitando-se para C, com emissão de γ_2 , que também será enviado ao mesmo circuito de coincidências.

Na saída de tal circuito haverá sinal se os dois sinais (de γ_1 e γ_2) estiveram separados por um tempo entre 0 e τ_0 . τ_0 é fixado pelo instrumento e se chama resolução do sistema.

Podemos salientar dois casos limites:

- a) O tempo de resolução do circuito de coincidência é $\tau_0 \gg \tau$ (vida média do estado intermediário). Neste caso a correlação angular é medida em sua forma integral.
- b) O tempo de resolução do circuito de coincidência é $\tau_0 \ll \tau$. Neste caso a correlação angular é medida em sua forma diferencial.

Interessante notar que os resultados teóricos foram apresentados supondo $\tau_0 \cong dt$.

No presente trabalho consideramos só o caso de medidas diferenciais.

Também suporemos possível a observação das coincidências em todos os intervalos de tempo sucessivos:

$$0 \rightarrow \tau_0, \tau_0 \rightarrow 2\tau_0, 2\tau_0 \rightarrow 3\tau_0, \dots, (n-1)\tau_0 \rightarrow n\tau_0$$

com

$$n\tau_0 \approx \tau$$

ou

$$n\tau_0 \gg \tau$$

Ao estudarmos a função correlação angular em sua forma diferencial poderemos observar mais detalhadamente os processos de interação que ocorrem durante os diferentes tempos de vida do estado intermediário.

Obviamente tal estudo é muito mais valioso que o do mé todo integral, onde só podemos verificar os efeitos das interações de uma forma integrada no tempo. Para estudo de processos de relaxação, interações quadrupolares elétricas, magnéticas, etc. é fundamental o conhecimento da correlação angular diferencial, já que o processo integral não permitirá, de modo unívoco, a distinção dos diferentes processos de interação.

Por exemplo, para o caso de perturbação devido a uma interação quadrupolar estática, os coeficientes da correlação angular integral⁺ serão perturbados (5) de tal modo que

$$\overline{G_{kk}(\infty)} = \sum_{\mu} S_{k\mu} (1 - (\mu\omega_0\tau)^2)^{-1}, \text{ para o caso do Fe}^{57} \text{ fica}$$

$$G_{22}(\infty) = 0,2 + 0,8 (1 + (\omega_0\tau)^2)^{-1}$$

Para o caso de uma relaxação em caso simples (12)

$$G_{22}(\infty) = (1 - \lambda_K\tau)^{-1}$$

$$^+ \overline{W(\theta, \infty)} = (\tau)^{-1} \int_0^{\infty} W(\theta, t) dt$$

Em certos limites, uma simples determinação de G_2 (integral) não nos permite concluir nada sobre os mecanismos de interação.

Outras situações existem em que há a necessidade de uma determinação simultânea das correlações diferencial e integral (6) (13). Tal é muito fácil com um circuito diferencial, fazendo

$$\mu \tau_0 \gg \tau$$

Assim tentamos desenvolver em nosso laboratório técnica para medir correlações angulares diferenciais, extendendo-a para o caso em que a energia de uma das radiações fôsse muito baixa.

Tal extensão foi ainda muito pouco explorada devido às grandes dificuldades envolvidas.

Técnicas de medidas

Para melhor compreensão do interêsse e dificuldades envolvidas tentemos sumarizar como executamos, de modo experimental, as medidas diferenciais.

Em tôdas as nossas medidas utilizamos sistema "rápido-lento" (14) (15), usando para a detecção em tempo dos eventos o processo de "Detecção de frente de onda" ("Leading Edge")(16).

Um esquema em bloco do circuito padrão por nós utilizado representamos na figura 2.

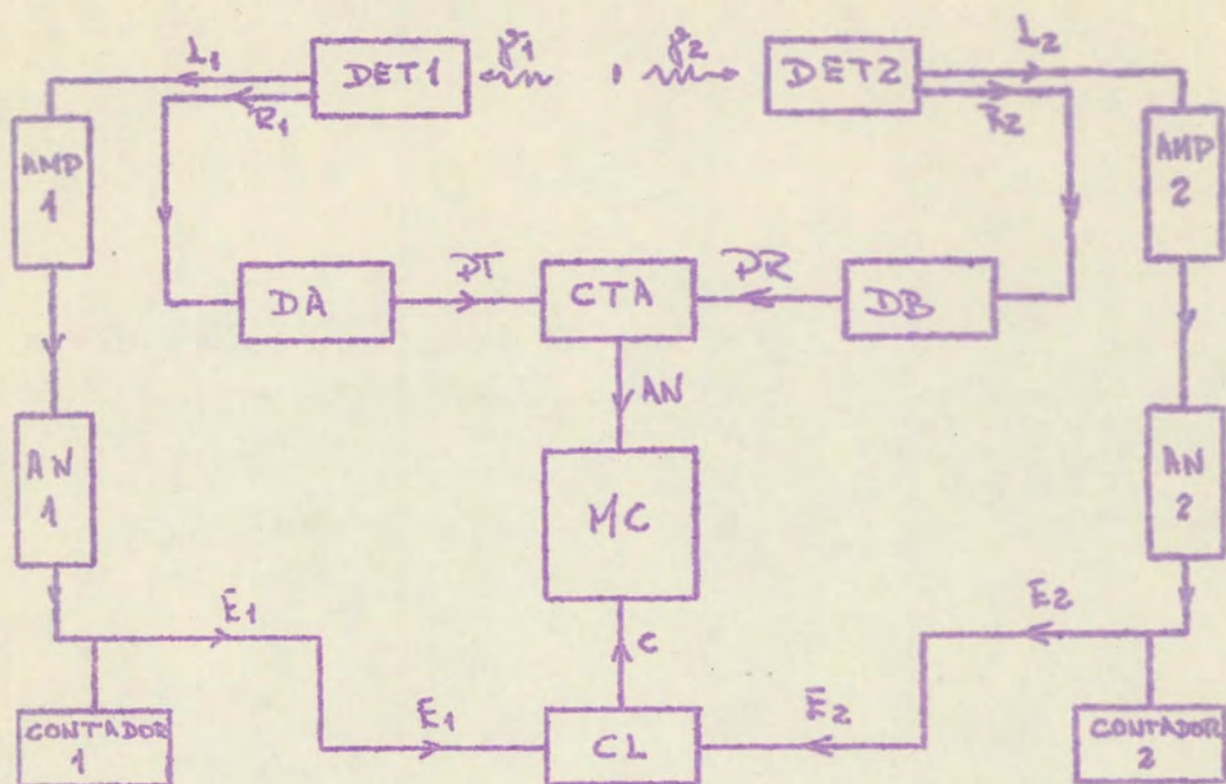


FIG. 2

Nos detectores 1 e 2 as radiações gama se transformam em pulsos elétricos. Estes são convenientemente conformados dando origem aos sinais L_1 , R_1 e L_2 , R_2 , respectivamente.

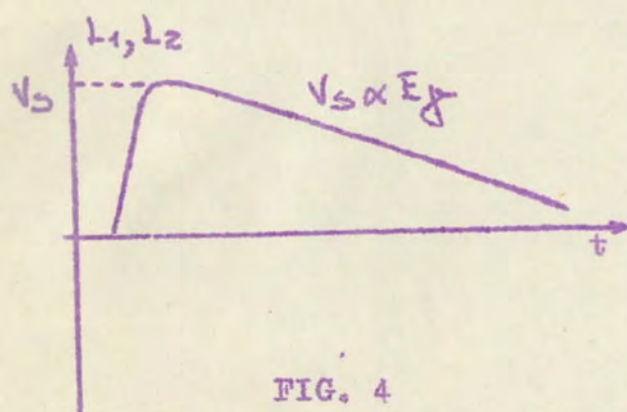
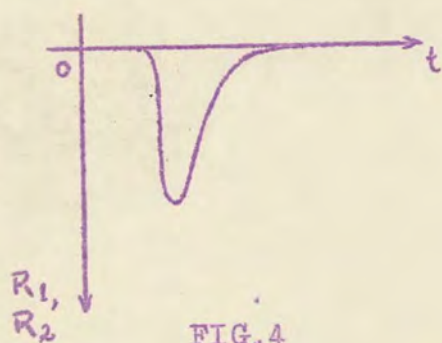


FIG. 4

L_1 e L_2 são os chamados sinais lentos e informam sobre a energia das radiações incidentes no detector, sendo suas amplitudes proporcionais a estas. Geralmente têm a forma esboçada na fig. 3, onde a amplitude $V_s \propto E_g$ (energia do gama).

R_1 e R_2 são os chamados sinais rápidos (informam sobre o tempo de incidência das radiações nos detectores) e geralmente têm a forma esboçada na fig. 4.



Importante notar que é fundamental preservar em L_1 e L_2 a sua altura como proporcional à energia, e em R_1 e R_2 a informação sobre o tempo de emissão das radiações. As conformações sobre um e outro são feitas de molde a não modificar tais características.

Os sinais rápidos enviamos a um "circuito rápido", constituído de DA, DB e CTA. Em DA e DB (discriminadores lógicos) analisamos os sinais R_1 e R_2 , ajustando os níveis de discriminação convenientemente de acordo com o experimento a ser realizado. Esta a detecção de informação de tempo tipo detecção de frente de onda ("Leading Edge"). Suas saídas (sinais lógicos, que só existem para amplitudes dos R_1 ou R_2 acima dos níveis de discriminação respectivos) constituirão os sinais PT (partida) e PR (parada) de um circuito conversor de tempo em amplitude (CTA) (17).

Este circuito analisa os tempos de chegada de PR e PT (aceitando-os só na ordem: primeiro PT e após PR) convertendo a diferença de tempo em amplitude de sinal na sua saída.

Assim, na saída do CTA teremos sinais de alturas diferentes (AN), correspondendo a cada altura uma diferença de tempo de chegada das radiações no detector. Os AN são analisados

em um Multicanal (MC) (18) (19) (20) (21). Tal aparelho funciona como um conjunto de discriminadores diferenciais acoplados a contadores de pulsos. Em seus canais se acumulam números de contagens de sinais AN com a correspondência canal altura de sinal, fundamentalmente obedecida.

Os sinais L_1 e L_2 serão enviados para amplificadores e analisadores 1 e 2 e após para um circuito de coincidência lenta (CL) (assim chamado pois sua resolução $\tau_c \approx$ alguns μ segundos). Este o circuito lento. Nos amplificadores, os sinais L_1 ou L_2 terão suas amplitudes multiplicadas por um fator constante conveniente. Após, nos analisadores, escolhemos dos L_1 (ou dos L_2) aqueles que estejam compreendidos numa faixa de amplitudes pré-determinada (corresponde a uma faixa de energia pré-determinada).

Os sinais E_1 e E_2 corresponderão a radiações com energias determinadas. Da saída da CL os sinais C (sinais lógicos), acionarão um dispositivo do MC que permitirá a análise simultânea de um sinal AN (só haverá análise de AN quando, ao mesmo tempo houver um sinal C).

Observe-se então que, nos canais do MC se disporá o nº de coincidências das radiações γ_1 e γ_2 (só quando γ_1 antecede γ_2) com energias perfeitamente definidas, para intervalos de tempos $0 \rightarrow \tau_c, \tau_c \rightarrow 2\tau_c, \dots, (n-1)\tau_c \rightarrow n\tau_c$.

A resolução em tempo τ_c do sistema será determinada por uma série de fatores, como por exemplo: dispersão de tempo nos detectores, estatística de cintilação (os detectores por nós usados são cristais de cintilação acoplados a válvulas fotomultiplicadoras), eficiência de conversão fotoelétrons/KeV nos detectores de cintilação, etc. Para medirmos tal resolução utiliza

mos γ_1 e γ_2 com mesmas energias das experiências a realizar (no caso $\gamma_1 = 122 \text{ KeV}$ e $\gamma_2 = 14.4 \text{ KeV}$) provenientes de uma cascata com $\tau \sim 0$. A curva obtida (ver figs. 9 e 10) terá a meia altura, uma largura diferente de zero. Este valor, será a nossa definição para a resolução em tempo, τ do sistema.

Em estágio inicial de pesquisa utilizamos o sistema cruzamento de zero ("cross over") para detecção em tempo (22) (23) (24).

Um esquema padrão, em bloco, do circuito por nós utilizado está na figura 5.

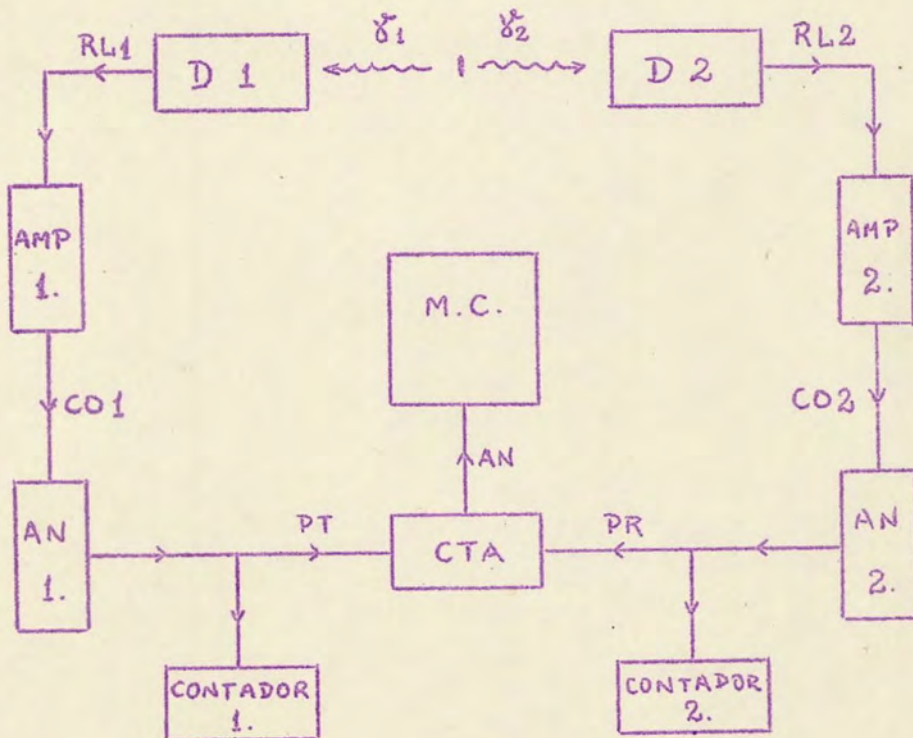


FIG. 5

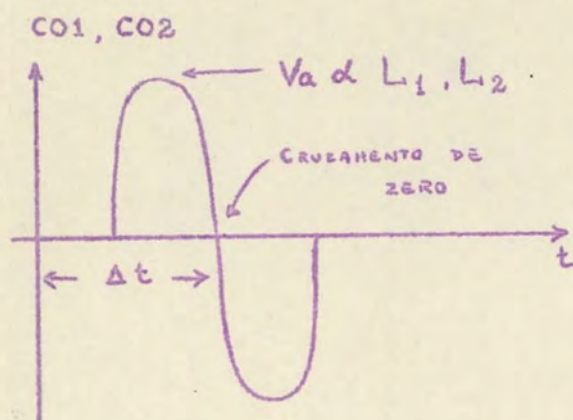


FIG. 6

Os sinais RL_1 e RL_2 têm a mesma forma de L_1 e L_2 no arranjo anterior. Estes, após a amplificação em AMP_1 e AMP_2^+ , terão uma forma que, aproximadamente, esboçamos na fig. 6.

Estes sinais $CO1$ e $CO2$ mantêm uma altura proporcional a L_1 e L_2 e portanto às energias de γ_1 e γ_2 , respectivamente, e cruzam a linha de amplitude zero em um tempo Δt , constantemente proporcional ao tempo de incidência de γ_1 ou γ_2 no detector.

$CO1$ e $CO2$ serão analisados da mesma forma que no circuito anterior por $AN1$ e $AN2$, sendo os sinais de saída (PT e PR) da forma a proximada na fig. 7.

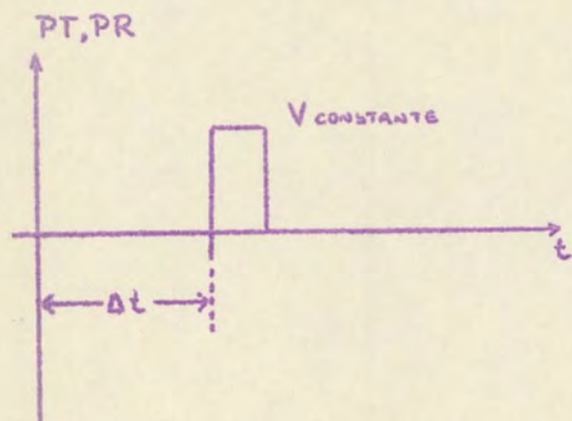


FIG. 7

+ Amplificadores de dupla diferenciação.

Estes sinais, como visto, preservam a informação de tempo contida no cruzamento de zero e correspondem (como antes) a energias pré-determinadas de \mathcal{E}_1 e \mathcal{E}_2 .

Os PT e PR têm suas diferenças de tempos convertidas em amplitudes de sinal AN e analisados por um MC. Agora no MC não há uma condição subsidiária como a fornecida pelos sinais C do circuito anterior.

Este circuito também é um de coincidências diferenciais.

Embora os dois métodos conduzam ao mesmo resultado (não necessariamente mesma resolução), haverá comportamento diferente de um e outro. Nossa escolha deverá se basear numa série de circunstâncias, sendo o equipamento disponível, em nosso caso, algo de primordial.

Para discussão de vantagens de um e outro método é interessante a referência (16).

Para discussão quantitativa sobre os métodos e problemas envolvidos em detecção de tempo de eventos sugerimos as referências (25) (26) (27) (28) (29) (30).

Arranjos experimentais utilizados

Nossos arranjos experimentais foram elaborados com o fim de medir correlações angulares diferenciais em que fôsse envolvida pelo menos uma radiação gama de baixa energia.

Sendo a taxa de conversão do detector de cintilação da ordem de 2 - 3 fotoelétrons/KeV, teremos na saída dos detectores de cintilação uma disponibilidade de elétrons muito pequena para nossos sinais L_1 , L_2 , R_1 e R_2 . Assim, os efeitos já mencionados no item anterior, como determinantes da resolução do siste-

ma, impõem restrições drásticas para a melhoria desta resolução.

No caso presente nos restringimos a medidas de correlações angulares na cascata 122 KeV x 14,4 KeV do Fe^{57} (nuclídeo amplamente empregado em E.M.) por ser este um caso onde muitos resultados são conhecidos e, então, um excelente teste para quaisquer condições novas de equipamento.

Dêste estágio inicial os resultados já nos sugerem neste nuclídeo grandes possibilidades futuras e também a extensão dos estudos a outros casos interessantes.

Como primeira aproximação às nossas medidas, tentamos a detecção do gama de baixa energia em um detector de Silício e um circuito de cruzamento de zero.

Nossos resultados, após várias ajustagens e otimizações de equipamento, foram a obtenção de uma resolução da ordem de 90 ns (τ_0). Tentativas para o sistema detecção de frente de onda ("Leading Edge") foram de pouca valia.

Tentamos, então, a utilização de cristais de NaI(Tl), como detectores para os gamas, acoplados a válvulas fotomultiplicadoras de baixo ruído e alto ganho (as melhores à nossa disposição). Inicialmente, com o sistema de "cruzamento de zero" os resultados obtidos indicaram uma resolução temporal da ordem de 70 ns (τ_0).

Tentamos o sistema "Leading Edge", com utilização de um aparelho detector de tempo TPO ("Time Pick-off") de fabricação da ORTEC, para obtenção dos sinais R_2 da fig. 2, já que sua amplitude é extremamente pequena (correspondem à radiação de 14.4 KeV).

Assim, conseguimos uma resolução de 30 ns, com a qual

realizamos as primeiras medidas aqui relatadas. Após a obtenção destes resultados iniciais e, em continuação a nossa linha de pesquisas, modificamos o sistema no que se refere à detecção de tempo da radiação de baixa energia (γ_2). Continuamos com detecção de frente de onda ("leading edge"), mas abandonamos o "TPO", amplificando o sinal rápido R_2 antes de sua discriminação, que fizemos com o processo de discriminação inferior e superior. Com tal arranjo melhoramos a resolução para 17,6 ns

Continuamos medindo nessas condições, relatando já neste trabalho alguns resultados. Para continuar encomendamos fotomultiplicadoras especiais, com o que se espera uma grande melhoria de condições.

Em outros laboratórios, com tal equipamento, já estão sendo relatadas melhores resoluções em tempo (31) (25).

Considerações gerais sobre o Fe^{57}

O Fe^{57} provém do decaimento do Co^{57} por meio de captura de elétrons com uma meia vida de 267 d.

A porção do esquema de desintegração que nos interessa é apresentada na fig. 8.

Algumas propriedades para o nível de 14.4 KeV (32)

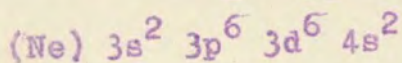
$$t_{1/2} = (9.77 \pm 0.02) \times 10^{-8} s$$

$$M.Q. = +0.33b \quad (\text{valor médio arbitrário de várias medidas})$$

$$M.M. = -0.1547 \text{ m.n.} \quad (\text{valor médio arbitrário de várias medidas})$$

$$2T \approx 0.933 \times 10^{-5} \text{ ev}$$

A configuração eletrônica do Fe^{57} atômico é:



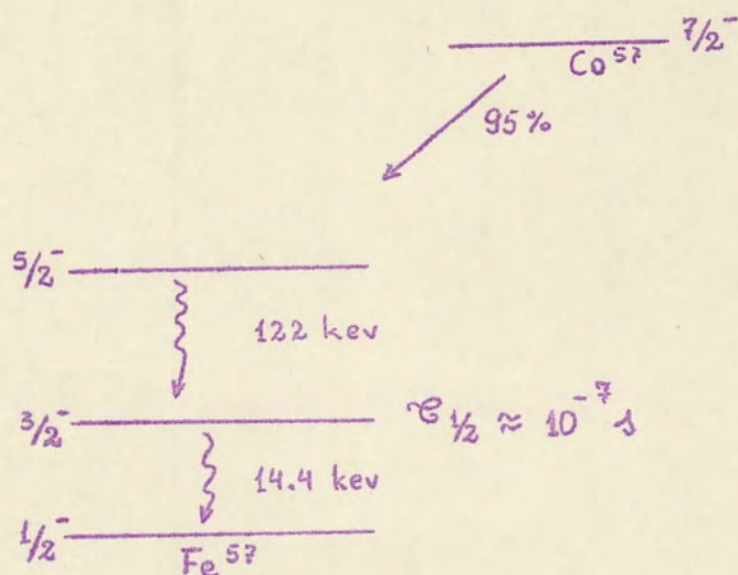


FIG. 8

Nossas experiências se destinaram a medir a correlação angular diferencial entre os gamas de 122.0 e 14.4 KeV. Com valores de mistura de multipolaridade e sequência de spin (NDS) os valores teóricos, não perturbados, para os coeficientes de

$$W(\theta) = 1 + A_2 P_2(\cos\theta) + A_4 P_4(\cos\theta)$$

serão:

$$A_2 = -3.4\% \text{ e}$$

$$A_4 = 0.0\%$$

Para a detecção do gama de 122 KeV utilizamos um cristal de 1.0"x3/4" de NaI (Tl) acoplado a uma fotomultiplicadora RCA 6810A. Para o gama de 14.4 KeV utilizamos um cristal de 2.5 mm x 3/4" de NaI (Tl), acoplado a uma fotomultiplicadora EMI 6097B.

Compostos radioativos

Foram medidos os seguintes compostos:

- a. CoCl_2 em solução líquida
- b. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ policristalina
- c. $\text{Co} \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ policristalina
- d. $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 (\text{OH})_3$ policristalina
- e. $\text{Co}(\text{OH})_3$ policristalina.

Tais materiais foram preparados quimicamente graças ao auxílio do Eng. Euclides Fraga da Divisão de Radioquímica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os detalhes de preparo são:

Tôdas as fontes foram preparadas a partir de uma solução de CoCl_2 em HCl 0,5 N fornecida pela New England Nuclear Corp. O principal contaminante é o Zn^{65} em proporção inferior a 1% (radiométrica).

Fontes de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Solução original levada a sêco e depois redissolvida em água; a seguir dessecada à temperatura ambiente em dessecador de H_2SO_4 .

Fonte de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Solução original tratada com excesso de H_2SO_4 conc.; posteriormente o excesso de H_2SO_4 foi evaporado à uma temperatura inferior a 400°C . O sal foi então dissolvido em água e posteriormente secado à temperatura ambiente em dessecador de H_2SO_4 .

Fonte de Co(OH)_3 - (Mistura de $\text{Co(OH)}_3(\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$)

Adicionado à solução original excesso de solução 1N de NaOH e H_2O_2 . Levada a mistura a sêco em banho-maria. Redissolvida em água e secada em dessecador de H_2SO_4 à temperatura ambiente.

Fonte de $\text{Co(NH}_3)_6(\text{OH})_3$ - (Mistura de $\text{Co(NH}_3)_6(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$)

Solução original tratada com excesso de NH_4OH e H_2O_2 . Levada a sêco em banho-maria. Redissolvida em água e secada em dessecador de H_2SO_4 à temperatura ambiente.

Medidas iniciais com resolução de 30 ns.

Nosso resultado para a resolução em tempo⁺, junto com a determinação do tempo de vida do nível de 14.4 KeV são os da fig. 9.

+ medida para as radiações Compton de 122 e 14.4 KeV dos picos de aniquilação no Na^{21} .

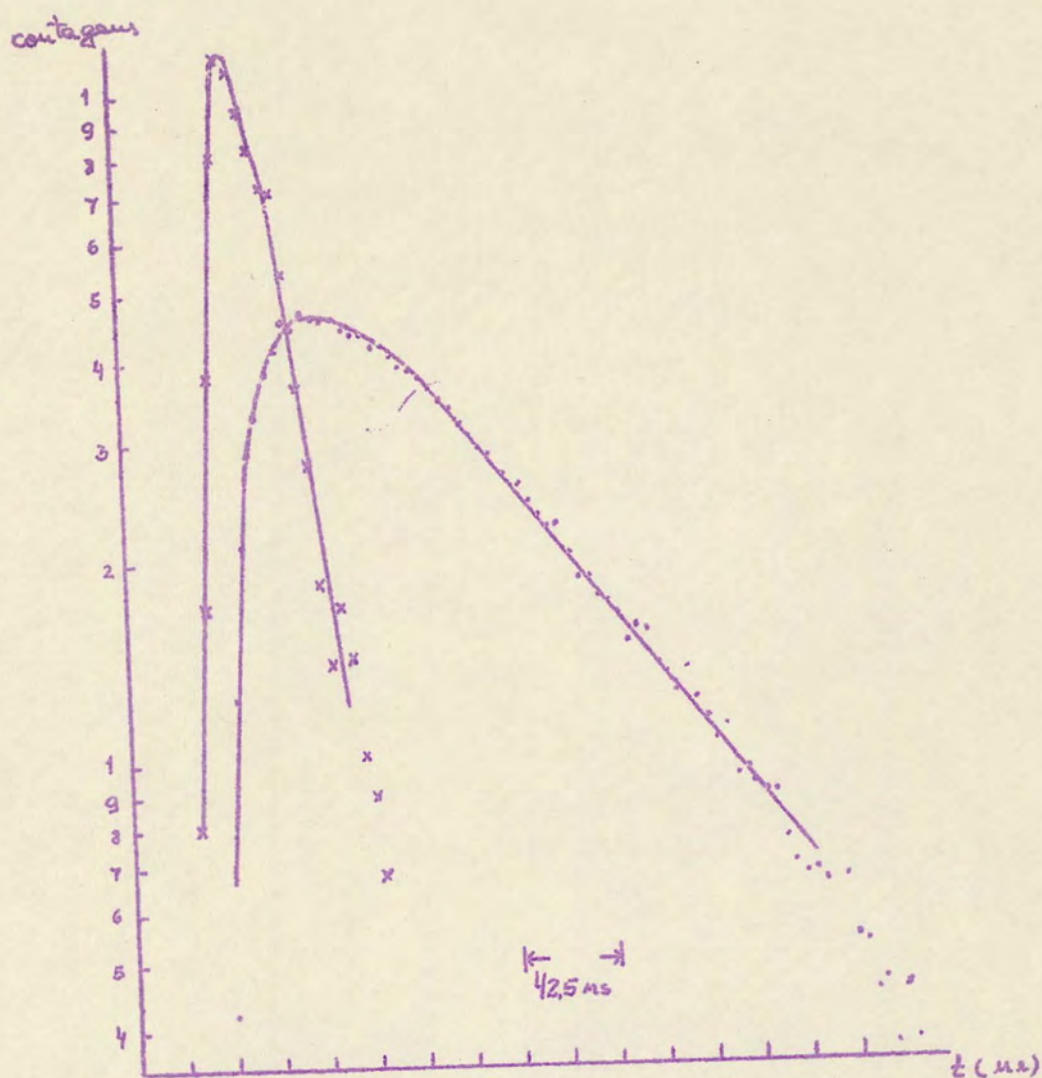


FIG. 9

a. CoCl₂ em solução líquida

A medida da correlação angular integral para este composto já havia sido apresentada por T. Lindqvist e Ernst Heer (33), como:

$$W(\theta) = 1 - (0,024 \pm 0,003) P_2(\cos \theta)$$

Nesse trabalho é suposto que tal resultado seria o caso não perturbado, já que aqui teremos um valor mínimo para a interação de quadrupolo elétrico devido ao movimento Browniano

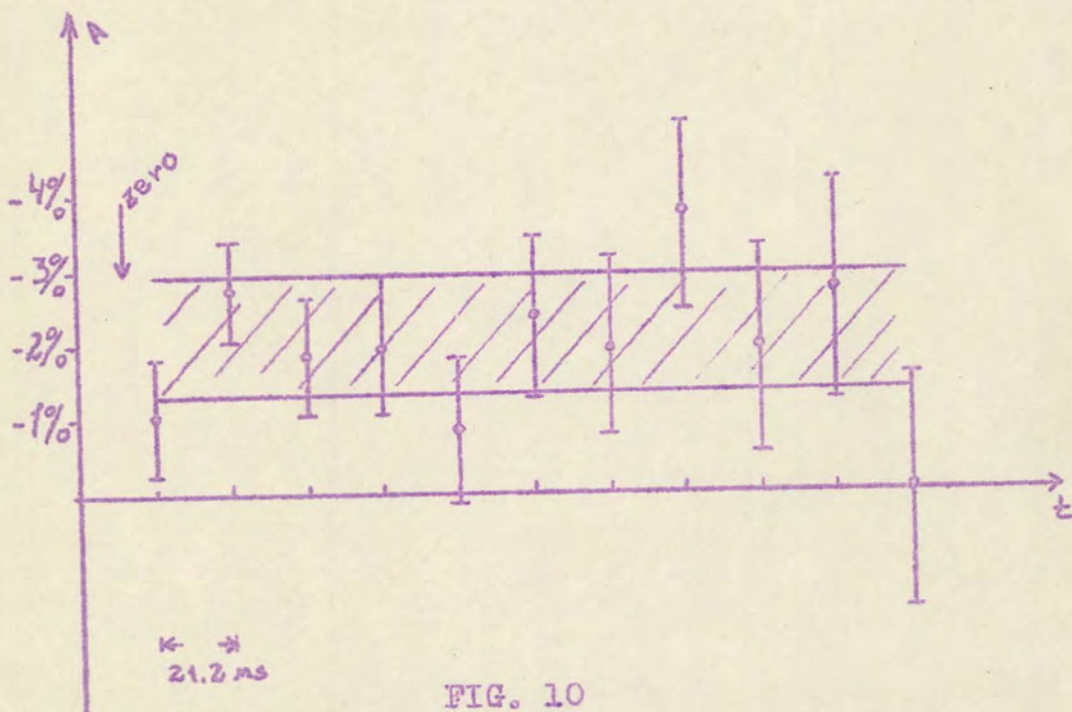
no líquido que cancela em média o campo elétrico.

A verificação de tal resultado com uma medida de correlação angular diferencial comprova estas hipóteses de não perturbação e, também, afasta a possibilidade de uma relaxação em líquidos (12) (34).

Nosso resultado conduz a

$$W(\Theta) = 1 - (0,017 \pm 0,009) P_2(\cos\Theta)$$

e aparece na fig. 10 a curva da anisotropia em função do tempo.



Nosso resultado está a confirmar a hipótese de Lindqvist e Heer de que tal correlação não é perturbada, contradizem

do Chandra (35), que apresenta um valor de

$$W(\theta) = 1 - (0,042 \pm 0,016) P_2(\cos\theta)$$

para um cristal

simples de cobalto metálico.

A explicação para a discrepância pode ser suposta como proveniente de efeitos de absorção e espalhamento das radiações na fonte, como já referido (33).

b. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - policristalina

Também Lindqvist e Heer mediram tal composto obtendo um valor para a correlação angular e interpretando o resultado como devido a problemas de absorção e espalhamento.

Nós, tentando uma fonte sem massa⁺, fugiríamos aos efeitos de absorção, podendo então observar efeitos de interação quadrupolar (4) e (ou) relaxação em sólidos (6) (7) (36) (37) (38).

Nossas medidas excluem a possibilidade de uma relaxação.

Observamos só uma interação quadrupolar elétrica com frequência na ordem de $\omega_0 \approx 13\text{MHz}$

Podemos comparar com o resultado de $\omega_0 \approx 17\text{MHz}$ obtido com E.M. por Ingalls e Pasquali (22).

Nossos resultados para a anisotropia, não corrigidos para ângulo sólido nem resolução finita da coincidência, estão na fig. 11, onde também aparece uma curva teórica para $\omega_0 = 12,8\text{MHz}$ (um melhor ajuste, não pelos mínimos quadrados).

+ Do termo em inglês "mass free", significando em nosso caso que todo o material ou é, ou já foi ativo.

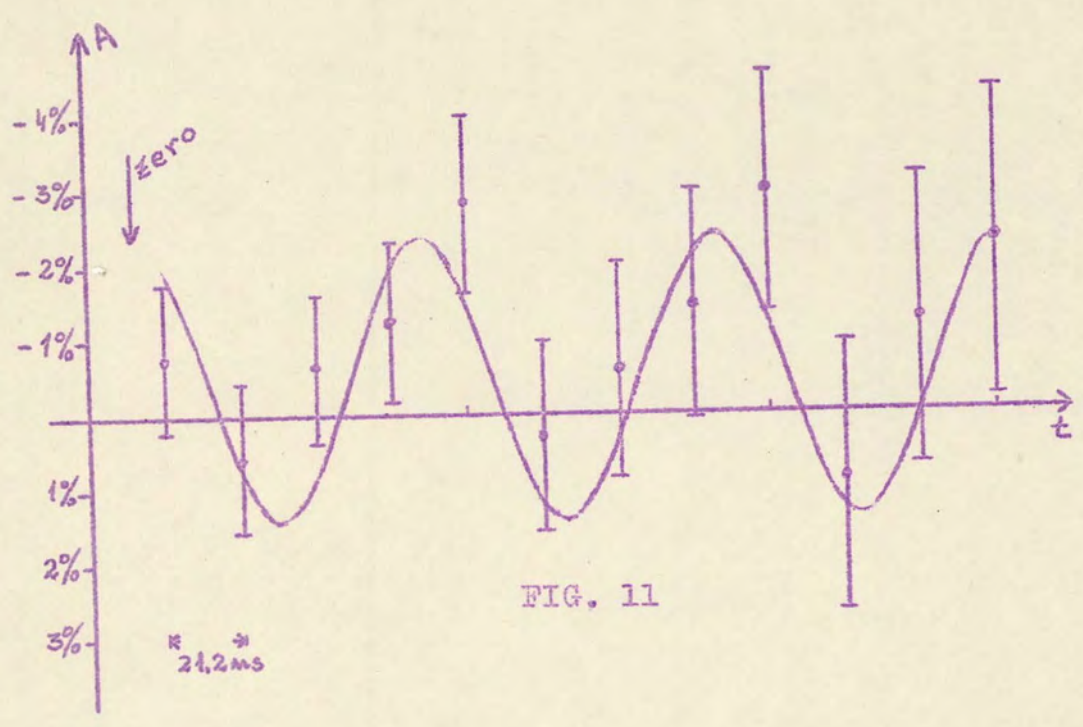


FIG. 11

C. $\text{Co}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Resultados anteriores de E.M., (39) até (44), prevêm para $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o valor de $\omega_0 \approx 40 \text{ MHz}$.

A resolução em tempo de nosso equipamento não é suficiente para a medida desta frequência.

Tal resultado é visível na figura 12.

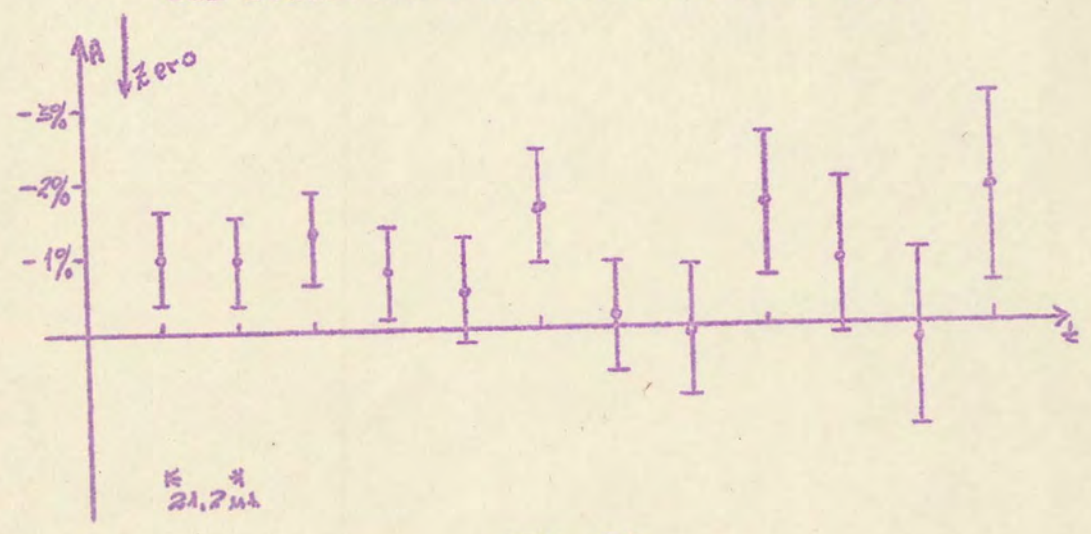


FIG. 12

Medidas com resolução de 17,6ns.

Nosso resultado para a resolução de tempo⁺, junto com uma determinação do decaimento do nível de 14,4 KeV estão na figura 13.

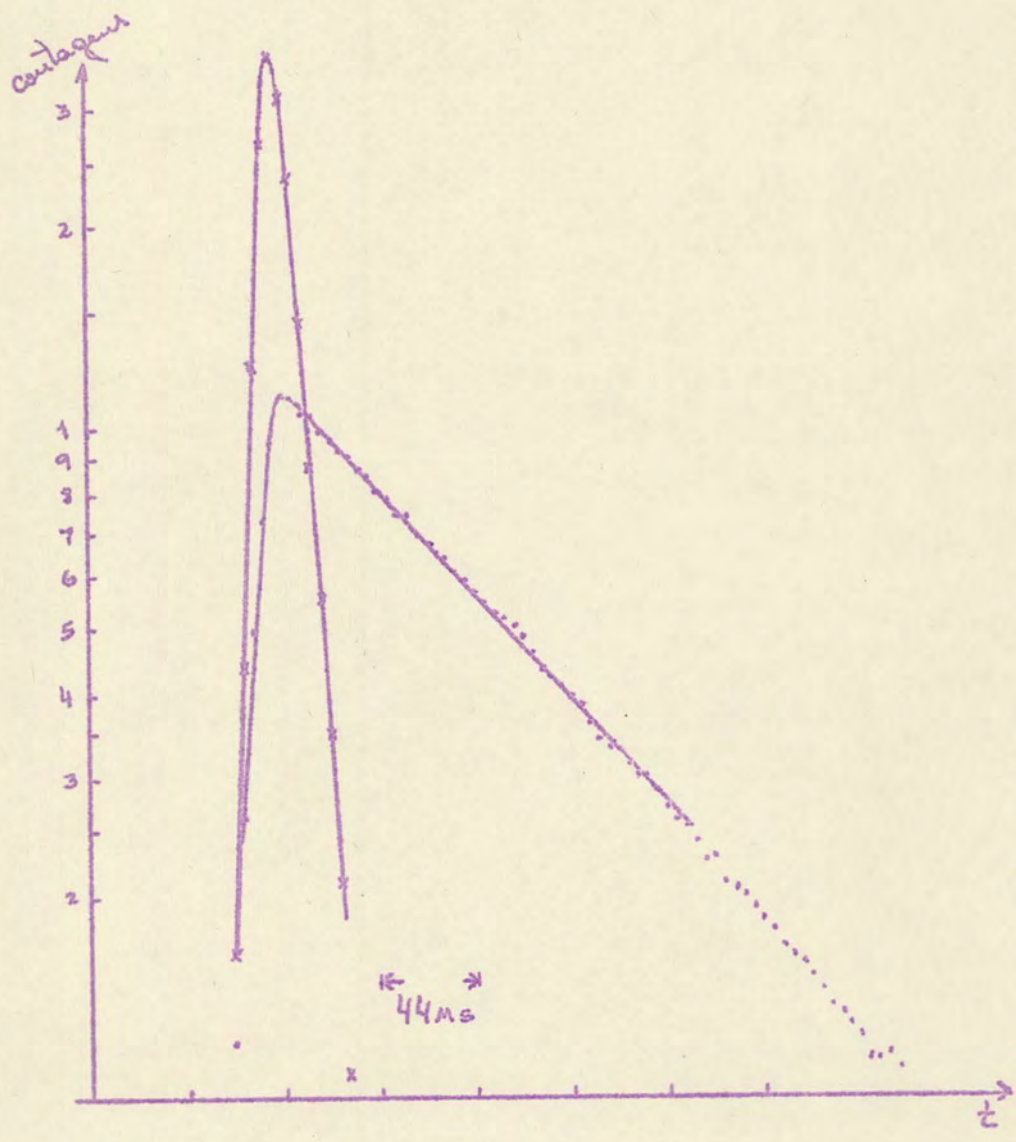


FIG. 13

+medida para as radiações Compton de 122 e 14,4 KeV dos picos de aniquilação no Na²¹.

Essas novas condições, além de trazerem grande melhoria na resolução em tempo, apresentam uma taxa de acidentais muito mais baixa do que os resultados anteriores.

Medimos os seguintes compostos:

a. $\text{Co}(\text{OH})_3$

Os resultados para este composto parecem indicar possibilidade de uma frequência $\omega_0 \approx 1.6\text{Mz}$. Tal frequência corresponderia a uma separação em E.M. de $0,12\text{mm/s}$, inferior à própria largura da linha de absorção.

Nosso resultado é apresentado na figura 14, com pontes até 600ns .

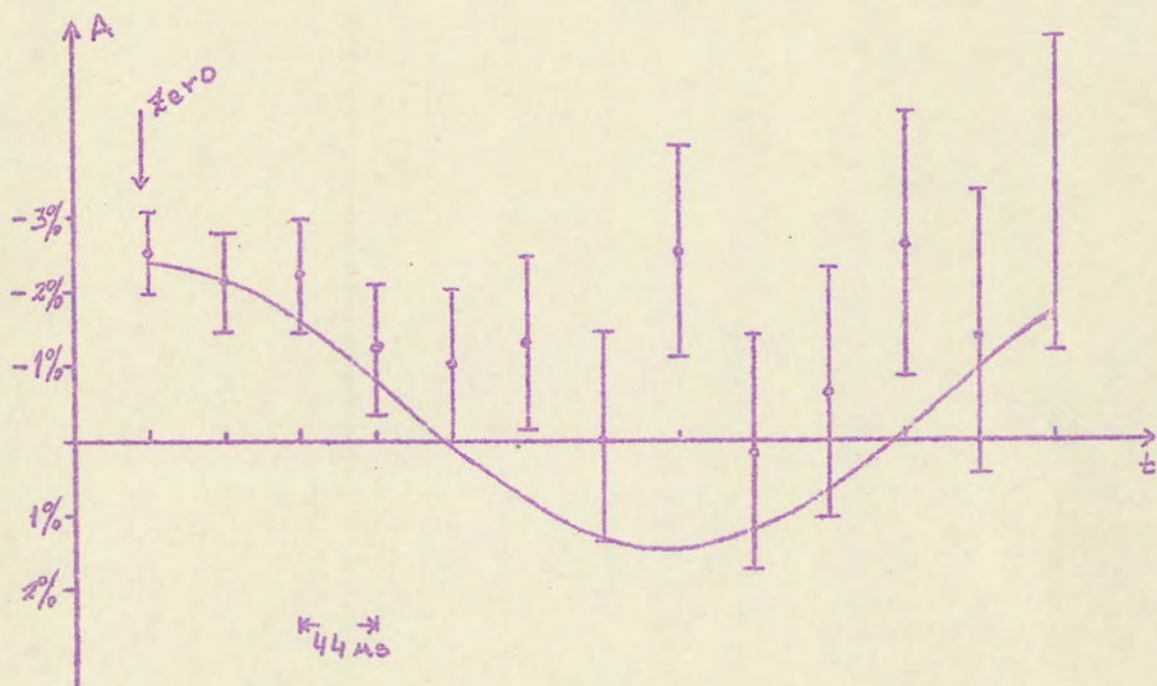


FIG. 14

b. $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_3$

Os resultados na fig. 15 mostram a correlação angular atenuada até zero, indicando talvez uma relaxação.

Este composto mostra-se ser um caso muito interessante para futuros desenvolvimentos.

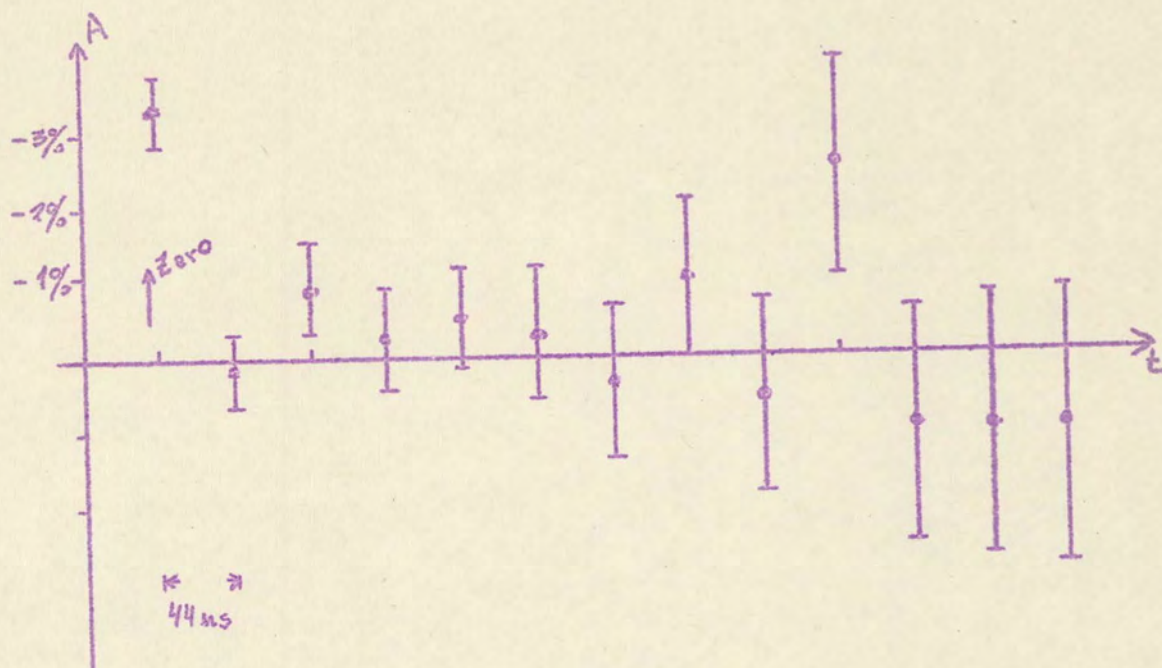


FIG. 15

Interpretação dos resultados

O CoCl_2 em solução líquida, como já referido por Herr & Lindqvist (33), deveria corresponder a uma correlação angular não perturbada, sendo nossos resultados coerentes com tais suposições.

Tentemos algumas considerações adicionais para fontes policristalinas.

Da captura de elétrons, no Co^{57} origina-se um átomo de Fe^{57} , com uma lacuna na coroa eletrônica. (Também são emitidos neutrinos com energia máxima de 600KeV) (37).

O núcleo de Fe^{57} formado encontra-se no nível de 137 KeV (ver figura 8), enquanto a estrutura eletrônica é a do Co^{57} , sem um elétron interno.

Uma redistribuição rápida de elétrons (a escala de tempo provavelmente é da ordem de 10^{-15} seg) então ocorre (45), na qual elétrons orbitais externos caem nas vacâncias de elétrons internos. A energia resultante pode ter vários efeitos, dos quais um importante é a ejeção de alguns elétrons (elétrons Auger). Se o átomo que decai está em um gás, não haverá elétrons disponíveis para neutralizar o sistema, e o resultado final pode ser o de átomos muito carregados. Distribuições de estados com cargas de até +30 têm sido observados (46).

Em sólidos a situação é bastante diferente, pois os átomos muito carregados que seguem aos processos Auger originam um alto potencial coulombiano, e tendem a tomar, rapidamente, elétrons das redondezas.

No caso de um metal, a abundância de elétrons livres possibilita a previsão de tempos de recuperação extremamente baixos em comparação com os 10^{-7} do nível de 14.4KeV do Fe^{57} .

Em um isolante existe a possibilidade de tempos menores e, portanto, observação de efeitos de relaxação.

Resultados em E.M. (47) (37) (38) (48) mostram a possibilidade de presença de dois estados (às vezes três) ionizados para o Fe^{57} em compostos como o CoCl_2 hidratado, mas não conseguem determinar efeitos de relaxação.

Nossos resultados, excetuando os do $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_3$, não permitem afirmar a influência de tais fenômenos na escala de tempos medida e resolução obtida.

Desconsiderando a possibilidade de uma perturbação do tipo relaxação em sólidos, nos fixaremos em como interpretar as possíveis interações quadrupolares medidas para as fontes polícristalinas, onde devemos considerar se o íon Fe (após o decaimento do Co) figura com valência dois ou três. No primeiro caso esperaremos um gradiente de campo elétrico razoável (estado fundamental do íon $\text{Fe}^{2+} \quad ^5D$); no segundo caso o gradiente ou é nulo ou extremamente baixo (estado fundamental 6S).

Consideremos os casos:

a. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

O Co^{2+} neste composto decai para o Fe^{2+} . Este caracterizar-se-á por um estado fundamental 5D .

Ingalls (49) apresenta uma análise quantitativa completa da interação quadrupolar elétrica para o Fe^{2+} e nós aqui tentaremos apresentar idéias mais qualitativas de tal interação.

A energia de separação devida à interação quadrupolar elétrica para o Fe^{2+} pode ser expressa por:

$$\Delta E = \frac{1}{2} e^2 Q q \left[1 + \frac{1}{3} \eta \right]^{1/2}$$

com

$$q = \frac{\sqrt{zzz}}{e}$$

e

$$\eta q = \frac{\sqrt{xx} - \sqrt{yy}}{e}$$

onde

Q - momento de quadrupolo nuclear

V_{zz} - Componentes do tensor gradiente de campo elétrico, no sistema de eixos principais.
 V_{xx} -
 V_{yy} -

$$\eta = \frac{\sqrt{xx} - \sqrt{yy}}{\sqrt{zzz}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{é o parâmetro de assimetria do gradiente de campo elétrico.} \end{array} \right.$$

Para o íon livre, desprezando a interação spin órbita:

$$q = 0$$

$$\eta q = 0$$

Em um sólido, a temperatura diferente de zero absoluto, haverá modificações nos valores livres devidas ao campo cristalino, interação spin - órbita e covalência. Além destes, os fatores de Sternheimer (50) a (54) levam em conta efeitos de polarização do caroço férrico ($6s3d^5$) pelo gradiente de campo criado pela distribuição de cargas de valência e da rede.

A distribuição de carga dos íons vizinhos na rede cristalina também contribui para q e ηq , porém com menor intensidade.

Para o nosso caso o campo cristalino apresentará uma simetria octaédrica, mais ou menos distorcida. Sobre o estado $5D$ supomos agindo uma perturbação apropriada para tal simetria (55):

$$V = V_{\text{cúbico}} + V_{\text{axial}} + V_{\text{rômbico}} =$$

$$= C_4(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4) + B_2^0(3z^2 - r^2) + 2B_2^2(x^2 - y^2)$$

Onde o eixo cristalino foi suposto passando pelo Fe^{2+} e dois vizinhos próximos e desprezamos efeitos axiais e rômnicos de 2ª ordem.

O efeito fundamental d'êste campo é levantar a degenerescência espacial do estado 5D , separando-o em uma série de estados orbitais ϕ_{η} , com energias E_{η} , que podem produzir diferentes tensores para o gradiente de campo elétrico na posição do núcleo. (Veja por exemplo, a tabela 1 em Ingalls (49)).

Tais efeitos podem ser vistos, para uma escolha particular de C_4 , B_2^0 e B_2^2 na figura 16

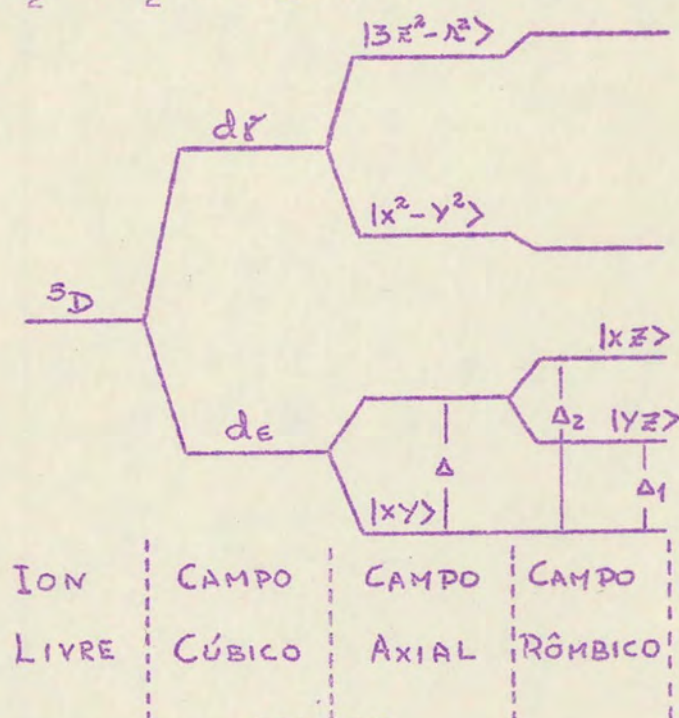


FIG. 16

Onde:

$$E_{d\gamma} - E_{d\epsilon} = (4/21) C_4 \langle r^4 \rangle$$

$$\Delta = (6/7) B_2^0 \langle r^2 \rangle$$

$$\Delta_1 = (6/7) \langle r^2 \rangle (B_2^0 - B_2^2)$$

$$\Delta_2 = (6/7) \langle r^2 \rangle (B_2^0 + B_2^2)$$

É importante notar que os valores relativos de C_4 , B_2^0 e B_2^2 , que caracterizarão a estrutura octaédrica distorcida, determinam o tipo de esquema de energia, do qual a figura é um exemplo.

Para uma temperatura diferente de zero poderemos definir valores médios (equilíbrio térmico) para q e ηq como funções de Δ_1, Δ_2 e kT (k - constante de Boltzmann).

A interação spin - órbita

$$V_{so} = - \lambda \underline{L} \cdot \underline{S}$$

(onde λ , a constante de acoplamento spin-órbita vale, para o íon livre (56):

$$\lambda_0 = 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

levanta parcial ou completamente a degenerescência em spin, modificando os valores de q e ηq obtidos. Estes efeitos e mais efeitos secundários do campo cristalino (57) (58) são levados em conta se escrevermos

$$\Delta E = (0.5) e^2 Q (1-R) (4/7) \langle r^{-3} \rangle F$$
, onde

R - fator de Sternheimer, já referido e

$$F = f(\Delta_1/\lambda, \Delta_2/\lambda, kT/\lambda)$$
, supondo $E_{df} - E_{dc} \gg kT$.

Famílias de curvas para F foram calculadas por Ingalls (49).

Efeitos sobre as partes radiais das funções de onda (59) modificam o valor anterior por um parâmetro α^2 , multiplicando λ_0 e $\langle r^{-3} \rangle_0$ (o subscrito 0 indica valores para o íon livre).

Assim, para o íon Fe^{2+} em simetria octaédrica distorcida:

$$\Delta E \cong (2/7) e^2 Q (1-R_0) \langle r^{-3} \rangle_0 \alpha^2 F(\Delta_1, \Delta_2, \alpha^2 \lambda_0, kT)$$

Uma interpretação de dados experimentais em termos de

uma interação do íon ferroso com a estrutura cristalina se resumiria a ajustar os valores medidos para ΔE com o valor teórico acima, determinando α^2 , Δ_1 e Δ_2 e, portanto, valores para B_2^0 e B_2^2 .

Ingalls (49) apresenta interpretação para uma série de compostos. Ôno (60) interpretou o FeCl_2 anidro, Zory (61) o $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Em nosso caso possuímos um valor para ΔE (300°K) do $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (62) para o que suponemos transformar-se a estrutura do $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Outros resultados para ΔE encontramos no trabalho de Ingalls e Pasquali (38). Porém, ao todo, conseguimos só três pontos experimentais.

Assim, para prosseguimento no sentido de interpretação da estrutura do $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tentaremos, em primeiro lugar, um conjunto de medidas de ΔE para várias temperaturas, o que se demonstra ser possível por êste resultado inicial.

b. $\text{Co}(\text{OH})_3$.

Para o íon férrico ($\text{Fe}^{3+}, 6S$) nosso tratamento é diferente do ferroso ($\text{Fe}^{2+}, 6S$). Seguindo resultados teóricos usuais para êste caso (58) (57) (64) (65) (63), podemos pôr para o gradiente de campo elétrico sobre o núcleo de Fe^{57} ,

$$\Delta V = (\Delta V)_{\text{int}} + (\Delta V)_{\text{ext}}$$

onde:

$(\Delta V)_{\text{ext}}$ - gradiente de campo elétrico produzido pelas cargas externas ao íon.

$(\Delta V)_{\text{int}}$ - gradiente de campo elétrico produzido pelos elétrons do íon.

$(\Delta V)_{\text{int}}$ anula-se para o estado $6S$, exceto por uma polari-

zação do íon, causada pelas cargas externas a êle.

Podemos pôr:

$$(\Delta V)_{int} = - \gamma_{\infty} (\Delta V)_{ext}.$$

onde γ_{∞} é um fator de antiblindagem ("anti-shielding") de Sternheimer (50) a (54).

$$\gamma_{\infty} = - 6.17 \quad (66) \quad (\text{para o Fe}^{57})$$

Então:

$$(\Delta V)_{total} = (1 - \gamma_{\infty}) (\Delta V)_{ext}.$$

Donde podemos concluir:

$$q = (1 - \gamma_{\infty}) \sum_i e_i \left(\frac{3z_i^2 - \lambda_i^2}{\lambda_i^5} \right)$$

$$\eta q = (1 - \gamma_{\infty}) \sum_i e_i \left(\frac{3x_i^2 - 3y_i^2}{\lambda_i^5} \right)$$

r_i, x_i, y_i, z_i - referem-se a cada íon de carga e_i da rede cristalina em tórno do íon férrico considerado.

As somas de rede podem ser calculados utilizando a técnica de Bersohm (57), por exemplo.

O $Co(OH)_3$ transforma-se por desintegração do Co^{57} para o $Fe(OH)_3$. De tal composto poucas informações conseguimos obter (62) (67), sendo citado que o precipitado vermelho - marrom obtido seria constituído de $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ (de cuja estrutura não conseguimos referência alguma) e talvez também de $FeO(OH)$ em suas diversas fases ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$). Dêstes compostos podemos conhecer suas estruturas quadrupolares elétricas, (69) (70) (71).

As frequências correspondentes a estas interações são da ordem de 5 a 7 MHz., em contraposição ao nosso resultado de

1.2MHz.

Face a tais considerações está claro faltarem dados para tentativa de conclusão com real valor.

Do exposto parece-nos óbvio que o caminho a seguir de ver^á ser não só aprimoramento do resultado obtido (não só quanto aos erros experimentais mas também com extensão das medidas até tempos da ordem de 1 ou 2 microsegundos) como um estudo bibliográfico em profundidade sôbre a estrutura em questão para, a par tir disto, tentar uma interpretação sôbre a provável composição e estrutura do (s) seu (s) constituinte (s).

CONCLUSÕES

Face aos resultados expostos o que nos parece mais coe rente é a sugestão de uma linha extensa de pesquisas no núcleo Fe^{57} por CAP.

Assim sendo, só d^êstes resultados preliminares já se pode esboçar a seguinte linha de trabalho:

- a. Tentativa de melhorar a resolução em tempo do equipamento e eficiência em aquisição de dados. Tal já está em fase de franco desenvolvimento com encomenda de equipamento mais eficaz e transformação do sistema para medida simultânea com três detetores.
- b. Modificação do sistema para estudo de tempos até alguns μ s com determinação de interações com frequências muito baixas.
- c. Estudos do composto $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ para diferentes tem peraturas. Tal conjunto de medidas, como já referi-

do na pág. 31) nos possibilitará melhor compreensão da estrutura do policristal. Também se fará necessário amplo levantamento bibliográfico.

Já estamos em fase de início de projeto para resfriamento e aquecimento de fontes de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

- d. Estudo em profundidade do problema do $\text{Co}(\text{OH})_3$ tentando não só determinar sua provável composição como também sua estrutura cristalina e propriedades correlatas. Para tal se fará necessário, já de início, medidas com muito mais precisão, com melhor estatística e também com pontos até alguns μ segundos.
- e. Estudo do composto $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^+ (\text{OH})_3^-$ para interpretação do mecanismo de interação que perturba a correlação angular. Neste caso é fundamental uma resolução em tempo a melhor possível.
- f. Extensão dos estudos a outros compostos de Fe e também a casos de amostras difundidas em redes cristalinas de outros materiais para medidas de campos internos. (31)

Tais projetos, já em fase de pleno desenvolvimento, constituirão material para nossa tese de doutoramento.

REFERENCIAS

1. J.W. Dunsworth - Rev. Sci. Instr. 11 (1940) 167.
2. D.R. Hamilton - Phys. Rev. 58 (1940) 122.
3. G. Goertzel - Phys. Rev. 70 (1946) 897.
4. E.L. Brady e M. Deutsch - Phys. Rev. 72 (1947) 870.
5. R.M. Steffen e H. Frauenfelder - em Perturbed Angular Correlations, ed. E. Karlsson, E. Matthias e K. Siegbahn, North Holland Publishing Co. Amsterdam - (1964).
6. P.R. Andrade - Tese - Instituto de Física da UFRGS (não publicado).
7. P.R. Andrade, J.D. Rogers e A. Vasquez - Phys. Rev. (em publicação).
8. L.C. Biedenharn e M.E. Rose - Rev. Mod. Phys. 25 (1953) 729.
9. S. Devons e L.J.B. Goldfarb, em: Encyclopedia of Phys, ed. S. Flugge (Springer, Berlin, (1957)) vol 42, p. 362.
10. Apêndice 3 em Perturbed Angular correlations ed. E. Karlsson, E. Matthias e K. Siegbahn. North Holland Publishing Co. Amsterdam (1964).
11. K. Alder, H. Albers - Schönberg, E. Heer e T.B. Novey, Helv. Phys. Acta 26 (1953) 761.
12. A. Abragam e R.V. Pound, Phys. Rev. 92 (1953) 943.
13. P.R. Andrade, A. Vasquez, J.D. Rogers, E.R. Fraga. Phys. Rev. (em publicação).
14. A. Schwarzschild - Nucl. Instr. and Meth. 21 (1963) 1.
15. A. Lundby - Rev. Sci. Instr. 22 (1951) 324.
16. R.E. Bell - Nucl. Instr. and Meth. 42 (1966) 211.
17. A. Ogata, S.J. Tao e J.H. Green - Nucl. Instr. and Meth. 60 (1968) 141.
18. R.L. Chase - Nuclear Electronics Symp. (1958) 223 vol. II.

19. S. Gorodetzky, P. L. Wendel, G.H. Ring e R. Armbruster - Nucl. Instr. and Meth. 45 (1966) 72.
20. C. Bousignori, D. Malosti , U. Pellegrini - Nucl. Instr. and Meth. 20 (1963) 362.
21. A.A. Quaranta e B. Righini - Nucl. Instr. and Meth. 20 (1963) 355.
22. G. Jones e P.H.R. Orth - Nucl. Instr. and Meth. 59 (1968) 309.
23. D.A. Gedke e W.J. Mc Donald - Nucl. Instr. and Meth. 56 (1967) 148.
24. R. Conrad - Nucl. Instr. and Meth 48 (1967) 229.
25. F.J. Lynch - IEEE Trans. on Nucl. Sci., Ns13 n° 3 (1966) 140.
26. A. Eckardt, P. Görlich, H.J. Pohl, R. Prager - Nucl. Instr. and Meth. 16 (1962) 44.
27. R.L. Chase - Rev. Sci. Instr. 31 (1960) 945.
28. E. Gatti e V. Svelto - Nucl. Instr. and Meth. 43 (1966) 248.
29. B. Sigfridsson - Nucl. Instr. and Meth. 54 (1967) 13.
30. A. Eckardt e P. Görlich - Nucl. Instr. and Meth. 16 (1962) 44.
31. C. Hohenemser, R. Reno, H.C. Binski e J. Lehr - Phys. Letters 29A (1969) 553.
32. Mössbauer Effect Data Index - 1958 - 1965 - A.H. Muir Jr., K.J. Ando, H.M. Coogan, Interscience Publishers, pag. 24 e seguintes:
33. T. Lindqvist e E. Heer - Nucl. Phys 2 (1956) 680.
34. D. Dillenburg e Th. A.J. Maris - Nucl. Phys 33 (1962) 208.
35. G. Chandra - Proc. Indian Academy of Sciences, vol. LXV, n° 1, Sec A (1967).

36. H. Pollak - Phys. Status Solidi 2 (1962) 720.
37. W. Triftshäuser e P.P. Graig - Phys. Rev. 162 (1967) 274.
38. R. Ingalls e G. de Pasquali - Phys. Letters 15 (1965) 262.
39. P.R. Brady, J.F. Duncan e K.F. Mok - Proc. Roy.Soc. (London) A 287 (1965) 343.
40. T. Nakamura e S. Shimizu - Bull. Instr. Chem. Rev. Kyoto Univ. 42 (1964) 299.
41. W. Kerler e W. Newvirth - Z. Phys 167 (1962) 176.
42. S. de Benedetti, G. Lang e R. Ingalls - Phys Rev. Letters 6 (1961) 60.
43. K. Ono e A. ITO - Butsuri Gakkai yo Koshu 4 (1962) 209.
44. K. Ono, Y. Ishikawa, A. Ito e E. Hirahara - J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl B-I (1962) 125.
45. Alpha - Beta and Gamma Ray Spectroscopy, ed. K. Siegbahn, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1965) vol. I, p. 1523.
46. A. Snell - Phys. Rev. 102 (1959) 1419.
47. G.K. Wertheim, W.R. Kingston e R. Herber - J. Chem. Phys. 37 (1962) 687.
48. W. Triftshäuser e P.P. Graig - Phys. Rev. Letters 16 (1960) 1161.
49. R. Ingalls - Phys. Rev. 133A (1964) 787.
50. R. Ingalls - Phys. Rev. 128 (1962) 1155.
51. H.M. Foley, R.M. Sternheimer e D. Ticko - Phys. Rev. 93 (1954) 734.
52. R.M. Sternheimer e H.M. Foley - Phys. Rev. 102 (1956) 731.
53. R.M. Sternheimer - Phys. Rev. 84 (1951) 244; 95 (1954) 736; 105 (1957) 158.
54. A.J. Freeman e R.E. Watson - Phys. Rev. 131 (1963) 2566.

55. B. Bleaney e K.W.H. Stevens - Repts. Progr. Phys. 16 (1953) 108.
56. R.E. Tress - Phys. Rev. 82 (1951) 683.
57. R. Bersohn - J. Chem. Phys 29 (1959) 326.
58. G. Burns - Phys. Rev. 124 (1961) 524.
59. J. Owen - Proc. Roy. Soc. (London) A227 (1955) 183.
60. K. Ono, A.Ito e T. Fujita - Proc. Phys. Soc. Japan 19 (1964) 2119.
61. P. Zory - Phys. Rev. 140 , (1965) 1401.
62. Introduction to Advanced Inorganic Chemistry - P.J. Durrant e B. Durrant.
63. T. Mizoguchi e M. Tanaka- J. Phys. Soc. Japan 18 (1963) 1301
64. W. Kerler, W. Neuwirth, E. Fluck, P. Kuhn e B. Zimmerman - Z. Phys. 173 (1963) 321.
65. F.W. de Wette - Phys. Rev. 123 (1961) 103.
66. G. Burns e E.G. Wikner - Phys. Rev. 121 (1961) 155.
67. Advanced Inorganic Chemistry - F. Albert Cotton e G. Wilkinson, Interscience Publishers (pág 858) 2ª edição.
68. Cristal Structures - R.W.G. Wyckoff - 2ª edição, volume I. Interscience Publishers.
69. M.J. Rossiter e A.E.M. Hodgson - Journal of Inorganic Nuclear Chemistry 27 (1965) 63.
70. T. Takada, M. Kiyama, Y. Bando, T. Nakamura, H. Shiga, T. Shinjo, N. Yamamoto, Y. Endoh e H. Takaki - J. Phys. Soc. Japan 19 (1964) 1744.
71. A.Z. Hrynkiwicz e D.S. Kulgawczuk - Acta Physica Polonica XXIV (1963) 689.