

TRANSFORMAÇÕES ALOTRÓPICAS NO SELÊNIO  
INVESTIGADAS COM CORRELAÇÕES ANGULARES GAMA-GAMA

TESE DE MESTRADO

DONALD CLARK BINNS

RIO DE JANEIRO

1971

## ÍNDICE

	Página
RESUMO .....	ii
AGRADECIMENTOS .....	iii
I. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 - O Tempo de Recuperação .....	3
1.2 - O Estado Físico da Fonte Radioativa e a Atenuação da Correlação Angular .....	4
II. TEORIA .....	6
2.1 - A Correlação não Perturbada .....	6
2.2 - A Correlação Perturbada .....	10
2.3 - Interações Estáticas de Quadrupolo Elétrico em Fontes Policristalinas .....	13
III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	14
3.1 - Dispositivo Experimental .....	14
3.2 - Correções e Problemas Geométricos .....	16
3.2.1 - Problemas Associados ao Espectro de Desinte gração .....	16
3.2.2 - A Intensidade da Fonte .....	17
3.2.3 - O Tempo de Resolução .....	17
3.2.4 - Flutuações Eletrônicas .....	18
3.2.5 - Excentricidade da Fonte .....	18
3.2.6 - Ângulo Sólido .....	20
3.2.7 - Espalhamento .....	21
3.3 - Testes .....	21
3.4 - A Escolha do Selênio .....	22
3.4.1 - O Decaimento do Selênio 75 .....	23
3.4.2 - As Cascatas Gama-Gama .....	24
3.4.3 - Correlação Angular das Cascatas 121-280 kev e 136-265 kev .....	25
3.5 - As Formas Alotrópicas do Selênio e como Dependem da Temperatura .....	29
3.5.1 - Selênio Vitreo ou Preto .....	29
3.5.2 - O Selênio Amorfo Vermelho .....	30
3.5.3 - O Selênio Vermelho Monoclinico .....	30

3.5.4 - O Selênio Cinza Metálico ou Hexagonal .....	31
3.6 - Irradiação e Preparação das Fontes .....	31
IV. RESULTADOS E CONCLUSÕES .....	32
4.1 - O Fator de Perturbação, $G_2$ , e as Formas Cristalinas em Função da Temperatura .....	36
4.2 - Os Fatores de Perturbação, $G_2$ , e as Frequências de In- teração Básica, $\omega_E^0$ .	
APÊNDICES .....	43
REFERÊNCIAS .....	48

\* \* \*

RESUMO

Propriedades alotrópicas do selênio foram estudadas por meio da correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  na cascata 121 + 136 + 265 + 280 keV no  ${}_{33}\text{As}^{75}$ . Amostras de Óxido de selênio foram irradiadas no reator do I E A e reprocessadas para obter o selênio amorfo vermelho.

Os resultados registraram mudanças de fase alotrópica a 36°C e a 120°C e são compatíveis com dados obtidos por difração de raios X, que atribuem ao selênio vermelho uma constituição amorfa, ao selênio vítreo (que se forma aos 36°C) uma estrutura cristalina mixta de sistema monoclinico e hexagonal, e ao selênio metálico (formado aos 120°C) uma estrutura hexagonal.

Também foram medidos os fatores de perturbação,  $G_2$ , e calculadas as frequências de interação básica,  $\omega_E^0$ , para as diversas formas alotrópicas do selênio.

\* \* \*

AGRADECIMENTOS

*Desejo expressar o meu agradecimento a todos que prestaram a sua colaboração desinteressada e amiga.*

*Ao Professor Alfredo Marques de Oliveira por ter sugerido e orientado o presente trabalho.*

*À Professora Bartyra Arezzo pela preparação química do material radioativo.*

*As instituições:*

*Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas*

*Centro Latino-Americano de Física*

*Comissão Nacional de Energia Nuclear*

*Conselho Nacional de Pesquisas*

*Organização dos Estados Americanos*

*pelas facilidades que, sob forma de assistência financeira e de uso de instalações, ofereceram para a realização do presente trabalho.*

*As datilógrafas Srta. Morgana Tavares e Sra. Isis Glória Caragnani Gomes pela eficiência e cooperação.*

## I. INTRODUÇÃO

De um modo geral a investigação sobre as correlações angulares das radiações sub-atômicas é usada na espectroscopia nuclear para a determinação das propriedades do estado fundamental e dos níveis excitados nucleares, tais como momento angular e paridade.

A informação que pode ser obtida de uma experiência de correlação angular depende do tipo de radiação observada, i.e., alfa, beta, gama ou elétron, das propriedades escolhidas pela experiência, i.e., direção, polarização, energia; e dos campos extra-nucleares agindo sobre o núcleo. No caso de núcleos livres, i.e., na ausência de campos extra-nucleares que possam mudar a orientação dos estados intermediários, as medidas de correlação angular dão informação sobre as propriedades dos níveis nucleares envolvidos, e sobre o momento angular carregado pelas radiações. As correlações direcionais  $\alpha$ - $\gamma$  e  $\gamma$ - $\gamma$  dão os spins dos níveis nucleares mas não dão as paridades. As paridades relativas podem ser determinadas se se observar a direção e a polarização dos raios  $\gamma$ , ou medir a correlação direcional entre os elétrons de conversão.

Em alguns casos a correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$  pode ser alterada por campos magnéticos ou elétricos atuando sobre os momentos magnéticos ou elétricos do núcleo. Estes campos podem ser aplicados externamente, ou podem ser devidos a estruturas cristalinas, atômicas ou moleculares. Isto torna possível a medida do momento magnético e, em situações favoráveis, do momento quadrupolar elétrico dos níveis excitados.

O mecanismo que causa a perturbação das correlações angulares é a interação entre os campos eletromagnéticos, internos ou externos, e os momentos nucleares magnéticos ou elétricos, durante o intervalo de tempo,  $\tau_N$ , em que se forma e se desexcita o estado intermediário da cascata nuclear. Para as perturbações estáticas, a magnitude da perturbação é descrita pela frequência de precessão,  $\omega$ ; sendo que para as interações magnéticas  $\omega$  é igual a frequência de Larmor,  $\omega_L$ , i.e., proporcional a  $\mu$  (momento magnético) e a B (campo magnético). No caso das perturbações elétricas a interação entre o gradiente do campo elétrico e o momento quadrupolar resulta numa

precessão,  $\omega_e$ , do momento quadrupolar em torno do eixo do campo.

A correlação angular de uma cascata é perturbada se o seguinte critério é obedecido: <sup>(1)</sup>  $\omega \tau_N > 0,01$ , onde  $\tau_N$  é a vida média do nível excitado conectando a cascata. As frequências de precessão para um grande número de sólidos e de líquidos foram medidas usando técnicas de micro-ondas e de ressonância nuclear. Para a interação quadrupolar tem-se achado valores até de 3000 Mc/s para  $\omega/2\pi$  <sup>(2)</sup>.

De acordo com aquele critério é possível achar cascatas consideravelmente perturbadas com tempos de vida para o nível intermediário de  $\tau_N > 10^{-12}$  segundos.

A função de correlação observada para uma dada cascata depende dos estados químico e físico da fonte radioativa, e das características de tempo do arranjo experimental. Sendo assim, temos duas maneiras diferentes para fazer as medidas da função de correlação:

a) O Método Diferencial ou de Coincidências Atrasadas.

Consiste em usar um estado de fonte conhecido e mudar os atrasos entre os dois canais do circuito de coincidências. Desta maneira obtém-se informação sobre a dependência temporal da perturbação o que nos permite medir a frequência de interação  $\omega_e$ . Este tipo de medida é viável sob as seguintes condições:

- 1) Para fazer medidas de coincidência até um tempo de retardo  $t = T_0 = 2\pi/\omega_e$  (o período de precessão quadrupolar) o tempo de vida nuclear,  $\tau_N$ , não deve ser muito menor que  $T_0$ .
- 2) Devido ao tempo de resolução finito,  $\tau$ , do circuito de coincidências a dependência com o tempo tende a ser apagado; então  $\tau$  deve ser muito menor que  $T_0$ .

b) O Método Integral

Consiste em manter constante o tempo de resolução da coincidência e variar o estado físico da fonte. Assim pode-se observar a influência deste sobre a função de correlação. Neste caso  $\tau \gg \tau_N$

### 1.1 - O TEMPO DE RECUPERAÇÃO

Em geral as camadas atômicas dos núcleos que contêm radiações correlacionadas se encontram em estados excitados ou ionizados como resultado do processo de decaimento precedente. As interações da radiação emitida pelo núcleo com a camada eletrônica, i.e., decaimento  $\beta$  e  $\alpha$ , a interação direta dos elétrons da camada com o núcleo radioativo, i.e., captura eletrônica, conversão interna, ou a transferência de momento, i.e., recuo nuclear, podem levar a estados atômicos bastante perturbados. Em geral a recuperação atômica é rápida e o átomo volta a seu estado fundamental num tempo de recuperação  $T_R$ , muito curto, emitindo o excesso de energia principalmente por efeito Auger.

Enquanto se processa a recuperação atômica, existe uma forte interação dependente do tempo entre os momentos nucleares e a camada eletrônica, e se existe uma grande probabilidade de núcleo permanecer no seu estado intermediário durante este tempo de recuperação ( $T_R$ ), a correlação angular será consideravelmente perturbada. Para que aconteça têm que ser preenchidas duas condições:

- 1) O estado nuclear intermediário deve ser atingido num tempo muito menor do que o tempo de recuperação atômica,  $T_R$ .
- 2) A interação da camada eletrônica com o núcleo no estado intermediário deve ser suficientemente forte para causar uma reorientação do I (momento angular do estado intermediário) tanto durante o tempo de recuperação,  $T_R$ , como durante o tempo de vida do nível intermediário,  $\tau_N$ .

Num átomo livre,  $T_R$  depende somente da configuração eletrônica da camada, e, da excitação ou ionização inicial causada pelo processo de decaimento nuclear. Entretanto, se o átomo excitado se encontra num sólido ou num líquido, a sua interação com as vizinhanças, i.e., com os átomos vizinhos numa rede cristalina, num metal, ou num líquido, afeta o tempo de recuperação,  $T_R$ , de uma maneira diferente para vizinhanças diferentes. Qualitativamente é de se esperar que o tempo de recuperação seja curto se o átomo excitado se encontra num metal, já que o buraco, (resultado i.e. de captura eletrônica ou de decaimento beta) pode ser neutralizado mais facilmente. Estima-se que o



tempo de recuperação num metal seja  $< 10^{-12}$  segundos; e a condição 1) acima não será satisfeita. Então uma fonte metálica deve apresentar uma correlação angular pouco afetada como resultado do processo de desexcitação da camada que se segue depois do decaimento nuclear. A situação é bem diferente se o átomo excitado se encontra num isolante, onde não há tantos elétrons facilmente disponíveis para o processo de neutralização. Neste caso  $T_R$  pode ser da ordem de microssegundos e a condição:

- 1) poderá ser satisfeita.
- 2) se a condição também for satisfeita, a correlação angular será atenuada.

A diferença na correlação angular, dependendo se usa a fonte em vizinhanças metálicas ou dielétricas foi observado claramente por Roberts e Steffen (3) e por Frauenfelder et al (4) na correlação dos raios  $\gamma$  do  $^{111}\text{Cd}$ . Os seus resultados experimentais são consistentes com as considerações anteriormente expostas, relacionando a diferença de atenuação da correlação angular à diferença do tempo de recuperação  $T_R$  nos metais e nos cristais iônicos.

## 1.2 - O ESTADO FÍSICO DA FONTE RADIOATIVA E A ATENUAÇÃO DA CORRELAÇÃO ANGULAR

Uma grande parte da informação obtida numa experiência de correlação angular depende do estado físico em que se encontra a fonte radioativa usada para fazer as medidas.

O papel desempenhado pelo estado físico da fonte radioativa na atenuação da correlação angular está bem demonstrado nos trabalhos das referências (3,4) onde se mediu as anisotropias do  $\text{In } I_3$  e  $\text{In}$  metálico em função da temperatura da fonte. O rápido aumento de anisotropia observado naquela experiência quando se passa do estado sólido ao líquido nas duas substâncias indica que o câmbio de estado, e não da temperatura é responsável pela anisotropia maior observada no estado líquido.

Duas conclusões qualitativas podem ser tiradas no fato das fontes líquidas serem as que dão os valores mais altos de anisotropia:

- a) Num líquido as interações do estado intermediário com os campos nas suas vizinhanças flutuando continuamente e ao acaso tendem a se cancelar num tempo muito menor que o tempo de vida do estado.
- b) Num sólido as interações tendem a ser de caráter estático e têm um efeito permanente sobre o estado intermediário, diferente de zero.

É de se esperar então que diferentes formas cristalinas de um elemento devem causar atenuações diferentes na correlação angular do núcleo, devido à interação do momento quadrupolar elétrico com o campo elétrico criado pela estrutura cristalina. Um caso destes foi estudado por Frauenfelder et al. (4) na correlação angular do  $^{204}\text{Pb}$  usando várias ligas de Pb-Tl, pois a estrutura das redes cristalinas mixtas de Pb-Tl depende do conteúdo de Pb nos cristais da liga e da temperatura. Ficou demonstrado nesse caso que a correlação angular da cascata  $\gamma\text{-}\gamma$  é sensível aos diferentes aspectos envolvendo as vizinhanças da fonte, particularmente aos campos atuando sobre ela. Dado que diferentes estruturas cristalinas, por exemplo, estão associadas em geral a diferentes distribuições de campo interno, podemos inferir uma linha de pesquisa dirigida para estudos sistemáticos das mudanças de estados cristalinos (variedades alotrópicas) através das correlações angulares  $\gamma\text{-}\gamma$ . Isto permitiria detetar as regiões de transição entre os diversos estados cristalinos envolvidos, através da medida da variação dos parâmetros de perturbação da correlação angular em função, por exemplo, da temperatura.

O selênio apresenta especial interesse nesse particular pois tem uma grande variedade de compostos, alguns com numerosas variedades alotrópicas de diferentes formas cristalinas, com pontos de transição a temperaturas facilmente praticáveis; além disso, apresenta uma cascata com a correlação angular bastante conhecida. Neste trabalho apresentamos os resultados das medidas de correlação angular feitas sobre o selênio vermelho amorfo e suas variedades alotrópicas numa faixa de temperatura entre  $27^{\circ}\text{C}$  e  $150^{\circ}\text{C}$ .

## II. TEORIA

Um dos métodos mais usados na espectroscopia nuclear para a determinação do momento angular, dos momentos magnéticos e elétricos, e da paridade dos estados excitados dos núcleos é o das correlações angulares e da correlação da polarização das radiações nucleares sucessivas emitidas por estes estados. Os primeiros cálculos teóricos foram feitos por D. Hamilton (5) e posteriormente a medida experimental se tornou prática com o desenvolvimento dos detectores de cintilação, que permitem medir as radiações nucleares com bastante eficiência e rapidez. As primeiras medidas experimentais foram feitas por Brady e Deutsch (6), e desde então o método das correlações angulares se tornou uma das técnicas básicas da espectroscopia nuclear.

### 2.1 - A CORRELAÇÃO NÃO PERTURBADA

Consideramos uma cascata simples, de duas transições nucleares incluindo três níveis A, B, C, com números quânticos de momento angular  $I_a$ , I,  $I_c$ , respectivamente. Ver figura (1).

A distribuição da intensidade de uma só radiação é isotrópica devido à orientação ao acaso do spin nuclear dos níveis nucleares emissores. Mas os dispositivos experimentais de medida podem destacar a componente anisotrópica de uma dada radiação; em qualquer caso tal dispositivo seleciona uma população desigual para os subníveis magnéticos do estado nuclear emissor, em relação a um dado eixo de quantização.

A população desigual dos subníveis  $m$  é introduzida pela condição de que a radiação precedente seja observada segundo uma direção fixa  $\vec{k}_1$ ; isto gera uma distribuição desigual para a população dos subníveis magnéticos segundo a direção fixa, tomada como eixo de quantização. A distribuição angular da intensidade da segunda radiação com relação à primeira é conhecida como a Correlação Angular das duas radiações nucleares. Uma condição necessária para que exista a correlação angular anisotrópica é que alguma população  $m$  desigual no estado intermediário seja preservada até que a segunda radiação seja emitida. Se não ocorre nenhuma mudança de população do subnível magnético durante o tempo de vida ( $\tau_N$ ) do estado intermediário, a correlação é chamada "Correlação angular não perturbada". Isto requer, em geral um tempo de vida,  $\tau_N$ , muito pequeno do nível intermediário, como veremos

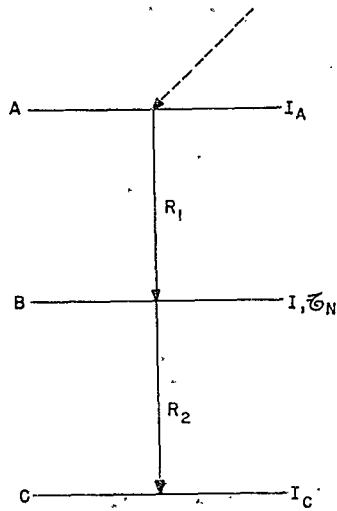


FIG. 1 — Duas radiações nucleares emitidas em cascata

mais tarde.

A correlação angular de uma determinada cascata nuclear depende dos números quânticos de momento angular  $I_a$ ,  $I$ ,  $I_c$ , dos três níveis e dos tipos de radiação emitidos: i.e., alfa, beta, gama, eletron de conversão <sup>(7)</sup>. O fato de que a correlação é também uma função sensível aos detalhes mais finos das transições nucleares, tais como o grau de proibição e o tipo de interação das transições beta, e do caráter multipolar das transições gama, fazem-na uma das técnicas mais usadas na espectroscopia nuclear para a determinação de parâmetros associados a esses efeitos.

Para uma correlação angular não perturbada a função de correlação  $W(\theta)$ , que expressa a probabilidade relativa de que a radiação nuclear  $R_2$  seja emitida num ângulo  $\theta$  com relação a direção de propagação  $k_1$  da primeira radiação  $R_1$ , é mais convenientemente expressa como uma série finita de polinômios pares de Legendre <sup>(7)</sup>. Ver figura 2.

$$W(\theta) = 1 + \sum_K A_{2K} P_{2K}(\cos \theta) \quad (1)$$

Para a maior parte das cascatas nucleares  $k_{MAX} < 2$ , já que cambios de momento angular maiores de que  $\Delta I = 2$  na segunda transição resultariam em tempos de vida  $\tau_N$ , do estado intermediário, muito grandes (lóngos) para tornar possível uma medida de correlação angular.

Os coeficientes  $A_{2K}$  dependem das propriedades dinâmicas e estáticas dos níveis nucleares. Existem tabelas dos coeficientes  $A_{2K}$  para quase todos os casos, preparadas por Rose e Biedenharn <sup>(8)</sup>, Alder et al <sup>(9)</sup>, Lloyd <sup>(10)</sup>, Gardner <sup>(11)</sup> e outros.

Uma quantidade conveniente para ser usada na discussão das experiências de correlação angular é o valor de anisotropia <sup>(7)</sup>.

$$A = \frac{W(180^\circ) - W(90^\circ)}{W(90^\circ)} = \frac{W(180^\circ)}{W(90^\circ)} - 1 \quad (2)$$

que caracteriza o comportamento anisotrópico da correlação a  $180^\circ$  com relação a  $90^\circ$ . Um valor zero (nulo) de  $A$  significa em quase todos os casos, que a correlação é isotrópica.

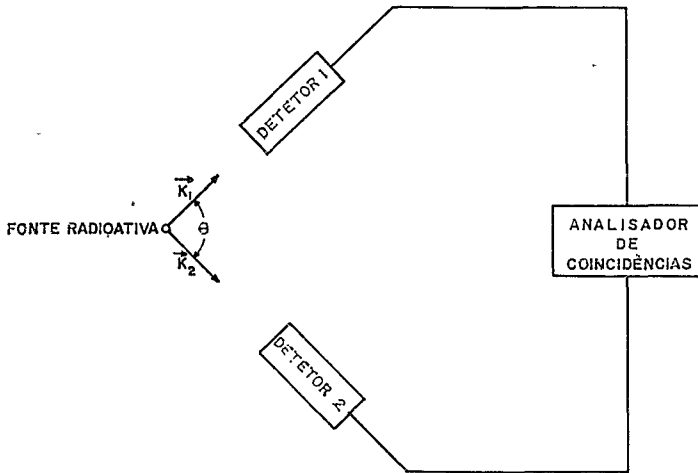


FIG. 2 — Arranjo experimental para medidas de correlação angular

## 2.2 - A CORRELAÇÃO PERTURBADA

A correlação angular de uma cascata  $I_a - I - I_c$  em geral será alterada desde o momento em que os núcleos no nível intermediário  $I$  estejam sujeitos a torções, devido a interação do seu momento dipolar magnético com um campo extranuclear, ou do momento quadrupolar elétrico,  $Q$ , com gradientes de campo elétrico,  $\vec{\nabla} \cdot \vec{E}$ . Do ponto de vista semi-clássico estas interações produzem uma precessão do núcleo em torno de uma direção (em geral a direção do campo  $\vec{H}$  ou do eixo de simetria do  $\vec{\nabla} \cdot \vec{E}$ ). Esta mudança contínua de orientação nuclear resulta numa correlação angular alterada ou perturbada. Do ponto de vista de mecânica quântica, as interações causam transições entre os sub-estados magnéticos  $m$ . A segunda radiação é emitida de um nível com uma distribuição de população alterada, e este câmbio é responsável pela atenuação da correlação.

A imagem semi-clássica de um núcleo em precessão descreve adequadamente a situação se os campos extranucleares são estáticos. Mas, também existem campos dependentes do tempo que produzem um câmbio na função de correlação. Neste caso; que ocorre, por exemplo, em líquidos viscosos, cargas elétricas e magnéticas flutuantes no lugar onde se encontra localizado o núcleo, induzem transições entre os estados  $m$ .

Consideremos uma interação estática num cristal único de simetria axial. É possível mostrar que as populações dos estados  $m$  quantizados ao longo do eixo de simetria se mantêm constantes, e que portanto a correlação não é alterada por um campo cristalino estático se o seu eixo de simetria aponta na direção de um dos detetores, (i.e., coincide com a direção de emissão de uma radiação). Se aponta em qualquer outra direção então as populações dos estados  $m$  mudam no tempo e este câmbio causa uma atenuação na correlação angular.

Numa fonte policristalina, que nada mais é que um conjunto de microcristais orientados ao acaso, a descrição acima aplica para cada microcristal e finalmente para cada núcleo. A correlação angular numa fonte policristalina nunca é completamente apagada porque uma certa fração dos núcleos experimentam o campo estático numa direção tal que as suas correlações não são perturbadas ou são pouco atenuadas. As interações estáticas então nunca se reduzem abaixo do valor de resíduo anisotrópico. As interações dependentes do tempo, por sua vez, podem apagar completamente

a correlação angular. Isto é devido ao fato de que a direção do campo muda ao acaso em cada núcleo. Não existe então um eixo de quantização para o qual as populações dos sub-estados  $m$  se mantenham constantes. Eventualmente todos os sub-estados  $m$  estarão igualmente populados para qualquer escolha do eixo de quantização e a correlação direcional será isotrópica.

Se fonte radioativa é uma fonte policristalina, podemos escrever a correlação como:

$$\bar{W} = \sum_K G_K A_K P_K (\cos \theta), \quad (3)$$

onde os  $A_K$  são os coeficientes de expansão em polinômios de Legendre da correlação não perturbada, e os  $G_K$  são coeficientes de atenuação que contêm toda a informação sob a perturbação da correlação angular, e dependem somente do estado nuclear intermediário e não das transições radiativas que entram a saem dele. As expressões explícitas para os coeficientes de atenuação  $G_K$  da correlação integral para os seguintes casos foram calculadas por Abragam e Pound (12).

a) Um campo perturbador estático clássico com simetria axial.

$$G_K = \frac{1}{(2I+1)} \sum_{m, m', u} (Ik m' u | Ik I m)^2 \left[ 1 - \frac{i \tau_N}{\hbar} (E_m - E_{m'}) \right]^{-1} \quad (4)$$

b) Um campo perturbador estático sem restrições de simetria.

$$G_K = \frac{1}{(2I+1)} (Ik m' u | Ik I m) (Ik m'' u | Ik I m'') (m | b) (b | m'') (m'' | b') \times (b' | m') \quad (5)$$

$$\left[ 1 - \frac{i \tau_N}{\hbar} (E_b - E_{b'}) \right]^{-1}$$

c) Existe um acoplamento quanto-mecânico entre o núcleo e a camada eletrônica (interação hiperfina).

$$G_K = \frac{1}{(2I+1)^2} (Ik m' u | Ik I m) (Ik I m'' u | Ik I m'') (m | b) (b | m'') (m'' | p) (p | b') \times$$



$$x. (b' | m'n) \left[ 1 - \frac{i\tau_N}{\hbar} (E_b - E_{b'}) \right]^{-1}$$

Nas equações (4), (5) e (6), I representa o spin do estado intermediário; m são os auto-estados da projeção  $I_z$  do spin nuclear no eixo  $O_z$ ; b são os auto-estados da hamiltoniana no estado nuclear intermediário;  $E_b$  os autovalores da hamiltoniana; m é o número quântico magnético; n e p são números quânticos magnéticos que especificam o estado eletrônico.

Na equação (6), r é um fator de normalização igual ao número de graus de liberdade da camada eletrônica. Se a camada tem um momento J,  $r = 2J+1$ . Das expressões (4), (5) e (6), vemos que  $G_0 = 1$  e que  $G_\kappa \rightarrow 1$  quando todas as diferenças  $E_m - E_{m'}$  ou  $E_b - E_{b'}$  tendem a zero.

Um elemento interessante destas equações é que, mesmo quando a hamiltoniana da perturbação se torna tão grande, ou o tempo de vida,  $\tau_N$ , tão grande que  $(E_b - E_{b'})/\hbar$  é muito maior que unidade, os fatores de atenuação  $G_\kappa$  com  $\kappa > 1$  tem limites finitos ou resíduos anisotrópicos dados pela contribuição dos termos para  $m = m'$  na equação (4), ou  $b = b'$  nas equações (5) e (6).

Numa fonte policristalina a correlação angular nunca é completamente apagada porque uma certa fração dos núcleos sentem um campo estático numa direção tal que sua correlação não é perturbada, ou é pouco atenuada. Para acoplamentos fortes os fatores de atenuação se aproximam a um valor mínimo, ou de resíduo anisotrópico. Para simetria axial este valor é dado por (12).

$$G_\kappa(\text{lim}) = \frac{1}{(2I+1)} \sum_m (I\kappa m 0 | I\kappa I m)^2 = \frac{1}{(2\kappa+1)} \quad (7)$$

Se há degenerescências tais que, para alguns níveis, um tem  $E_m = E_{m'}$ , para  $m \neq m'$ ,  $G_\kappa(\text{lim})$  pode ser maior que  $\frac{1}{(2\kappa+1)}$

É importante ver que a existência de um resíduo anisotrópico está sujeito às seguintes condições:

- a) As interações perturbadoras são estáticas;
- b) Não existe uma direção privilegiada quando se considera a fonte como um todo.

Se alguma destas condições é violada, a correlação pode ser completamente apagada.

## 2.3 - INTERAÇÕES ESTÁTICAS DE QUADRUPOLO ELÉTRICO

### Fontes Policristalinas

Um exemplo importante do efeito de uma perturbação como a descrita pela equação (4) numa correlação angular, é a interação do momento de quadrupolo elétrico nuclear <sup>(12)</sup> com o campo elétrico tendo um eixo de simetria de terceira ordem ou maior, numa amostra composta de um grande número de microcristais, ou de microcristais com orientação ao acaso.

Estas interações são bem conhecidas em sólidos na ressonância nuclear magnética e na ressonância quadrupolar pura <sup>(12)</sup>, onde separações dos níveis adjacentes de até 900 Mc/seg tem sido observados. Por exemplo os níveis  $m = \pm 5/2$  e  $m = \pm 3/2$  do <sup>127</sup>I no ICN sólido tem uma separação de aproximadamente 750 Mc/seg. Então a perturbação pode ser significativa com tempos de vida do nível intermediário de até  $10^{-10}$  segs.

Os campos axialmente simétricos não são os mais gerais mas os seus cálculos são os mais simples. Os resultados a serem discutidos são aplicáveis, por exemplo, a um núcleo na sua posição normal num metal de estrutura cristalina hexagonal.

Os níveis de energia especificados em termos da componente  $m$  do spin no eixo de simetria <sup>(12)</sup> são dados por:

$$E_m = \left[ eQ \left( \frac{\delta^2 V}{\delta Z^2} \right) / 4I(2I-1) \right] \left[ 3m^2 - I(I+1) \right] \quad (8)$$

Usando estes valores na equação (4), os coeficientes de atenuação  $G_2$  e  $G_4$  para spin  $I = 5/2$  serão da forma:

$$G_2 = \frac{1}{35} \left\{ 7 + \frac{13}{1+(\omega_E^0 \tau_N)^2} + \frac{10}{1+(2\omega_E^0 \tau_N)^2} + \frac{5}{1+(3\omega_E^0 \tau_N)^2} \right\} \quad (9)$$

$$G_4 = \frac{1}{64} \left\{ 7 + \frac{15}{1+(\omega_E^0 \tau_N)^2} + \frac{18}{1+(2\omega_E^0 \tau_N)^2} + \frac{23}{1+(3\omega_E^0 \tau_N)^2} \right\} \quad (10)$$

$$\omega_E^0 = \left[ \frac{3}{2I(2I-1)} \right] \left[ eQ \frac{\delta^2 V}{\delta Z} / \hbar \right] \quad (11)$$

onde  $\omega_E^0$  é a frequência básica ou a frequência angular equivalente a menor diferença de energia entre os níveis  $m$  ou seja  $2\pi$  vezes a menor frequência de ressonância quadrupolar pura; e  $\tau_N$  o tempo de vida do nível intermediário.

### III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 - DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

As radiações são detectadas em um detector fixo e um móvel, com relação a fonte, o detector móvel deslocando-se sobre um círculo cujo centro é ocupado pela fonte radioativa. Cada detector, em nosso arranjo experimental, é composto de um cristal de iodeto de sódio ativado com talio, NaI(Tl), de 2" x 2", e uma fotomultiplicadora 6655-A(RCA).

O processamento dos impulsos dos detectores é feito por intermédio de um arranjo especial cujo diagrama de blocos se encontra na fig. 3. Tal dispositivo é necessário porque a análise em amplitude executada nos discriminadores deteriora as características de tempo dos impulsos tornando-os inadequados para a análise em tempo.

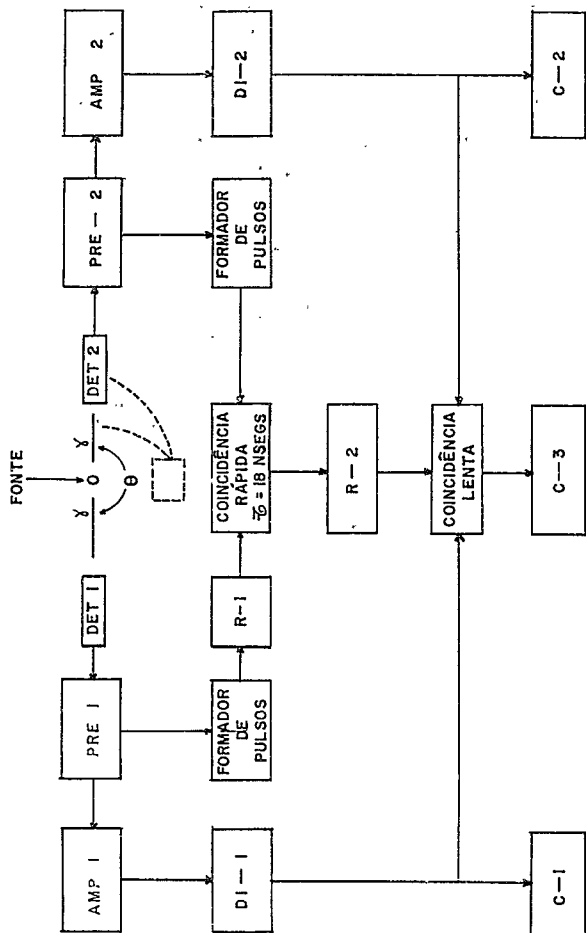


FIG. 3 — Diagrama de blocos do arranjo para medidas de correlação angular integral

O dispositivo consta de uma via "rápida" para análise em tempo e uma via "lenta" para a análise em amplitude.

Os pulsos provenientes dos detectores são levados para um circuito de coincidências rápidas. As coincidências rápidas, assim como os pulsos de cada discriminador, entram num circuito de coincidências lentas (triplas).

Não há discriminação em amplitude pela via rápida; há sim um número importante de coincidências que não nos interessam; estas são relativas a outras cascatas, mas são eliminadas pelo circuito de coincidências triplas.

O tempo de resolução é unicamente determinado pelo circuito de coincidências rápidas, e deve ser o menor possível. O tempo de resolução da coincidência lenta não é de importância capital já que a de finição em tempo é dada pelo circuito rápido.

As linhas de retardo  $R_1$  e  $R_2$  são ajustadas para obter o maior número possível de coincidências rápidas e de coincidências triplas respectivamente.

O número de desintegrações de cada fotopico, tirados dos discriminadores  $DI_1$  e  $DI_2$ , é contado nos escalímetros  $C_1$  e  $C_2$  respectivamente. O número de coincidências triplas, do qual tiramos nosso valor de  $W(\theta_1)$  (onde  $\theta_1$  é o ângulo entre os dois detectores), é dado pelo escalímetro  $C_3$ .

### 3.2 - CORREÇÕES E PROBLEMAS GEOMÉTRICOS

Numa medida de correlação angular existem várias correções a serem feitas devidos à eletrônica do sistema, à fonte radioativa e a distribuição geométrica dos detectores. Vamos analisar cada caso em separado e apresentar as soluções achadas para obter os melhores resultados possíveis, fazendo o menor número de correções nos dados obtidos.

#### 3.2.1 - Problemas associados ao espectro de desintegração

Uma interpretação satisfatória de uma medida de correlação angular somente é possível se o esquema de desintegração do isótopo utilizado é bem conhecido e não muito complexo.

Em nosso caso foi usado o selênio-75 cujo esquema de desintegração foi estudado por vários autores (13, 14, 15); o mesmo acontecendo com as cascatas usadas para as medidas de correlação.

### 3.2.2 - A Intensidade da Fonte

Esta deve ser escolhida de tal maneira que o número de coincidências acidentais (ao acaso) não seja maior que o número de coincidências reais. Isto dá um limite superior para a intensidade da fonte, porque o número de coincidências reais sobe linearmente com a intensidade da fonte, enquanto que as coincidências acidentais aumentam com o quadrado da intensidade <sup>(7)</sup>.

Para nosso caso a relação de coincidências reais para acidentais foi de 900:15.

### 3.2.3 - O Tempo de Resolução

O tempo de resolução finito do circuito de coincidências da margem a detecção de coincidências acidentais. As coincidências acidentais, e o tempo de resolução,  $\tau$ , podem ser medidos da maneira usual: separam-se os dois detectores e usam-se duas fontes independentes do mesmo isótopo a ser utilizado na medida da correlação. Então o tempo de resolução,  $\tau$ , é determinado pela relação <sup>(7)</sup>,

$$N_{ac}^C = 2\tau N_{m,1} N_{m,2} \quad (12)$$

onde  $N_{m,1}$  e  $N_{m,2}$  são as contagens simples dos dois detectores respectivamente.

Na maioria dos casos escolhe-se o tempo de resolução mais curto possível, pois facilita o uso de fontes radioativas mais intensas, reduz a razão de coincidências falsas para coincidências reais, e, consequentemente reduz o tempo de medida para obter uma estatística boa.

No caso da correlação angular integral, o tempo de resolução deve ser maior do que o tempo de vida do nível intermediário da cascata <sup>(6)</sup>. Um tempo de resolução,  $\tau$ , comparável com o tempo de vida do nível intermediário da margem a perdas de coincidências, o que não é desejável.

Para obter o tempo de resolução mais curto possível dentro das limitações do circuito de coincidências dupla utilizado, colocamos entre os amplificadores e as duas entradas da coincidência, dois circuitos denominados: Formadores de Pulso, e Amplificadores de Tempo de Subida. Estes circuitos nos fornecem pulsos ideais para o melhor funcionamento da coincidência rápida. Foi possível obter desta maneira um tempo de resolução de 18 nanosegundos ( $18 \times 10^{-9}$  segs.), o que nos satisfaz a condição de ser maior que o tempo de vida do nível intermediário ao mesmo tempo que diminui consideravelmente o número de coincidências acidentais (falsas).

### 3.2.4 - Flutuações Eletrônicas

Em geral, para obter uma boa estatística é preciso fazer medidas por um tempo relativamente longo para cada posição dos detectores. Para evitar os problemas de flutuações eletrônicas que podem surgir durante este tempo foram feitas medidas curtas alternadamente em cada posição usando o sistema de acumulação de dados até obter uma estatística boa.

### 3.2.5 - Excentricidade da Fonte (16)

Consideremos o caso no qual a fonte é fixa com respeito ao detector fixo. Quando o detector móvel é mudado de posição, andando um ângulo com relação a direção do detector fixo, um observador acompanhando o detector móvel verá a fonte descrevendo um círculo de raio  $\delta$ , (Fig. 4).

A probabilidade de detecção do detector móvel é proporcional a  $1/r^2$ , ou seja a

$$W_F(\theta) = 1 (2\delta/R) \cos(\theta - \phi) \quad (13)$$

até primeira ordem em  $\delta/R$ .

A correlação falsa,  $W_F(\theta)$ , modulará a verdadeira,  $W(\theta)$ , se não tomarmos a precaução de reduzir d a valores mínimos.

Para isso fazemos o seguinte:

- a) Ajustamos a razão de contagem do detector móvel a uma função do tipo:

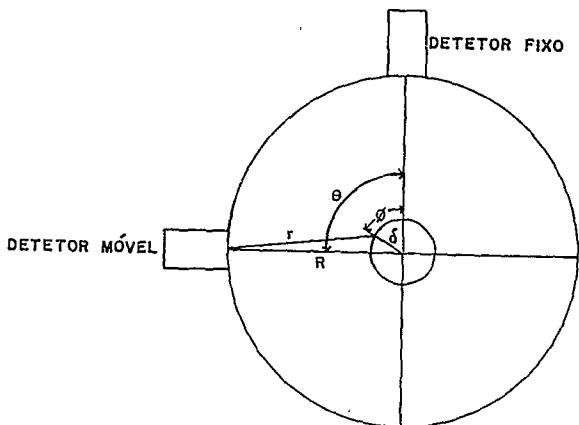


FIG. 4 — Representação da excentricidade da fonte

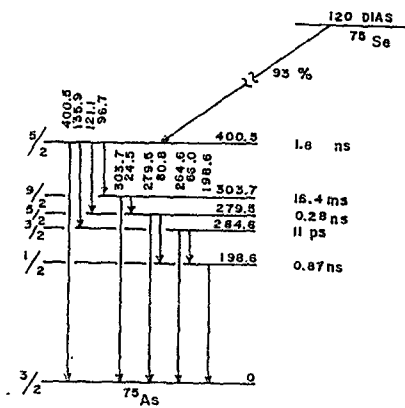


FIG. 5 — Esquema parcial de decaimento do selênio — 75



$$W_F'(\theta) = 1 + b \cos(\theta - \phi) \quad (14)$$

b) Do valor de b obtido em a), obtemos a excentricidade  $\delta$  através de:

$$\delta = \frac{1}{2} Rb \quad (15)$$

c) Do valor de  $\phi$  obtido em a) e o valor de  $\delta$  obtido em b) podemos reduzir a excentricidade deslocando a fonte no plano dos detectores por uma distância igual a  $\delta$ , na direção  $\phi$ , e no sentido que a aproxime mais ao centro de rotação. Os deslocamentos são feitos através de uma platina micrométrica com movimento x-y.

Para a correção da excentricidade residual ajustamos os dados da correlação angular a uma função do tipo:

$$W(\theta) = \{1 + b \cos(\theta - \phi)\} \sum_K A_{2K} P_{2K}(\cos \theta) \quad (16)$$

onde b e  $\phi$  correspondem ao menor valor de  $\delta$ .

Na equação (14) facilita-se muito se ajustamos a razão de contagem a função:

$$W_F'(\theta) = 1 + u \cos(\theta) + v \sin(\theta) \quad (17)$$

onde:

$$b = (u^2 + v^2)^{1/2} \quad (18)$$

$$\phi = \arctg(v/u)$$

### 3.2.6 - Ângulo Sólido

O tamanho finito dos detectores e da fonte radioativa em geral reduzem a anisotropia, ou tendem a apagar a função de correlação (7). Existem correções tabeladas (17) para os ângulos sólidos de vários ti

pos de detectores. Em nosso caso a definição de ângulo sólido foi muito boa (0,048 steradianos) não sendo necessária a correção, já que esta seria da ordem de 1.

### 3.2.7 - Espalhamento

O espalhamento de qualquer radiação nos detectores ou no material perto dos detectores, pode causar coincidências falsas, que em geral não são isotrópicas, simulando desta maneira uma correlação.

Por exemplo: um raio gama é registrado num dos detectores por efeito Compton; simultaneamente o quantum espalhado entra no segundo detector, assim criando (registrando) uma coincidência falsa. Afortunadamente, os quanta espalhados nos ângulos necessários para atingir o segundo detector quase sempre têm energia menor que os raios gama primários. Esta propriedade permite uma eliminação das coincidências falsas.

Uma maneira de eliminar estas coincidências consiste em blindar os lados e a frente dos detectores com chumbo, então os quanta primários têm que atravessar um absorvedor: o da frente; enquanto que os raios gama espalhados tem que atravessar dois absorvedores. Estes absorvedores usados nos dois detectores reduzem qualquer anisotropia simulada a menos de 0,3% <sup>(7)</sup>.

### 3.3 - TESTES

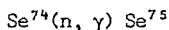
É importante fazer os seguintes testes antes de iniciar uma medida de correlação angular.

- 1) A razão de contagem para ângulos simétricos a  $90^\circ$  (i.e.,  $60^\circ$  e  $120^\circ$ ) deve ser a mesma.
- 2) A razão de contagem para  $\theta = 90^\circ$  deve ser a mesma adicionando-se ou não um absorvedor, sem bloquear os quanta primários.
- 3) Uma fonte que não tem radiações correlacionadas (i.e., gama-gama  $Fe^{59}$ ) deve dar a mesma razão de coincidências para todos os ângulos.

### 3.4 - A ESCOLHA DO SELÊNIO

O selênio pertence ao grupo VI-B da tabela periódica dos elementos, junto com o enxofre, o telúrio e o polônio. Este grupo tem a característica de que seus elementos se apresentam sob várias formas alotrópicas, as quais se transformam entre si com a variação da temperatura.

Dos elementos deste grupo, o selênio é o que oferece as melhores condições para uma experiência de correlação angular perturbada, pois suas formas alotrópicas são razoavelmente bem conhecidas e a gama de temperatura onde ocorrem as transições de uma forma alotrópica para outra é muito acessível, entre 30°C e 150°C, evitando assim a construção ou adaptação de aparelhos especiais para o controle de temperatura. Também, vemos que o isótopo selênio-75 é facilmente produzido pela reação:



com meia vida de 120,4 dias. Este núcleo decai por captura eletrônica no arsênico-75 que tem duas cascatas, uma de 121-280 keV e outra de 136-265 keV, cujas anisotropias foram determinadas, tanto com detectores de NaI(Tl) (13), como com detectores de Ge(Li) (18).

Os níveis intermediários destas cascatas embora não sejam dos mais favoráveis para este tipo de experiência, são razoáveis, pois um deles, o de 280 keV, é suficientemente longo,  $\tau_N = 0,28$  nanossegundos, para ser perturbados por campos locais, enquanto que o outro, de 265 keV, não deve sofrer perturbações por ser de muito curta duração,  $\tau_N = 11$  picossegundos.

Além disso, as transformações das formas alotrópicas do selênio com a temperatura foram estudadas por outros métodos: difração de raios-X (22), e reflexão e transmissão de elétrons (19); sendo então possível conferir alguns dos nossos resultados com os resultados dessas experiências.

O selênio, além de apresentar as condições favoráveis já discutidas para uma correlação angular integral perturbada, também é um ele-

mento com o qual pode-se formar vários compostos, i.e., óxidos, selenatos, etc., os quais podem dar informações valiosas sobre o mecanismo das perturbações. Uma outra vantagem é que com o selênio existe a possibilidade de se fazer uma correlação angular diferencial i.e.,  $^{73}\text{Se}$ , cujos resultados darão informações mais diretas sobre as perturbações. Estas possibilidades já estão sendo estudadas para trabalhos futuros com este elemento.

Isto poderá possibilitar que o selênio venha a ser considerado, junto com o Cd, o Pb e o Hf, como um dos elementos padrões para obter informações sobre o mecanismo de perturbação das correlações angulares.

#### 3.4.1 - O Decaimento do Selênio 75

O selênio-75, com meia vida de 120,4 dias, decai por captura eletrônica nos níveis excitados do arsênico-75. Seus espectros e de conversão interna têm sido medidos várias vezes (14, 15), e existe boa concordância quanto às energias e as intensidades de transição relativas dos raios gama. (Ver tabela 1) (Fig. 5).

TABELA 1

Intensidades Relativas dos Raios Gama do Selênio-75

ENERGIA DO RAIOS GAMA (kev)	INTENSIDADE
66,05	1,64 $\pm$ 0,05
96,74	5,33 $\pm$ 0,16
121,12	27,8 $\pm$ 0,8
135,99	94,9 $\pm$ 2,0
198,60	2,28 $\pm$ 0,05
264,62	100,00 $\pm$ -
279,57	43,00 $\pm$ 0,9
400,7	22,3 $\pm$ 0,5

### 3.4.2 - As Cascatas Gama-Gama

Vários autores estudaram a existência das cascatas nucleares no decaimento do selênio-75 (13, 14, 15). Entre estes se encontram A.W. Schardt e J. P. Welker (13), que usando um sistema de coincidências com tempo de resolução de  $10^{-7}$  segundos, um analisador monocanal para selecionar o raio gama de interesse e um analisador multicanal, acharam as seguintes cascatas (tabela 2):

TABELA 2

Cascatas Gama-Gama no Selênio-75

RATO GAMA ESCOLHIDO (kev)	RATO GAMA EM COINCIDÊNCIA (kev)
66	199
97	304
121	280
136	66, 265
199	66
265	136
280	121

Sabendo da existência de cascatas favoráveis para uma medida de correlação angular (i.e., 121-280 kev, 136-265 kev), resta saber se os tempos de vida dos níveis de 265 e 280 kev são suficientemente grandes para que estas correlações possam ser perturbadas por campos locais. Vendo que o tempo de vida destas níveis é de 11 picosegundos ( $11 \times 10^{-12}$  segs), e de 0,28 nanosegundos ( $0,28 \times 10^{-9}$  segs) respectivamente (23) deduzimos que a cascata 136-265 kev não deve sofrer perturbação devido a que o tempo de vida do nível intermediário é muito pequeno, enquanto que a cascata 121-280 kev pode ser perturbada por campos locais.

### 3.4.3 - Correlação Angular das Cascatas 121-280 keV e 136-265 keV

Os resultados das medidas de correlação angular usados como referência são apresentados na tabela 3.

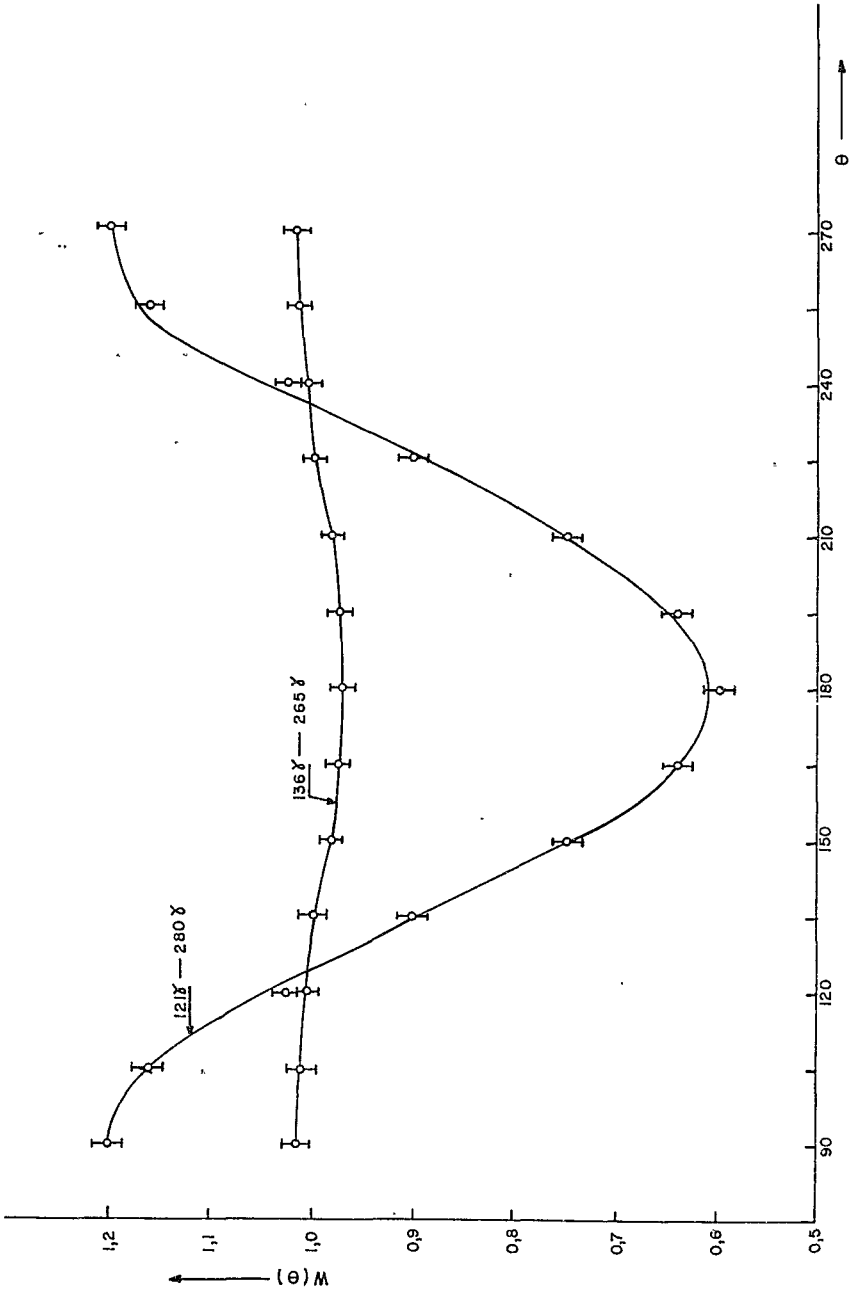
TABELA 3

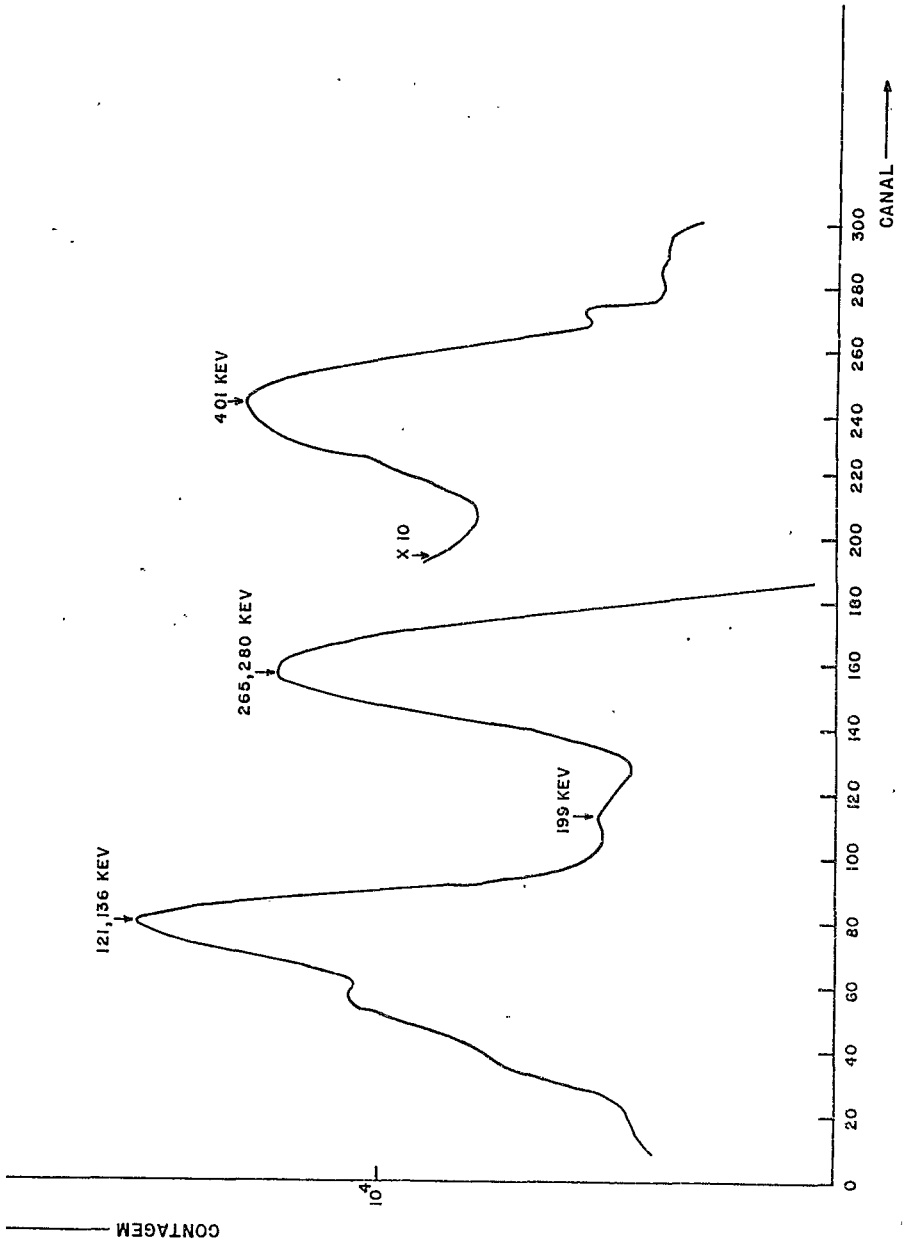
CASCATA	Coef. $A_2$	Coef. $A_4$	Ref.	COMENTÁRIOS
Mixta 121-136 keV 265-280 keV	$-0,090 \pm 0,003$	$0,003 \pm 0,003$	(13)	Os resultados incluem em as duas correlações, já que usando cristais de NaI(Tl) não se pode separar os picos de 121-136 keV nem os de 265 - 280 keV.
121-280 keV 136-265 keV	$-0,404 \pm 0,004$ $-0,030 \pm 0,003$	$-0,009 \pm 0,008$ $0,0036 \pm 0,0056$	(18) (18)	Estas duas medidas foram feitas com detectores de Ge(Li), os quais separam bem as duas correlações.

NOTA: Estas medidas foram feitas usando fontes líquidas, não devendo existir então perturbação.

A Fig. 6 é uma reprodução dos resultados obtidos por R. Steffen (18) para as duas correlações separadas do  $^{75}\text{Se}$ . Comparando estes dados com os resultados obtidos por nós (tabela 5) e por Schardt e Welker (13), para a mistura das duas cascatas vemos claramente que a função de correlação,  $w(\theta)$ , de uma mistura não é a soma das duas correlações individuais com os seus respectivos pesos. Isto é devido a ocorrência de alguns termos de interferência.

Nas figuras (7) e (8) se encontram espectros típicos do selênio-75 tomados com um detector de NaI(Tl) de  $2'' \times 2''$  e de Ge(Li), respectivamente.







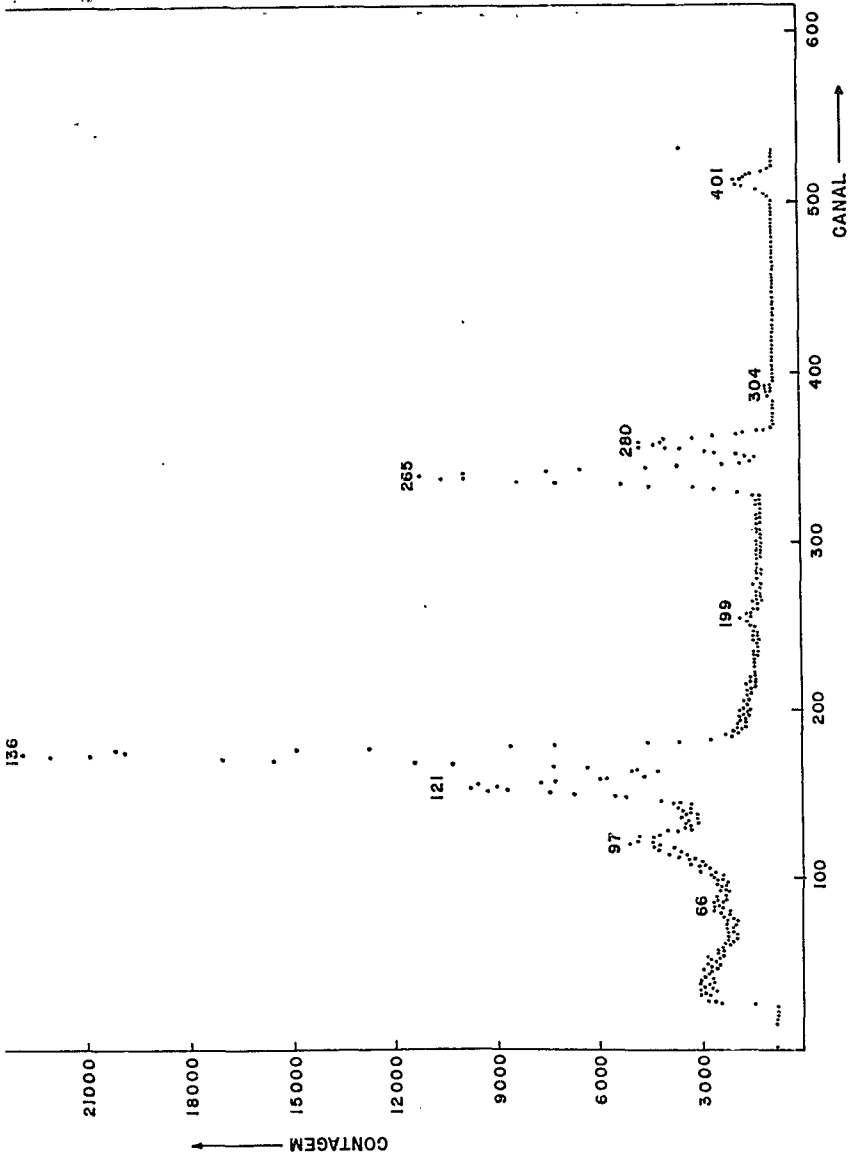


FIG. 8 — Espectro de  $^{75}\text{Se}$  observado com detector Ge (li)

### 3.5 - AS FORMAS ALOTRÓPICAS DO SELÊNIO E COMO DEPENDEM DA TEMPERATURA

O selênio, como enxofre, telúrio e outros elementos se apresenta sob várias formas alotrópicas. Atualmente distinguimos o selênio vítreo ou preto, que é a forma comercial comum; o selênio vermelho ou a morfo; o selênio vermelho monoclinico; o selênio cinza ou selênio metálico (condutor e fotosensível) e o selênio coloidal. Suas principais características são: (19)

TABELA 4

	SELÊNIO VITREO	SELÊNIO AMORFO	SELÊNIO VERMELHO CRISTALIZADO	SELÊNIO CINZA METÁLICO
Forma cristalina	-	-	monoclinico	hexagonal
Densidade	4,3	4,3	4,45	4,8
Condutividade elétrica	nula	nula	nula	semicondutor e fotosensível
Solubilidade em CS <sub>2</sub>	-	-	solúvel	-

#### 3.5.1 - Selênio Vítreo ou Preto

Quando esfriamos bruscamente o selênio obtemos o selênio vítreo ou preto, que cristaliza com fratura conchoidal. A cor, em massa, é preta, mas se pegamos fragmentos bem finos, vemos que na realidade é um vermelho bem escuro. Esta variedade de selênio, quando aquecida a 40°C - 50°C forma uma massa suave ou mole que coalesce (21).

O selênio vítreo é parcialmente solúvel em disulfeto de carbono, CS<sub>2</sub>, e quando evaporamos a solução observamos a formação de cristais monoclinicos vermelhos.

Por meio de exames de difração de raios-X (22), e posteriormente, por meio de reflexão e transmissão de eletrons (19) foi verificado que o selênio vítreo na realidade é uma forma amorfa.

Das Gupta, Das e Ray (22) usando o método de difração de raios X notaram que na faixa de temperaturas entre 38° e 60°C o selênio vítreo é uma mistura das formas monoclinicas e hexagonal, com predominância da

forma monoclinica. Quando se passa a temperatura acima de 60°C começa a aparecer uma forte predominância da forma hexagonal; é ao atingir os 120°C, todo o selênio passa para a forma hexagonal. A transformação do selênio vítreo para o selênio metálico é acompanhada por uma grande evolução de calor, de tal maneira que nota-se que entre os 100° e 150°C a massa se torna fluida, mas volta a endurecer em poucos minutos; o produto é o selênio metálico ou hexagonal.

### 3.5.2 - O Selênio Amorfo Vermelho

O selênio amorfo vermelho é obtido passando SO<sub>2</sub> puro, gasoso, através de uma solução aquosa de óxido de selênio, SeO<sub>2</sub>. Para evitar a transformação do selênio vermelho precipitado para uma forma metálica, devido ao calor emitido no processo de precipitação, esfria-se o cilindro contendo a solução de SeO<sub>2</sub> por meio de uma "luva" ou "camisa" de água gelada que o envolve. Desta maneira obtém-se um pó sem sinais de cristalização. Se o esquentamos a 36°C, se torna preto em meia hora. A 40° - 50°C se coagula numa massa suave que, quando esfria toma uma forma dura e quebradiça com fratura conchoidal. Seu comportamento com CS<sub>2</sub> é igual ao do selênio vítreo, ou seja parcialmente (pouco) solúvel.

### 3.5.3 - O Selênio Vermelho Monoclinico

O selênio vermelho (marrom escuro) monoclinico é obtido esfriando lentamente uma solução quente de selênio em disulfeto de carbono, CS<sub>2</sub> (21). O selênio monoclinico se separa do CS<sub>2</sub> em duas formas: como folhas vermelhas finas e transparentes; e como grãos de cor intensa, o pacos, quase pretos. Quando os cristais são triturados, fica um pó vermelho, que a simples vista não se pode distinguir do selênio amorfo vermelho.

O selênio vermelho monoclinico é solúvel em CS<sub>2</sub>, e se o esquentamos por 12 horas a 120°C passa para a forma metálica ou hexagonal (22). A transformação do selênio monoclinico em selênio hexagonal é monotrópica; e nestes casos a temperatura de transição não é muito bem definida. A transformação pode ocorrer quase a qualquer temperatura, mas a sua velocidade depende da faixa de temperatura à onde ocorre a transformação.

### 3.5.4 - O Selênio Cinza Metálico ou Hexagonal

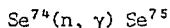
Esta forma do selênio é termodinamicamente a mais estável. O selênio metálico é produzido em cristais hexagonais que são isomorfos com os cristais trigonais do telúrio (21). Em aparência são de um cinza-aço e em grupos formam um pó preto.

O selênio metálico pode ser produzido por dissociação dos selênitos alcalinos numa atmosfera úmida; ou, cristalizando o selênio fundido sob uma pressão de 3000 atmosferas (21). O método mais usado, sem embargo, é o de esquentar as outras formas alotrópicas a temperaturas acima de 120°C por mais de doze horas, pois a esta temperatura todas as formas alotrópicas tomam a forma metálica ou hexagonal.

O selênio metálico é estável até uns 200°C (19), e funde a 217°C.

### 3.6 - IRRADIAÇÃO E PREPARAÇÃO DAS FONTES

O selênio radioativo usado para as medidas foi produzido por irradiação com neutrons do óxido de selênio,  $\text{SeO}_2$ , mediante a reação.



Os outros isótopos de selênio formados mediante a irradiação com neutrons lentos (térmicos) são de meia vida curta, com exceção do  $\text{Se}^{79}$ ; uma pequena quantidade deste isótopo é ativado devido a pequena seção de choque de captura do  $\text{Se}^{78}$  e da meia vida longa ( $6,5 \times 10^4$  anos) do  $\text{Se}^{79}$ .

Uma vez feita a irradiação, o selênio foi separado do óxido da seguinte maneira:

- a) O óxido foi dissolvido com água bi-distilada.
- b) O selênio vermelho amorfo foi precipitado da solução aquosa de  $\text{SeO}_2$  passando  $\text{SO}_2$  puro através da solução, sempre tomando o cuidado de manter a solução fria durante o processo de precipitação para evitar a formação da forma metálica.

Devido ao reprocessamento rápido do óxido de selênio dissolvido em água, a probabilidade de formação de cristais é inibida, obtendo-se então, em vez de cristais grandes, uma forma microcristalina ou amorfa. Se a formação de cristais grandes não fosse controlada desta maneira, o selênio passaria facilmente a uma forma cristalina monoclinica, soltando toda a sua energia latente, como é o caso na solidificação da maior parte das substâncias.

As fontes foram preparadas introduzindo uma pequena quantidade do pó de selênio num recipiente de vidro, selando-o depois para evitar a entrada de umidade ou de impurezas.

A quantidade de selênio usada para cada fonte foi calculada para dar aproximadamente a mesma razão de contagem para todas as fontes, de modo a se fazer medidas pelo mesmo tempo e com aproximadamente a mesma estatística.

Desta maneira foram preparadas trinta e cinco fontes policristalinas e duas fontes líquidas (soluções de  $H_2SeO_3$  em  $HCl$  diluído), para efetuar as medidas da correlação não perturbada, as quais ficaram armazenadas num castelo de chumbo até serem utilizadas.

#### IV. RESULTADOS E CONCLUSÕES

Antes de fazer a medida de anisotropia, cada fonte foi submetida a um tratamento térmico (recozimento) por doze horas. Este tempo de doze horas foi escolhido porque é o tempo que leva, esquentando qualquer forma alotrópica de selênio a  $120^\circ C$ , para passar para o selênio metálico ou hexagonal, que é sua forma mais estável.

O recozimento foi efetuado mergulhando a fonte num termostato cheio de óleo Nujol, e deixando-a esquentar pelo tempo necessário. Depois de feito o recozimento, a fonte foi levada até a mesa de correlações para as medidas de anisotropia.

As medidas foram feitas a  $90^\circ$  e  $180^\circ$ , alternando os ângulos e acu-

mulando os dados até obter uma estatística boa. O tempo das medidas foi, em média, de três horas para cada fonte. Todas as medidas foram repetidas com fontes novas, havendo sempre concordância com as medidas anteriores feitas a mesma temperatura. Os resultados estão apresentados na tabela 5; as figuras 9 e 10 representam uma média destes resultados.

Sendo os nossos detectores de NaI (Tl), não foi possível separar as duas correlações (121 keV + 280 keV e 136 keV + 265 keV) predominantes do selênio-75, obtendo-se então um valor de coeficiente de correlação,  $A_2$ , com fonte líquida, para a mistura daquelas radiações de:

$$A_2 = - 0,094 \pm 0,003$$

O valor de  $A_2$  para as radiações misturadas pode ser estimado a partir dos resultados de Steffen e Becker<sup>(18)</sup> e tabela 3 que mediram as correlações das cascatas separadas em detectores Ge-Li, em fonte líquida. Resulta então (ver apêndice A):

$$A_2 = - 0,114 \pm 0,012$$

A concordância entre o nosso resultado e aquele estimado a partir dos dados para as cascatas separadas em fonte líquida justificam a conclusão de que o valor de  $A_2$  assim referido corresponde à situação não perturbada.

A partir desse resultado podemos calcular os coeficientes de perturbação  $G_2$  para fontes policristalinas. No cálculo destes devemos considerar que, pelos resultados obtidos por Becker e Steffen<sup>(18)</sup> para as correlações separadas (ver tabela 3 e figura 6), a correlação 136 keV + 265 keV é quase isotrópica, e que o tempo de vida,  $\tau_{11}$ , do nível de 265 keV é muito pequeno (11 picosegundos). Estes fatores levam a concluir que esta correlação não contribui muito para o fator de atenuação medido a partir das cascatas não separadas, quasi toda a perturbação devendo vir da correlação da cascata 121 keV - 280 keV (ver apêndice B).

Os resultados da tabela 5 e figura 10 mostram que mesmo nos casos em que a correlação angular está bastante atenuada, nenhum dos coeficientes

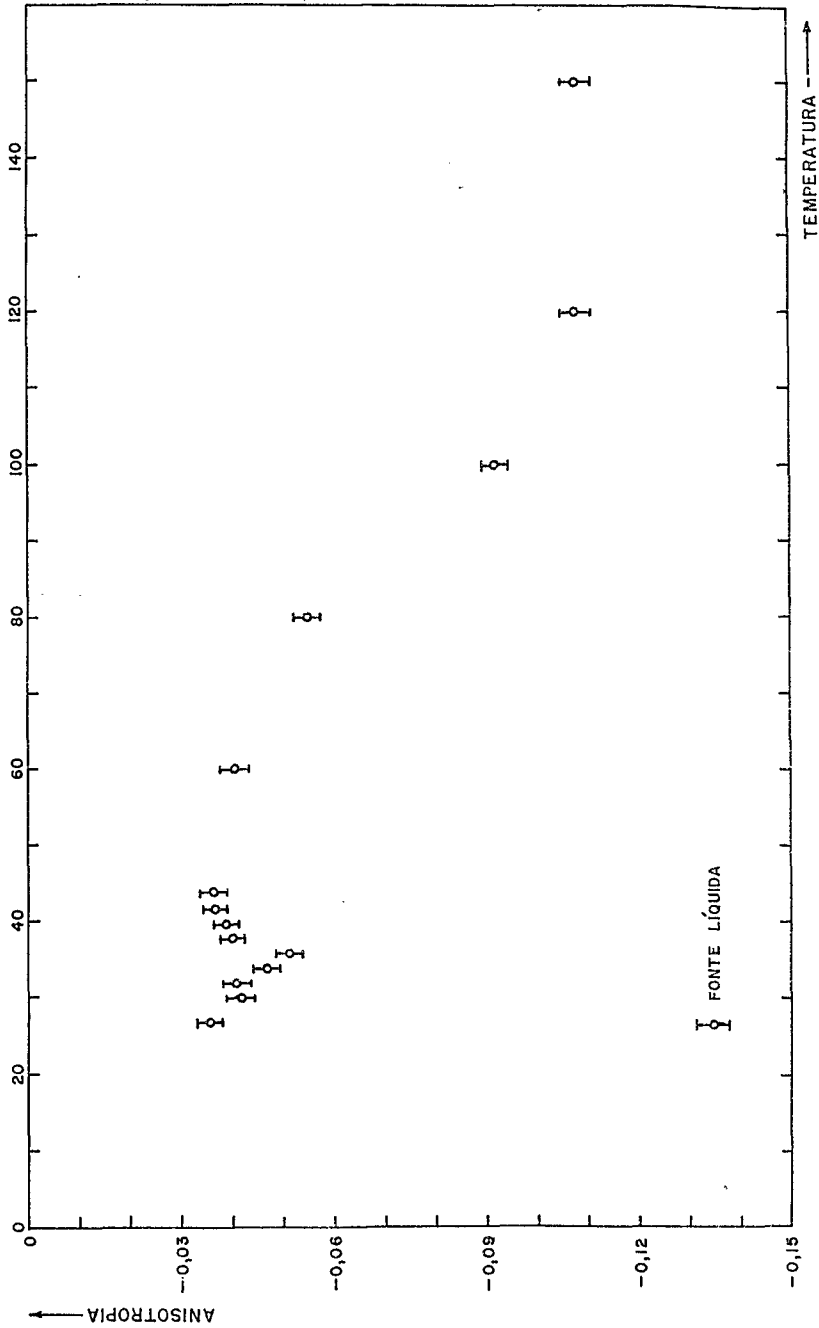
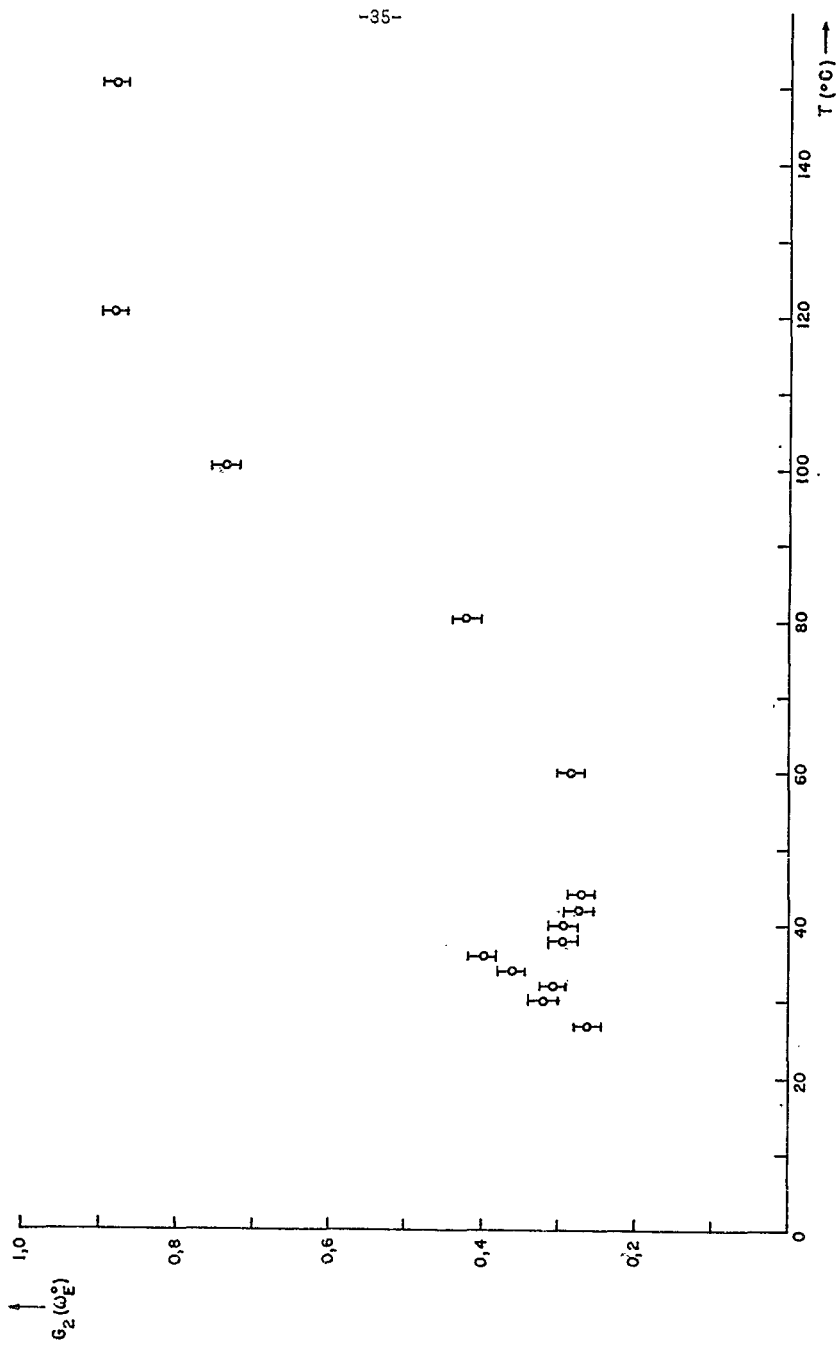


FIG. 9 -- - Anisotropia vs. temperatura

FIG. 10 — Fator de perturbação vs. temperatura





de atenuação  $G_2$ , está abaixo do valor mínimo (de resíduo anisotrópico)

$$G_2 \text{ (min)} = 0,20$$

para interações estáticas; o que é uma boa indicação da ausência de interações dependentes do tempo.

#### 4.1 - O FATOR DE PERTURBAÇÃO, $G_2$ , E AS FORMAS CRISTALINAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

O selênio amorfo vermelho ao ser aquecido entre  $36^\circ$  e  $38^\circ\text{C}$  sofre uma transformação, passando para a forma vitrea preta.

Esta transformação é notada de várias maneiras:

- 1) O selênio muda de uma cor avermelhada viva para uma cor preta.
- 2) Há uma descontinuidade na curva de fator de perturbação em função da temperatura exatamente nestas temperaturas. Ver fig. 10.
- 3) Entre  $40^\circ$  e  $50^\circ\text{C}$  o selênio se coagula numa massa suave (mole), que quando esfria passa a ser dura e quebradiça mostrando todas as características do selênio vitreo: pouco solúvel em  $\text{Cs}_2$ , cor preta, ponto de fusão de  $217^\circ\text{C}$ .

O selênio vitreo contém microcristais de selênio monoclinico e de selênio hexagonal. Dos dados da termoquímica <sup>(24)</sup> vemos que o conteúdo de energia do selênio vitreo é maior que o dos cristais de selênio monoclinico, que por sua vez tem conteúdo de energia maior que os cristais de selênio hexagonal. Então, os microcristais de selênio monoclinico e de selênio hexagonal presentes no selênio vitreo podem formar cristais monoclinicos puros ou hexagonais puros. Da curva experimental (figuras 9 e 10) deduzimos que entre as temperaturas de  $36^\circ\text{C}$  e  $60^\circ\text{C}$ , o selênio vitreo é convertido, em sua maioria, em selênio monoclinico; que por sua baixa simetria deve criar campos elétricos não homogêneos muito

fortes, que atenuam bastante a correlação angular, como podemos ver pelos valores pequenos dos fatores de perturbação  $G_2$ , (Tabela 5); acima dos 60°C, existe uma mistura de formas monoclinicas e hexagonal, na qual há predominância hexagonal. Esta predominância aumenta com a temperatura até atingir os 120°C, temperatura a qual o selênio monoclinico passa em sua totalidade para a forma metálica ou hexagonal.

A transformação para o selênio hexagonal é irreversível, pois a forma hexagonal tem a energia potencial cristalina mínima, ou seja, e a forma cristalina mais estável e, tendo uma simetria deve criar campos estáticos não homogêneos mais fracos, ou seja, que atenuam menos a correlação angular.

Na tabela 5, e na figura 9 vemos o comportamento experimental do coeficiente  $A_2$  e da anisotropia das fontes policristalinas como função da temperatura de recozimento e também o valor do coeficiente  $A_2$  e da anisotropia para a fonte líquida (não perturbada).

Daqui podemos ver claramente que o valor máximo do coeficiente  $A_2$  ( $A_2 = -0,0940 \pm 0,003$ ) é obtido para a fonte líquida, sendo que os valores obtidos para as fontes recozidas a 120°C e 150°C mostram que estas fontes são as menos atenuadas das fontes policristalinas. Isto é uma indicação de que das formas alotrópicas do selênio, a hexagonal é a mais simétrica.

Em resumo:

- 1) existe uma mudança brusca nos valores dos gradientes de campo elétrico internos a 36°C, característica de uma transição de uma forma cristalina de maior simetria para uma de menor simetria; a transição de uma fase amorfa para uma fase cristalina monoclinica é também compatível com esse resultado;
- 2) medidas de difração de raios-X mostram que na região entre 36°C e 120°C, o Se se apresenta sob forma de uma mistura de formas cristalinas monoclinicas e hexagonal <sup>(22)</sup>; nossos resultados são compatíveis com essa conclusão e ainda com a de que progressivamente o

Se monoclinico para o hexagonal, havendo predominância da primeira variedade e alotrópica entre os 36°C e 60°C e da segunda a temperatura acima de 60°C.

4.2 -- OS FATORES DE PERTURBAÇÃO,  $G_2$ , E AS FREQUÊNCIAS DE INTERAÇÃO BÁSICA,  $\omega_E^0$ .

Como foi visto anteriormente, a correlação angular perturbada por uma interação de quadrupolo elétrico orientada ao acaso, é dada pela equação (3):

$$W(\theta, \omega_E^0) = \sum_{K, \kappa} G_K(\omega_E^0) A_{K, \kappa} P_{\kappa}(\cos \theta) \quad (3)$$

Para o caso do spin,  $I = 5/2$ , os coeficientes de atenuação  $G_2(\omega_E^0)$  são da forma:

$$G_2(\omega_E^0) = \frac{1}{35} \left[ 7 + \frac{13}{1 + (\omega_E^0 \tau_N)^2} + \frac{10}{1 + (2\omega_E^0 \tau_N)^2} + \frac{5}{1 + (3\omega_E^0 \tau_N)^2} \right] \quad (8)$$

onde  $\tau_N$  é o tempo de vida do nível intermediário da cascata.

Uma vez que se conhece o valor da anisotropia da fonte líquida (não perturbada) e os valores de anisotropia das fontes policristalinas (ver tabela 5), podemos calcular o fator de perturbação  $G_2(\omega_E^0)$  destas, e a partir deste valor pode-se determinar a frequência básica de interação  $\omega_E^0$  já que o tempo de vida do nível intermediário é conhecido. A principal desvantagem deste método é que se a interação é tão forte que os valores de  $G_2$  se aproximam do valor de resíduo anisotrópico para interações estáticas, somente podemos dar um limite para o valor de  $\omega_E^0$ .

Figura 11 e a tabela 5 mostram a variação da frequência básica de interação quadrupolar,  $\omega_E^0$ , com a temperatura, T, e a forma cristalina do selênio.

Destes dados concluímos que a frequência básica de interação quadrupolar,  $\omega_E^0$ , para as formas amorfas (vermelho e preto) é bem alta já que

estas produzem campo elétricos muito intensos (fortes) devido a sua baixa simetria. Na faixa de temperatura entre  $60^{\circ}\text{C}$  e  $120^{\circ}\text{C}$  com a criação de cristais hexagonais dentro do selênio amorfo preto, o que significa um aumento de simetria, os campos são menos intensos, e conseqüentemente a frequência de interação diminui. Já acima dos  $120^{\circ}\text{C}$ , o selênio é completamente hexagonal e  $\omega_p^0$  toma os seus valores menores. Isto é uma indicação de que a forma hexagonal é a mais estável e a de maior simetria das formas alotrópicas do selênio.

FIG. II — Freqüência básica vs. temperatura

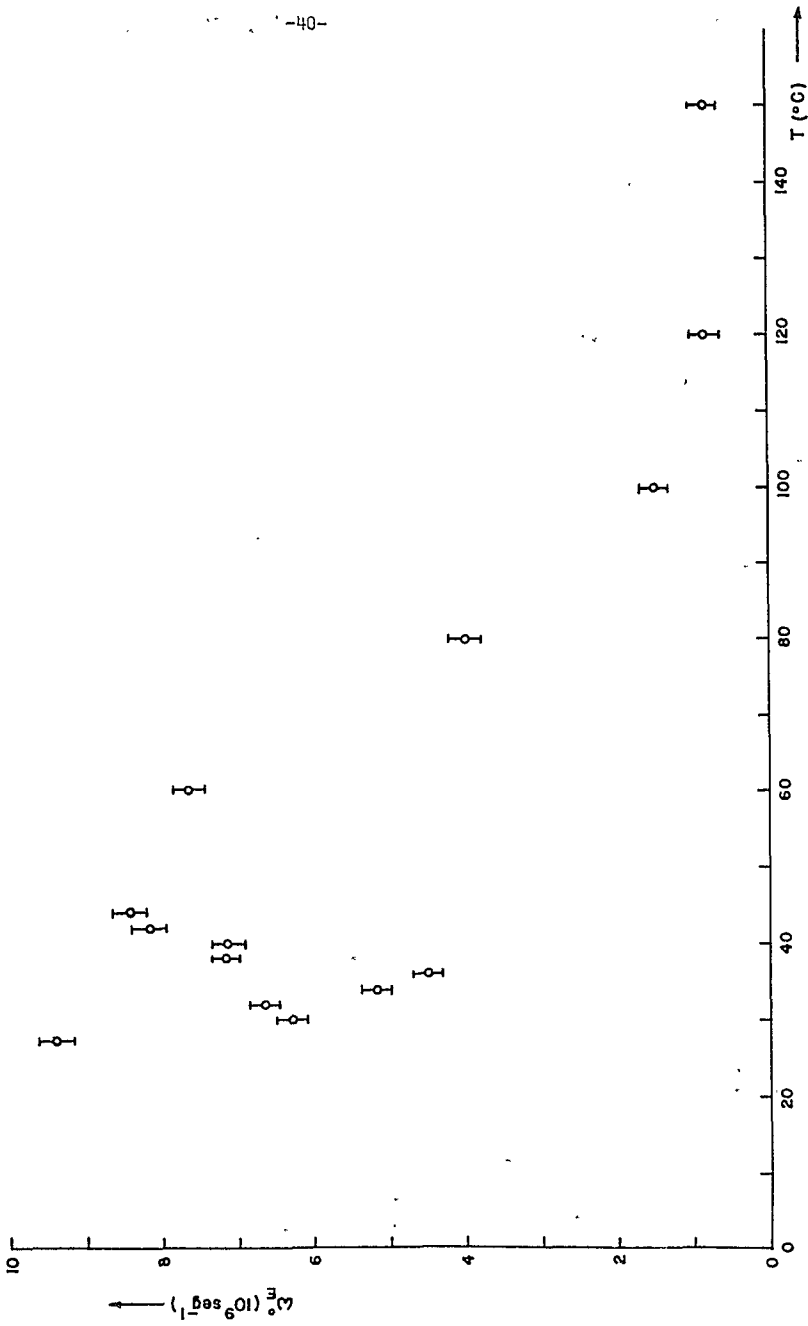


TABELA 5

TEMPERATURA (°C)	ANISOTROPIA A	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO $A_{22} = A_2 G_2$	FATOR DE PERTURBAÇÃO $G_2$	FREQUÊNCIA BÁSICA DE INTERAÇÃO $\omega_E^0 \times 10^8 \text{ (seg}^{-1}\text{)}$
27	-0,036 ± 0,001	-0,0240 ± 0,0001	0,2595 ± 0,003	9,36 ± 0,23
30	-0,042 ± 0,001	-0,0287 ± 0,0001	0,3169 ± 0,0030	6,29 ± 0,16
32	-0,041 ± 0,004	-0,0277 ± 0,0002	0,3059 ± 0,0031	6,68 ± 0,17
34	-0,047 ± 0,001	-0,0320 ± 0,0001	0,3571 ± 0,0033	5,18 ± 0,10
36	-0,052 ± 0,001	-0,0353 ± 0,0001	0,3972 ± 0,0036	4,41 ± 0,12
38	-0,040 ± 0,001	-0,0268 ± 0,0001	0,2937 ± 0,0029	7,20 ± 0,18
40	-0,039 ± 0,001	-0,0267 ± 0,0001	0,2948 ± 0,003	7,15 ± 0,18
42	-0,037 ± 0,001	-0,0253 ± 0,0001	0,2754 ± 0,003	8,18 ± 0,21
44	-0,037 ± 0,002	-0,0250 ± 0,0001	0,2717 ± 0,003	8,42 ± 0,21
60	-0,038 ± 0,004	-0,0260 ± 0,0001	0,2839 ± 0,003	7,68 ± 0,19
80	-0,055 ± 0,001	-0,0375 ± 0,0003	0,4242 ± 0,003	3,99 ± 0,11
100	-0,092 ± 0,004	-0,0632 ± 0,0004	0,7378 ± 0,003	1,50 ± 0,04
120	-0,108 ± 0,001	-0,0750 ± 0,0005	0,8769 ± 0,003	0,86 ± 0,03
150	-0,108 ± 0,001	-0,0750 ± 0,0005	0,8769 ± 0,003	0,86 ± 0,03

FONTE LÍQUIDA:  $A_{22} = -0,0940 \pm 0,003$

A = -0,135 ± 0,04

APÊNDICE

- A) Cálculo da Mistura das Correlações  $121\gamma + 280\gamma, 136\gamma + 265\gamma$
- B) Cálculo dos Fatores de Perturbação  $G_2$ .

CÁLCULO DA MISTURA DAS CORRELAÇÕES 121 $\gamma$  - 280 $\gamma$ ; 136 $\gamma$  - 265 $\gamma$

Devido à baixa resolução em energia dos detetores de NaI(Tl) é impossível separar as cascatas 121 $\gamma$  - 280 $\gamma$  e 136 $\gamma$  - 265 $\gamma$  do selênio-75; sendo assim o valor experimental obtido para a função de correlação,  $W_{EXP}(\theta)$ , das fontes líquidas tem contribuição das duas cascatas; é dado por:

$$W_{EXP}(\theta) = 1 - (0,094 \pm 0,003) P_2(\cos \theta) \quad A-1$$

Para testar a compatibilidade deste nosso resultado com os obtidos com separação daquelas cascatas (18), calculamos o valor da função de correlação para a mistura daqueles dados; a partir

$$W_1(\theta) = 1 - (0,404 \pm 0,004) P_2(\cos \theta) \quad 121\gamma - 280\gamma \quad A-2$$

$$W_2(\theta) = 1 - (0,030 \pm 0,003) P_2(\cos \theta) \quad 136\gamma - 265\gamma \quad A-3$$

O cálculo da mistura foi feito da seguinte maneira; sendo  $W_M$  a correlação da mistura de cascatas, podemos escrever:

$$W_M(\theta) = \frac{k_1 \omega_1(\theta) + k_2 \omega_2(\theta)}{k_1 + k_2} \quad A-4$$

onde  $k_1$  e  $k_2$  são os pesos relativos das correlações 121 $\gamma$  - 280 $\gamma$  e 136 $\gamma$  - 265 $\gamma$  respectivamente; sendo

$$k_1 = I_{e_k}(401) \times I_R(121) \times \left[ 1 - \frac{e_k}{\gamma} (121) \right] \left[ 100 - I_{e_k}(280) \right] \times \\ \times I_R(280) \left[ 1 - \frac{e_k}{\gamma} (280) \right] \quad A-5$$



$$I_{\gamma} = I_{e_k}(401) \times I_R(136) \times \left[ 1 - \frac{e_k}{\gamma}(136) \right] \left[ 100 - I_{e_k}(265) \right] \times I_R(265) \left[ 1 - \frac{e_k}{\gamma}(265) \right] \quad \text{A-6}$$

onde

$I_{e_k}(E)$  = % de captura eletrônica do nível E.

$I_R(E)$  = Intensidade relativa da radiação E (base 100 para o nível)

$\frac{e_k}{\gamma}(E)$  = razão de decaimento captura eletrônica/gama.

Usando os valores de  $I_{e_k}$ ,  $I_R$  e  $\frac{e_k}{\gamma}$  da figura 12 (20) e as equações -5 e A-6 obtemos:

$$k_1 = 0,1700$$

A-7

$$k_2 = 0,5838$$

das equações A-2, 3 e 4 resulta:

$$W_M(\theta) = 1 - (0,114 \pm 0,012) P_2(\cos \theta)$$

A-8

Do acordo obtido entre o resultado A-8 com a relação obtida experimentalmente A-9, podemos concluir que as perturbações das cascatas misturadas nas fontes líquidas empregadas foram desprezíveis.

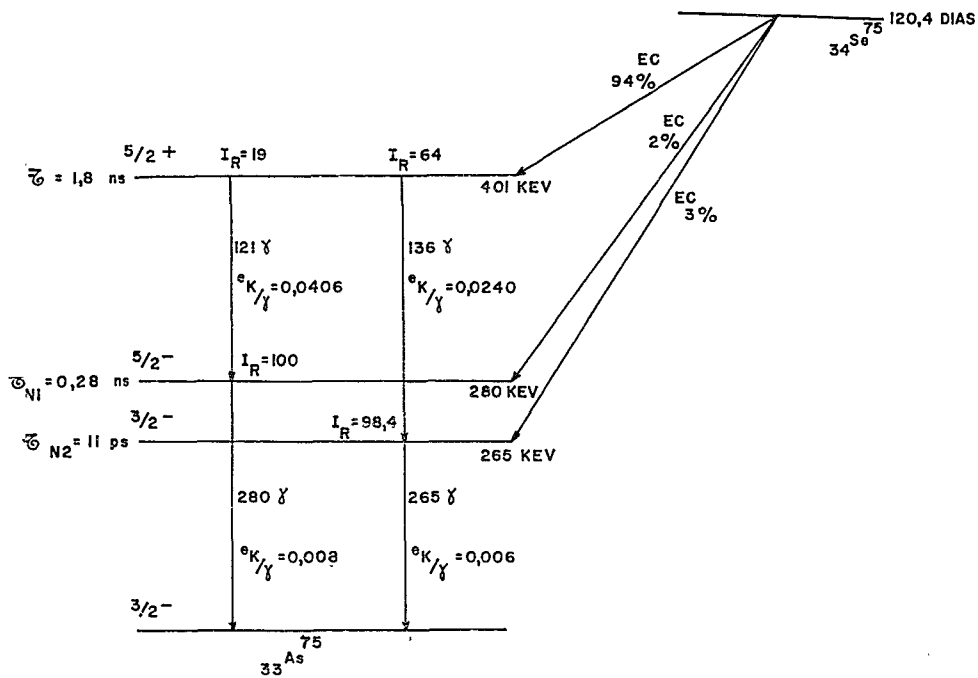


FIG. 12 — Cascatas principais do  $^{75}_{33}\text{As}$

CÁLCULO DOS FATORES DE PERTURBAÇÃO  $G_2$

O cálculo dos fatores de perturbação  $G_2$  é feito a partir da equação:

$$W_{EXP}^T(\theta) = \frac{k_1 W_1'(\theta) + k_2 W_2'(\theta)}{k_1 + k_2} = 1 - (0,094 \pm 0,003) G_2^T P_2(\cos \theta) \quad B-1$$

onde:  $W_{EXP}^T(\theta)$  = valor da função de correlação medido à temperatura T.

$$W_1'(\theta) = 1 - (0,404 \pm 0,004) C_1 G_2(1) P_2(\cos \theta) \quad B-2$$

$$W_2'(\theta) = 1 - (0,090 \pm 0,003) C_2 G_2(2) P_2(\cos \theta)$$

sendo que:  $G_2(1)$  = fator de perturbação da correlação  $121\gamma - 280\gamma$

$G_2(2)$  = fator de perturbação da correlação  $136\gamma - 265\gamma$

$C_1$  e  $C_2$  são os pesos normalizados das perturbações  $G_2(1)$  e  $G_2(2)$  respectivamente.

$$C_1 = \frac{k_1'}{k_1' + k_2'}, \quad C_2 = \frac{k_2'}{k_1' + k_2'} \quad B-3$$

onde

$$k_1' = k_1 \tau_{N1} \quad k_2' = k_2 \tau_{N2}$$

$k_1$  e  $k_2$  foram definidos nas equações A-5 e A-6.

$\tau_{N1}$  e  $\tau_{N2}$  são os tempos de vida dos níveis de 280 keV e 265 keV respectivamente dados na figura 12.

Resolvendo a equação (B-1) temos

$$G_2^T = (0,856 \pm 0,026)G_2(1) + (0,029 \pm 0,003) G_2(2) \quad B-4$$

Da equação (B-4) vemos que o peso do fator de perturbação  $G_2(2)$  na mistura é aproximadamente 30 vezes menor que o peso do fator  $G_2(1)$ .

Levando em conta também que  $0 \leq G_2(2) \leq 1$  e que a correlação  $136\gamma - 265\gamma$  é quase isotrópica (Ver tabela 3 e figura 6) podemos considerar  $G_2(2) \approx 1$  ou seja, que esta correlação não é perturbada, resultando:

$$G_2(1) = G_2^T - (0,029 \pm 0,003) \quad B-5$$

REFERÊNCIAS:

1. Influence of Extranuclear fields on Angular Correlations  
H. Frauenfelder and R. M. Steffen  
Perturbed Angular Correlations, North Holland (1964).
2. Microwave Spectroscopy  
Gordy, Smith and Trambarulo  
John Willey & Sons, N. York (1953).
3. Extranuclear Effects on Angular Correlations of Nuclear Radiations  
Rolf M. Steffen, Advances in Physics, Vol. 4 (1955) 294
4. H. Frauenfelder et al  
Phys. Rev. 92 (1953) 513.
5. On the Directional Correlation of Successive Quanta  
Donald R. Hamilton, Phys. Rev. 58 (1940) 122.
6. Angular Correlation of Successive Gama-Rays  
E. L. Brady and M. Deutsch, Phys. Rev. 78 (1950) 558.
7. Angular Correlation of Nuclear Radiations  
H. Frauenfelder, Ann. Rev. of Nuc. Science 1953, Vol. II.
8. The Analysis of Angular Correlation and Angular Distribution Data  
M. E. Rose, Phys. Rev. 91 (1953) 610.
9. Alder et al  
Helv. Phys. Acta 25 (1952) 235.
10. S. P. Lloyd  
Phys. Rev. 83 (1951) 716.

11. J. W. Gardner  
Proc. Phys. Soc. (London) A 62 (1949) 763.
12. Influence of Electric and Magnetic Fields on Angular Correlations  
A. Abragam and R. V. Pound, Phys. Rev. 92 (1953) 943.
13. Energy Levels of As<sup>75</sup>  
A. W. Scharf and Joan P. Welker, Phys. Rev. 99 (1955) 810.
14. Decay of Se<sup>75</sup>  
P. V. Rao, D. K. Mc Daniels and B. Crasemann, Nucl. Phys. 91 (1966) 296.
15. Gamma Rays from the Decay of <sup>75</sup>Se  
S. I. H. Nagvi and A. J. Dilay, Nucl. Phys. 77 (1966) 665.
16. Determination of the Source Excentricity in Angular Correlation Experiments  
D. C. Binns and A. Marquès, Nucl. Inst. and Math. 51 (1967) 347.
17. Finite Solid Angle Corrections  
M. J. L. Yates, Perturbed Ang. Corr., North Holland (1964).
18. M1-E2 Mixing Ratios and Conversion-Electron Particle Parameters of the Electromagnetic Transitions in A<sub>S</sub><sup>75</sup>  
A. J. Becker and R. M. Steffen, Phys. Rev. 180 (1969) 1043.
19. Propriétés Physiques du Sélénium  
Nouveau Traité de Chimie Minerale, Pascale.
20. Table of Isotopes  
Lederer, (1967).
21. The allotropic Forms of Selenium  
J. W. Mellor, Vol. X, pg. 700.

22. A study of the Allotropic Forms of Selenium  
Das Gupta, Das, and Ray, Indican Journal of Physics, 15 (1941) 389.
- 23) Half-Life Measurements of Levels in  $As^{75}$   
Mats Hojeberg and Sven G. Malmskog, Nucl. Phys. A133 (1969). 691.
- 24) Selected Values of Chemical Thermodynamical Properties  
National Bureau of Standard, Circ. 500, Washington, 1952.