

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Algumas aplicações de
Ressonância Quadrupolar Nuclear

SBI-IFUSP



305M810T2124



Said Rahnamaye Rabbani

Resenha submetida ao Instituto de Física
para obtenção do título de
Livre-Docente

São Paulo
1993

à

Afsoon, Sahba e Anissa.

Este trabalho ficaria incompleto se não mencionasse alguns nomes entre tantos outros que colaboraram diretamente ou indiretamente para materializar esta resenha além de me proporcionar uma convivência extraordinária aqui no Instituto. Meus sinceros agradecimentos a Dr. Sadao Isotani e Dr. Walter M. Pontuschka pela constante colaboração, pela amizade e acima de tudo por ter me acolhido no seu laboratório de uma maneira exemplar. Ao Dr. José R. Leite, Dr. Sílvio R. A. Salinas e Dr. Ricardo M. O. Galvão pelas ajudas em todos os sentidos e em todas as ocasiões. Dr. Aluísio N. Fagundes pela colaboração na automação do espectrômetro de *RQN* e pelo constante incentivo. Ao Dr. A. Mizukami pelas ajudas na preparação das programas de controle do espectrômetro. Certamente não poderia deixar de agradecer a A. C. Pavão, R. O. Peixoto, K. S. Tibursky, E. S. Cruz, J. A. S. Correia, J. G. dos Santos, M. C. C. Custodio, H. J. C. Rodriguez e H. B. Pascoal por ter depositado em mim a confiança para orientá-los.

Índice

1	Introdução	3
2	Dupla Ressonância Quadrupolar Nuclear	7
2.1	Ressonância Quadrupolar Nuclear de ^{14}N e ^2D em pirimidinas, purinas e seus nucleosídeos	12
2.2	Medida da constante de acoplamento quadrupolar nuclear de ^{14}N em glicina, diglicina, triglicina e tetraglicina e sua comparação com resultados teóricos	18
2.3	Redução de tempo de relaxação spin-rede nuclear em pequenas partículas	22
2.4	Determinação do sinal da constante de acoplamento quadrupolar nuclear no limite de altas temperaturas	24
2.5	Estudo de DRQN de ^{17}O de vários hidratos cristalinos	30
2.6	Estudo de RQN a campo magnético zero e RMN a baixo campo de NaHF_2 e KHF_2	35
3	O espectrômetro de Ressonância Quadrupolar Nuclear	37
3.1	O espectrômetro de RQN	38
3.2	Gerador de pulsos	41
3.3	Criostato	42
3.4	Controlador de temperatura	45
3.5	"Software"	45

4	Estudo do composto As_2O_3 por RQN pulsado	50
4.1	Formas de linha de RQN	51
4.2	Eletromicrofotografia de varredura	56
4.3	Integral do eco de spin	59
4.4	Considerações teóricas	59
4.5	Discussão	61
5	Conclusões e propostas para futuros trabalhos	64

1 Introdução

Um núcleo com uma distribuição não esférica de carga interage com o gradiente de campo elétrico (GCE) produzido por uma distribuição externa de cargas através do seu momento quadrupolar. A energia eletrostática devido a esta interação depende da orientação relativa do núcleo em relação ao eixo principal do GCE . A medida direta das transições entre os níveis de energia nuclear devido a esta interação é conhecido como ressonância quadrupolar nuclear (RQN) [1, 2, 3, 4].

Esta interação foi observada experimentalmente pela primeira vez como uma perturbação na interação Zeeman nuclear dos elementos ^{151}Eu e ^{153}Eu por Schuler e Schmidt em 1935 [5]. Três meses depois, a interpretação quântica do fenômeno foi apresentada por Casimir [6]. Mais tarde, em 1950, Dehmelt e Kruger detetaram a transição entre os níveis de RQN em ^{35}Cl em campo magnético zero [7]. Desde então a RQN tem sido observada em um grande número de núcleos nos mais diversos compostos [8, 9]. As frequências de transição na RQN cobrem uma faixa muito grande desde dezenas de kHz até um GHz.

Hoje em dia, as medidas da constante de acoplamento quadrupolar nuclear ($CAQN$) proporcionam informações muito importantes nas mais diversas áreas [10, 11, 12] como supercondutividade, metais, semicondutores, estrutura eletrônica de moléculas e complexos, transição de fase, formação de fases incomensuráveis, vidros, cerâmicas, compostos orgânicos, etc, o que mostra claramente a interdisciplinaridade do assunto.

A $CAQN$ pode ser medida em diversas maneiras [13], porém a técnica mais simples, quando possível, é a RQN . As técnicas convencionais de RQN , nas quais a sensibilidade depende da diferença de população entre os níveis, falham em detetar as transições de baixa frequência. Para transições com a frequência abaixo de um MHz, temperaturas extremamente baixas são necessárias para produzir uma diferença de população considerável. Ainda mais, devido à impossibilidade de produzir um GCE externo suficiente para alterar consideravelmente as frequências de RQN , a utilização deste ramo de espectroscopia foi limitado a halogênios e poucos outros núcleos até o início da década de setenta. Em 1969, Lucken [4] refere-se à utilização de RQN no caso do deutério da seguinte maneira: " Devido ao valor pequeno do momento quadrupolar nuclear e ainda mais porque o elétron de valência do hidrogênio ocupa o orbital 1s, a $CAQN$ do deutério é pequena, sendo o maior valor até agora medido de 340 kHz para o composto DF . Consequentemente, o uso de RQN para medir a $CAQN$ do deutério está fora de questão ...". Nesta data havia menos do que 25 sítios onde a $CAQN$ do deutério tinha sido determinada e a situação não era muito diferente para ^{10}B , ^{11}B , ^{14}N , ^{17}O , ^{23}Na , ^{25}Mg . Porém, a situação mudou no início da década de setenta com o desenvolvimento das técnicas de dupla ressonância quadrupolar nuclear ($DRQN$) por Hahn e colaboradores[14]. Num período de sete anos a $CAQN$ e o parâmetro de assimetria η foram determinados em mais do que 200 sítios de nitrogênio e mais do que 60 sítios de deutério. Em 1977 Edmonds[15], muito entusiasmado com os resultados, afirma "agora que as

limitações experimentais têm sido largamente superadas, a *RQN* pode vir a ser para os sólidos um instrumento analítico extensamente usado da mesma maneira que a *RMN* é usada para os líquidos."Esta previsão não se concretizou completamente, uma vez que um número relativamente pequeno de compostos satisfazem as condições impostas pelas técnicas de *DRQN* nos tempos de relaxação. De 1980 em diante, paralelamente com as diversas tentativas de reduzir os tempos de trânsito no processo de "field cycling", novas alternativas foram propostas tanto para mudanças no "field cycling" como a utilização de amostras heterogêneas.

O capítulo dois desta resenha resume a nossa contribuição nesta área, tanto no desenvolvimento da técnica, como na obtenção e interpretação de novos resultados. Os trabalhos que realizamos em colaboração com o grupo de *RQN* da Universidade de Córdoba na área de *DRQN* não serão abordados neste capítulo, pois ainda se encontram numa fase inicial, com resultados não publicados.

Depois do regresso ao Brasil em 1986 trabalhamos em diferentes centros e finalmente em 1989 começamos a trabalhar no IFUSP. Nesta ocasião havia alguns equipamentos no Laboratório de Centros de Cor do IFUSP que nos permitiram desenvolver um espectrômetro convencional de *RQN* totalmente automatizado. O funcionamento deste espectrômetro e suas peculiaridades serão descritos no capítulo 3. Ainda neste capítulo descrevemos várias técnicas modernas de *RQN* que foram implantadas no nosso laboratório.

O Capítulo quatro é dedicado ao primeiro artigo preparado a partir de da-

dos de *RQN* obtidos aqui em São Paulo no Laboratório de Magneto-Óptica. Apesar de que os primeiros resultados foram obtidos em 1990, este artigo representa uma nova fase para o nosso laboratório, o término da montagem do espectrômetro e o início da sua utilização rotineira. Outros artigos publicados durante a nossa permanência no *IFUSP* não foram incluídos nesta resenha uma vez que não se relacionam com *RQN*.

O capítulo 5 é dedicado à conclusão e propostas para futuros trabalhos. Neste capítulo descrevemos muito brevemente o nosso sub-projeto apresentado à *FINEP* que se relaciona com a implantação da técnica de detecção óptica de ressonância magnética, a *RQN* em duas dimensões e a obtenção de imagem através de *RQN*.

No anexo desta resenha apresentaremos as cópias das nossas publicações na área de *RQN* e também várias outras publicações[16, 17, 18, 19, 20, 21, 22] que não foram discutidas nesta resenha por não abordarem o tema de *RQN*.

2 Dupla Ressonância Quadrupolar Nuclear

A *RQN* tem uma vasta aplicação na física do estado sólido, fornecendo informações importantes sobre os mais diversos materiais. Nos métodos convencionais, a transição entre os níveis de energia produzidos pela interação quadrupolar nuclear com o *GCE* é medida diretamente. Estes métodos são apropriados para detetar as ressonâncias dos átomos pesados, onde os desdobramentos dos níveis são maiores do que dezenas de MHz. O funcionamento de um espectrômetro desse gênero é apresentado no próximo capítulo. Muitas informações podem ser obtidas diretamente do espectro de *RQN* [1, 4]. Entretanto, em certas situações é necessário calcular o *GCE* para poder utilizar os dados obtidos através do espectro. Estes cálculos tornam-se muito difíceis e imprecisos, mesmo para os átomos com um número relativamente pequeno de elétrons. Isto se deve ao fato de que no cálculo de *GCE* os elétrons das camadas fechadas não podem ser simplesmente ignorados, por terem simetria esférica. Os elétrons de valência polarizam as camadas internas, quebrando a sua simetria; agora, devido a quebra da simetria esférica, elas passam a contribuir para o *GCE* no núcleo. Em outras palavras, as camadas internas blindam o núcleo do *GCE* produzido pelos elétrons de valência. Ainda mais, a perturbação do caroço eletrônico causada pelo momento quadrupolar nuclear também produz efeitos de blindagem e anti-blindagem. Mesmo as camadas fechadas dos íons situados nos pontos de uma rede cristalina, onde o *GCE* devido aos outros íons não é zero, contribuem para o *GCE* no núcleo. Nos cristais iônicos, os valores experimentais da *CAQN* chegam a ser duas

ordens de magnitude maiores do que o produto do momento quadrupolar nuclear e GCE calculado, levando em conta somente as cargas pontuais colocadas nas posições conhecidas da rede cristalina. O efeito de blindagem causado por camadas fechadas de elétrons leva o nome de "efeito Sternheimer" em homenagem a R.M.Sternheimer, que numa série de artigos, desde 1950 [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34], foi o primeiro a tentar examinar este fenômeno qualitativamente.

De outro lado, estes mesmos cálculos para átomos leves como D , N e O que frequentemente participam das pontes de hidrogênio e ligações químicas são muito mais simples. Isto faz com que haja um grande interesse na determinação da estrutura eletrônica destes átomos quando fazem parte destas ligações. Infelizmente, as transições quadrupolares para estes átomos têm frequências baixas, normalmente abaixo de um MHz (as frequências mais baixas ocorrem para o 2D que variam de zero a 200 kHz). Devido às dificuldades experimentais na detecção das transições de baixa frequência, os espectros de RQN da maioria destes elementos só foram obtidos depois da criação das técnicas de $DRQN$ [15] na década de setenta. Entretanto, as exigências impostas por estas técnicas sobre os tempos de relaxação limitaram o seu uso. Várias alternativas, como a utilização de amostras heterogêneas [13], o uso de "field cycling" escalonado, o uso de ímãs supercondutores etc, foram propostas para superar parcialmente estas limitações. Ainda mais, com o advento de componentes eletrônicos rápidos que aguentam altas correntes e o desenvolvimento de solenóides com baixa indutância foi possível reduzir

o tempo de chaveamento em várias ordens de magnitude, possibilitando o estudo de uma nova gama de materiais.

As técnicas de dupla ressonância consistem essencialmente de calorimetria entre dois sistemas de spins. Os spins P são abundantes e a sua magnetização é fácil de medir. O segundo sistema, spins Q, são raros ou a medida direta da absorção de energia é difícil de realizar. Experimentalmente os spins P são polarizados primeiro e depois os dois sistemas são postos em contato térmico para que os spins Q sejam polarizados através dos spins P. Depois de ter polarizado os spins Q, um campo magnético oscilante de frequência angular ω_Q é aplicado à amostra. Se ω_Q for escolhido apropriadamente, pode induzir transições no sistema Q. A potência absorvida pelos spins Q não é observada diretamente e sim através da elevação da temperatura de spin do sistema P, quando os dois sistemas são postos em contato térmico mais uma vez. Se os spins Q são raros na amostra, a sua capacidade térmica é pequena comparada com a do sistema P. Conseqüentemente, a energia transferida do sistema Q para o sistema P neste processo causará uma pequena elevação de temperatura de spin do sistema P. Nestes casos, o aquecimento ressonante dos spins Q e o subsequente estabelecimento de contato térmico entre os dois sistemas é repetido várias vezes ou feito de tal maneira que os dois aconteçam simultaneamente por algum tempo antes da medição final da temperatura de spin do sistema P. O que distingue os diferentes métodos de *DRQN* é a maneira pela qual o contato térmico entre os dois sistemas de spins é mantido.

Seria fora do propósito deste trabalho entrar em detalhes sobre os difer-

entes métodos de *DRQN*. Por isso nos limitamos em apresentar uma lista com as referências pertinentes dos métodos mais usados:

- . Double Resonance with Level Crossing (*DRLC*) [14, 15];
- . Double Resonance with Continuous Coupling (*DRCC*) [35];
- . Double Resonance via the Solid State Effect (*DRSE*) [36, 37, 38, 15];
- . Double Resonance with Coupled Multiplets (*DRCM*) [39, 40, 41].

A seguir apresentaremos um conjunto de trabalhos que resume a nossa contribuição, tanto na obtenção como na interpretação dos dados novos nesta área. Nos dois primeiros trabalhos [42, 43], os espectros de 2D e ^{14}N numa série de compostos com interesse na biologia foram obtidos e as linhas correspondentes a diferentes sítios na molécula foram determinados. Cálculos aproximados (no primeiro trabalho) e exatos (no segundo trabalho) foram feitos para determinar os *GCE* nos diferentes sítios. O terceiro trabalho [13] mostra como o problema do tempo de relaxação longo pode ser resolvido em certos casos. Normalmente é impossível determinar o sinal algébrico de *CAQN* no limite de altas temperaturas. Porém, se dois núcleos são acoplados via interação dipolar magnética, em alguns casos esta limitação é removida. No quarto trabalho [44] discutimos este problema e mostramos quais são as condições necessárias para poder determinar o sinal da *CAQN* mesmo no limite de altas temperaturas. Utilizamos a teoria desenvolvida neste trabalho para determinar o sinal de *CAQN* nos diversos sítios de 2D . No quinto

trabalho [45], utilizamos a técnica de *DRCM* para estudar a *RQN* de ^{17}O com abundância natural (0.037%) em diversos compostos. Finalmente, no sexto trabalho [46] mostramos como um espectrômetro de *DRQN* pode ser usado para obter espectro de *RMN* a campo baixo. Ainda neste trabalho mostramos que o espectro de *RQN* é independente do núcleo usado para monitorar a magnetização.

2.1 Ressonância Quadrupolar Nuclear de ^{14}N e ^2D em pirimidinas, purinas e seus nucleosídeos

O pareamento das bases pirimídicas e púricas que mantêm as duas cadeias helicoidais de *DNA* e *RNA* unidas é parcialmente alcançado através das pontes de hidrogênio envolvendo os átomos de *N*, *O* e *H* destas bases. Estas pontes são formadas entre adenina de uma cadeia com timina da outra ou guanina de uma cadeia com citosina da outra. Por isso o entendimento da estrutura eletrônica de nitrogênio destas bases e seus nucleosídeos é de fundamental importância.

Neste trabalho[42, 13] usamos as diferentes técnicas de *DRQN* para observar a *RQN* de ^{14}N e ^2D de diferentes bases pirimídicas, púricas e nucleosídeos correspondentes. Os dados obtidos fornecem informações precisas sobre a densidade eletrônica ao redor do núcleo de nitrogênio e consequentemente sobre as ligações químicas destas moléculas. Os resultados experimentais são resumidos na tabela 1.

Tanto o ^{14}N como o ^2D têm spin nuclear 1 e, portanto, há três níveis de energia devido à interação quadrupolar nuclear nestes átomos. Em campo magnético zero há três transições permitidas cujas frequências são $\nu_{\pm} = \frac{3}{4\hbar}e^2qQ(1 \pm \eta/3)$ e $\nu_0 = \nu_+ - \nu_- = \frac{1}{2\hbar}e^2qQ\eta$. A grande vantagem dos núcleos com spin 1 é que tanto e^2qQ como η podem ser determinados se pelo menos duas destas transições são observadas. Porém, quando há mais do que um sítio de nitrogênio ou deutério na amostra, como no caso das moléculas estudadas, o agrupamento das transições e atribuição de um conjunto a um

Composto	Nitrogênio						Deutério				
	sítio	ν_+ (kHz)	ν_- (kHz)	ν_0 (kHz)	CAQN (kHz)	η	sítio	ν_+ (kHz)	ν_- (kHz)	CAQN (kHz)	η
Uracila	<i>N(1)H</i>	2320	1585	740	2600	.569					
	<i>N(3)H</i>	2290	1620	675	2603	.519					
Uridina	<i>N(1)H</i>	2335	1510	830	2560	.648	<i>N(1)D</i>	154	137	194	.170
	<i>N(3)A₅U</i>	2345	1715	625	2710	.461	<i>OD</i>	161	143	202	.178
							<i>OD</i>	175	157	221	.167
							<i>OD</i>	170	160	220	.095
							<i>OD</i>	181	164	230	.143
5-Bromo uracila	<i>N(1)H</i>	2375	1660	715	2890	.532					
	<i>N(3)H</i>	2475	1675	810	2760	.587					
Citosina	<i>N(1)</i>	2725	2390	335	3410	.196	<i>N(3)D</i>	130	112	162	.229
	<i>N(3)H</i>	2030	1220	820	2160	.759	<i>N(7)D₂</i>	159	140	200	.185
	<i>N(7)H₂</i>	2485	1915	570	2933	.389	<i>N(7)D₂</i>	162	144	204	.181
							<i>N(7)D₂</i>	179	166	230	.117
							<i>N(7)D₂</i>	183	171	236	.106
Citidina	<i>N(1)</i>	2680		255	3407	.147	<i>OD</i>	158	144	201	.139
	<i>N(3)A₅U</i>	2360	2220	140	3053	.092	<i>OD</i>	161	146	205	.147
	<i>N(7)H₂</i>	2475	1970	505	2963	.341	<i>OD</i>	165	148	209	.158
							<i>N(7)D₂</i>	175	163	225	.111
							<i>N(7)D₂</i>	181	168	233	.116
2-Amino pirimidina	<i>N(7)H₂</i>	2790	2125	665	3277	.406	<i>N(7)D₂</i>	157	138	197	.193
	<i>N(7)H₂</i>	2720	2035	685	3170	.432	<i>N(7)D₂</i>	165	148	209	.167
Benzi midazol	<i>N(7)</i>	2590	2130	460	3147	.292	<i>N(9)D</i>	128	116	163	.147
	<i>N(9)H</i>	1860	1100	770	1973	.770	<i>CD</i>	138	131	179	.078
Adenina	<i>N(1)</i>	2840	2270	570	3407	.335					
	<i>N(3)</i>	3095	2735	365	3883	.188					
	<i>N(7)</i>	2576	2230	345	3203	.215					
	<i>N(9)H</i>	1835	1150	685	1990	.688					
	<i>N(10)H₂</i>	2465	1800	660	2843	.468					
Adenosina	<i>N(1)</i>	2755		555	3303	.336	<i>N(10)D₂</i>	148	134	188	.153
	<i>N(3)</i>	2786		300	3513	.171	<i>N(10)D₂</i>	164	135	193	.201
	<i>N(7)</i>	2610		460	3173	.290	<i>N(10)D₂</i>	171	140	208	.299
	<i>N(10)H₂</i>	2555	1870	690	2953	.467	<i>N(10)D₂</i>	166	151	211	.138
Hipo-xantina	<i>N(1)H</i>	1635	820	820	1637	.996	<i>N(1)D</i>	128	112	160	.193
	<i>N(3)</i>	2880	2590	290	3647	.159	<i>N(9)D</i>	130	114	163	.196
	<i>N(7)</i>	2590	2190	400	3187	.251					
	<i>N(9)H</i>	1760	1045	720	1870	.765					
Inosina	<i>N(1)H</i>	1680	1020	665	1800	.733	<i>N(1)D</i>	136	122	172	.163
	<i>N(7)</i>	2670	2150	520	3213	.324	<i>OD</i>	170	152	215	.163
	<i>N(9)A₅U</i>	2670	2340	330	3340	.198	<i>OD</i>	170	155	217	.143
							<i>OD</i>	184	172	238	.101
Xantina	<i>N(1)H</i>	2455	1570	890	2683	.660					
	<i>N(3)H</i>	2700	1970	730	3113	.470					
	<i>N(7)</i>	2685	470	3267	.288						
	<i>N(9)H</i>	1750	1045	705	1863	.757					
Xantosina	<i>N(1)H</i>	2655	2157	498	3208	.310	<i>N(1)D</i>	137	118	170	.233
	<i>N(3)H</i>	3050	2140	910	3460	.526	<i>N(3)D</i>	144	131	184	.147
	<i>N(7)</i>	2679		405	3302	.245	<i>OD</i>	178	155	222	.211
							<i>OD</i>	174	166	227	.071
							<i>OD</i>	182	170	235	.102

Tabela 1: Os parâmetros de RQN de ^{14}N e 2D para algumas purinas, pirimidinas e seus nucleosídeos.

sítio particular na molécula não é uma tarefa simples. Para distinguir as transições correlatas e a atribuição de diferentes conjuntos de transições aos sítios específicos nas moléculas tivemos que usar técnicas especiais [42, 47, 48].

Na interpretação dos dados experimentais referentes ao átomo de nitrogênio a aproximação semi-empírica de Townes e Dailey foi utilizada. Este método supõe que o GCE no núcleo de nitrogênio seja somente devido aos elétrons $2p$ do átomo e que as três funções de onda $2p$ tenham a mesma dependência radial.

Tomando um valor de 9 MHz para e^2Qq de um elétron $2p$ e usando a teoria de Townes e Dailey, podemos calcular a diferença de população entre o orbital sigma $N - H$ e o orbital sigma $N - C$, $(c - b)$, no grupo NH_2 . Os resultados obtidos são mostrados na coluna 5 da tabela 2. Os resultados para a diferença de população entre o orbital π e o orbital sigma $N - H$, $(a - c)$, neste mesmo grupo são mostrados na coluna 6 da tabela. Nas colunas 7 e 8 são mostradas as diferenças de populações eletrônicas entre o orbital sigma $N - H$ e o orbital sigma $N - C$, $(b - c)$, e entre o orbital π e o orbital sigma $N - C$, $(a - c)$, respectivamente. Estas diferenças referem-se ao grupo NH nos anéis de cinco e seis lados. Para estes cálculos usamos os valores de 108° e 120° para o ângulo \widehat{CNC} nos anéis de cinco e seis lados respectivamente. Usando os mesmos valores para o ângulo \widehat{CNC} e e^2Qq de um elétron $2p$ calculamos as populações dos orbitais π e σ , a e b respectivamente, para os grupos N nos anéis de cinco e seis lados. Os resultados destes cálculos são apresentados nas colunas 9 e 10 da tabela2.

Composto	Sítio	CAQN kHz	η	(c - b)	(a - c)	(b - c)	(a - c)	a	b
Citosina	$N(7)H_2$	2933	.389	.127	.284				
	$N(3)H$	2160	.759			.182	.301		
	$N(1)$	3410	.196					1.419	1.469
Citidina	$N(7)H_2$	2963	.341	.112	.292				
	$N(1)$	3407	.147					1.423	1.460
2-Amino pirimidina	$N(7)H_2$	3277	.406	.148	.315				
Adenina	$N(10)H_2$	2843	.468	.148	.267				
	$N(9)H$	1990	.688			.215	.272		
	$N(1)$	3407	.335					1.411	1.495
	$N(3)$	3883	.188					1.339	1.393
	$N(7)$	3203	.215					1.249	1.300
Adenosina	$N(10)H_2$	2953	.467	.153	.277				
	$N(1)$	3303	.336					1.429	1.511
	$N(3)$	3513	.171					1.403	1.448
	$N(7)$	3173	.290					1.257	1.325
Uracila	$N(1)H$	2600	.569			.164	.344		
	$N(3)H$	2603	.519			.150	.340		
uridina	$N(1)H$	2560	.648			.184	.346		
5-Bromo uracila	$N(1)H$	2690	.532			.159	.352		
	$N(3)H$	2760	.587			.180	.367		
Benzi midazol	$N(9)H$	1973	.770			.238	.275		
	$N(7)$	3147	.292					1.263	1.331
Hipo- xantina	$N(1)H$	1637	.996			.181	.242		
	$N(9)H$	1870	.765			.224	.261		
	$N(3)$	3647	.159					1.381	1.424
	$N(7)$	3187	.251					1.253	1.313
Inosina	$N(1)H$	1800	.733			.147	.249		
	$N(7)$	3213	.324					1.248	1.325
Xantina	$N(1)H$	2683	.660			.197	.364		
	$N(3)H$	3113	.470			.163	.400		
	$N(9)H$	1863	.757			.221	.259		
	$N(7)$	3267	.288					1.235	1.305
Xantosina	$N(1)H$	3208	.310			.110	.393		
	$N(3)H$	3460	.526			.202	.452		
	$N(7)$	3302	.245					1.226	1.286

Tabela 2: Os parâmetros de RQN de ^{14}N e 2D para algumas purinas, pirimidinas e seus nucleosídeos.

Para interpretar os resultados referentes ao deutério, a geometria representada na figura 1 foi adotada para o grupo NH_2 . Os dados experimentais foram ajustados usando o procedimento descrito na referência [13]. Os parâmetros de ajuste para adenosina são mostrados na tabela 3.

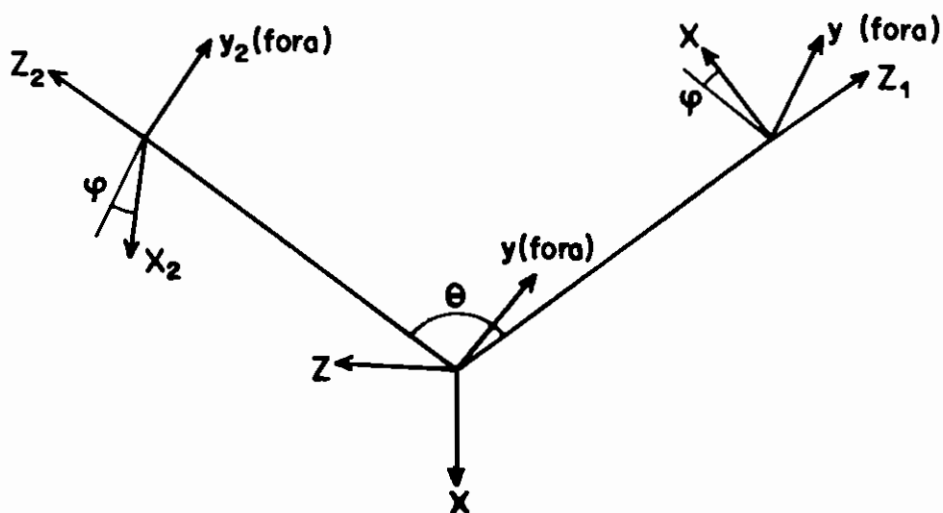


Figura 1: Os eixos principais do GCE nos sítios dos dois deutérios são $(OX_1Y_1Z_1)$ e $(OX_2Y_2Z_2)$, respectivamente, enquanto o eixo $OX_2Y_2Z_2$ é obtido através de uma rotação de $OX_1Y_1Z_1$ de um ângulo θ em torno do eixo OY .

Há dois conjuntos de deutérios inequivalentes na molécula. A $CAQN$ é positiva para os deutérios 1 e 2; isto indica que V_{ZZ} é paralelo ao eixo Z enquanto V_{XX} e V_{YY} são anti-paralelos aos eixos X e Y respectivamente.

Sítio	$CAQN$ kHz	η	$R(D-D)$ Å	θ	φ
1	187.7	.1534			
			1.73	120	26
2	207.9	.2983			
3	-192.9	.2011			
			1.73	120	16
4	-211.1	.1383			

Tabela 3: Os parâmetros de melhor ajuste para a adenosina.

O valor negativo da $CAQN$ para os deutérios 3 e 4 significa que V_{ZZ} é anti-paralelo ao eixo Z e V_{XX} e V_{YY} são paralelos aos eixos X e Y , respectivamente. Em outras palavras, neste conjunto V_{XX} e V_{YY} aparecem trocados.

2.2 Medida da constante de acoplamento quadrupolar nuclear de ^{14}N em glicina, diglicina, triglicina e tetraglicina e sua comparação com resultados teóricos

Como foi mencionado na seção anterior, para um núcleo com spin 1, tanto a $CAQN$ como o parâmetro η podem ser facilmente determinados, desde que na amostra não haja vários sítios inequivalentes e pelo menos duas transições quadrupolares sejam observadas. Quando a amostra possui vários sítios inequivalentes a situação é bem diferente. Além das dificuldades de agrupamento das transições, fica bem mais difícil a associação de um conjunto de linhas a um determinado sítio na molécula. Estas dificuldades resultaram em determinação errônea dos valores da $CAQN$ e η em muitos casos. Somente depois de várias medidas com técnicas complementares é que se torna possível ter certeza da associação de um conjunto de transições a um determinado sítio na molécula.

A RQN de ^{14}N em glicina foi medida pela primeira vez por Andersson et al. [49] usando RMN em monocristal de glicina. Eles obtiveram os valores de $1.20 \pm 0.1\text{MHz}$ e $.5 \pm .1$ para $CAQN$ e η respectivamente. A primeira determinação de ressonância quadrupolar nuclear de ^{14}N no campo magnético zero desta amostra foi realizada por Edmonds e Speight [50]. Neste trabalho eles ainda detetaram algumas linhas de RQN de diglicina, triglicina e outros aminoácidos. Mais tarde Edmonds e Summers [51] determinaram a $CAQN$ de glicina em três diferentes fases cristalinas. Os valores obtidos para glicina a 77 K na fase α foram $CAQN = 1249 \pm 1 \text{ kHz}$ e $\eta = .501 \pm .003$,

o que está em bom acordo com os resultados anteriormente relatados e os resultados obtidos neste trabalho. Porém, no trabalho anterior nem todas as linhas de RQN de diglicina e triglicina foram determinadas, em particular a determinação das linhas correspondentes aos sítios $N(2)$ e $N(3)$ do grupo peptídico foi ambíguo. Blinc et al. [52] detetaram duas linhas de RQN no composto de poliglicina com 105 radicais; de novo com um espectro incompleto, a designação de linhas a um determinado nitrogênio fica ambígua. Neste trabalho [43, 13], usando as técnicas de $DRQN$ com vários recursos adicionais, foi possível detetar a maioria das linhas de RQN . Conseguimos assim não somente agrupar os conjuntos de três linhas pertencentes a um determinado nitrogênio, como associar os diferentes conjuntos a sítios específicos na molécula sem ambiguidade. Os nossos resultados experimentais são resumidos na tabela 4.

As pontes de hidrogênio têm um papel único nas funções biológicas uma vez que podem se formar e serem quebradas à temperatura ambiente sem precisar de catalizadores. Um dos átomos que frequentemente fazem parte destas ligações é o átomo de nitrogênio; por isso há um interesse considerável em determinar a sua estrutura eletrônica, quando está presente numa molécula com importância biológica. As pontes de hidrogênio no caso de aminoácidos simples como glicina [53] e peptídeos como diglicina [54, 55] e triglicina [56], na forma cristalina, são estabelecidas nos terminais NH_3^+ e CO_2^- . Na maioria dos casos envolvendo o sítio NH_3^+ e um átomo de oxigênio do grupo CO_2^- , mas em algumas situações as ligações lineares $N - H...O$ são substituídas

Composto	Sítio	ν_+ (MHz)	ν_o (MHz)	ν_- (MHz)	$CAQN$ (MHz)	η	Ref
Glicina	N(1)	1.100(10)	0.320(10)	0.790(10)	1.250	.510	[50]
Diglicina	N(1)	1.090(10)	0.260(10)		1.280	.410	[50]
	N(2)	2.585(10)	0.620(10)	1.975(30)	3.030	.410	[50]
Triglicina	N(1)	1.025(10)	0.275(80)		1.180	.460	[50]
	N(2)	2.620(10)	0.720(20)		3.010	.480	[50]
	N(3)	2.900(10)	1.175(20)		3.080	.760	[50]
Poliglicina	N(n)	2.910	1.175		3.097	.760	[52]
Glicina	N(1)	1.100(10)	0.315(10)	0.785(10)	1.257	.501	†
Diglicina	N(1)	1.080(10)	0.250(10)	0.830(10)	1.273	.393	†
	N(1)	1.090(10)	0.310(10)	0.780(10)	1.247	.497	†
	N(2)	2.590(10)	0.620(10)	1.970(10)	3.040	.408	†
Triglicina	N(1)	1.160(10)	0.260(10)	0.900(10)	1.373	.379	†
	N(2)	2.835(10)	0.645(10)	2.190(10)	3.350	.385	†
	N(2)	2.890(10)	0.660(10)	2.230(10)	3.413	.387	†
	N(3)	2.740(10)	0.670(10)	2.070(10)	3.207	.418	†
Triglicina(LiBr)	N(1)	1.090(20)	0.220(10)		1.307	.337	†
	N(2)	2.650(20)	0.640(50)		3.107	.412	†
	N(3)	2.858(20)	0.670(50)		3.364	.398	†
Tetraglicina	N(1)	1.160(30)	0.260(30)	0.900(30)	1.373	.379	†
	N(2)	2.930(30)	0.640(30)	0.290(30)	3.480	.368	†
	N(3)	2.840(30)	0.675(30)	2.165(30)	3.337	.405	†
	N(4)	2.730(30)	0.665(30)	2.065(30)	3.197	.416	†

Tabela 4: Os valores experimentais das frequências das linhas de RQN de ^{14}N e os valores de $CAQN$ calculados. Os nossos dados são marcados com †.

pelas pontes curvas e bifurcadas envolvendo dois grupos de CO_2^- . Os grupos internos $-CO - N - H$ também formam pontes de hidrogênio com grupos similares das outras moléculas. Estas peculiaridades das pontes de hidrogênio podem ser esclarecidas de uma maneira direta através de RQN .

A medida de GCE através da RQN fornece uma evidência direta da estrutura eletrônica de um átomo. Além disso, o nitrogênio tem uma estrutura eletrônica suficientemente simples para que, numa molécula de tamanho médio, seja possível calcular o GCE para comparar com os dados experimentais. De fato, para interpretar os nossos dados experimentais, o GCE no núcleo de nitrogênio nos grupos NH e NH_3^+ em diversas moléculas foi calculado por um método "ab initio" [43], cujos resultados são apresentados na tabela 5.

Composto	V_{xx} (MHz)		V_{yy} (MHz)		V_{zz} (MHz)	
	Exp.	Teoria	Exp.	Teoria	Exp.	Teoria
Glicina NH_3^+	(-)0.324	-0.025	(-)0.943	-0.389	(+)1.257	+0.415
Tetraformato de Glicina		-0.526		-0.787		+1.313
Diglicina NH_3^+	(-)0.387 (-)0.313	-0.066	(-)0.887 (-)0.933	-0.277	(+)1.273 (+)1.247	+0.344
Diglicina NH	0.900	0.910	2.140	2.025	(-)3.040	-2.935
Triglicina $N(1)H_3^+$	(-)0.426	0.071	(-)0.947	0.157	(+)1.373	-0.227
Triglicina $N(2)H$	1.030 1.199	1.558	2.320 2.714	2.242	(-)3.350 (-)3.413	-3.800
Triglicina $N(3)H$	0.933	1.228	2.274	2.037	(-)3.207	-3.265

Tabela 5: Comparação entre resultados experimentais e cálculos "ab initio"

2.3 Redução de tempo de relaxação spin-rede nuclear em pequenas partículas

Um dos problemas que frequentemente se encontra no uso das técnicas de *DRQN* é o tempo de relaxação spin-rede, T_1 , dos prótons. O valor ideal é de alguns segundos. Quando T_1 é menor do que um segundo, os prótons são re-magnetizados antes da detecção final da magnetização, num campo magnético alto, e assim toda informação armazenada no sistema P é perdida. De outro lado, T_1 muito longo faz com que a detecção completa do espectro seja longa demais. Quando o tempo total da experiência é maior do que algumas horas, fica muito mais difícil o controle da temperatura. Como foi mencionado, a única maneira de solucionar o problema de T_1 curto é a utilização de "field cycling" mais eficiente. A seguir apresentaremos um método alternativo para reduzir T_1 em sólidos policristalinos sem a introdução de qualquer impureza paramagnética.

O método baseia-se no fato de que o tempo de relaxação dos núcleos na superfície é normalmente muito mais curto do que o tempo no volume devido à maior mobilidade. A redução do tamanho das partículas através de moagem ou outro método mostra-se notadamente efetivo para reduzir o tempo de relaxação de todos os núcleos na amostra devido ao bom contato térmico entre os spins similares no volume e na superfície das pequenas partículas.

A *RQN* de ^{14}N , ^2D e ^{23}Na foi medida para os mesmos compostos com diferentes tamanhos de partículas para assegurar que o processo de moagem não alterou a composição da amostra. Em todas as amostras estudadas,

menos tiosulfato de sódio, o espectro de RQN não foi afetado no processo de moagem. Porém o tempo necessário para a aquisição dos dados foi reduzido. No caso do tiosulfato de sódio, o espectro de *RQN* foi notavelmente alterado apesar de não ter sido detectado nenhuma mudança na composição química. Neste trabalho [13] ainda apresentamos um modelo baseado nos trabalhos de Bloembergen [57, 58] para explicar os nossos resultados experimentais.

2.4 Determinação do sinal da constante de acoplamento quadrupolar nuclear no limite de altas temperaturas

As frequências das três transições permitidas numa interação quadrupolar nuclear para um núcleo com spin 1 são dados por $\nu_0 = \frac{1}{2\hbar}e^2qQ\eta$ e $\nu_{\pm} = \frac{3}{4\hbar}e^2qQ(1 \pm \eta/3)$, onde $\eta = \frac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}}$ é o parâmetro de assimetria, $V_{\alpha\beta} \equiv \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right]_{r=0}$ e e^2qQ é a *CAQN*, dado pelo produto de dois termos. O primeiro termo é o momento quadrupolar do núcleo, eQ , que pode ser positivo ou negativo, dependendo da forma do núcleo, mas tem um valor fixo para um determinado núcleo num dado estado de excitação. Uma vez que o núcleo se encontra no estado fundamental para todas as temperaturas normais o momento quadrupolar é constante o que significa que e^2qQ é a medida do segundo termo. O segundo termo é igual à maior componente do tensor *GCE*, $V_{zz} = eq$, produzido por todas as cargas externas ao núcleo. Dependendo da distribuição das cargas, eq pode ser positivo ou negativo e assim a *CAQN* pode ter ambos os sinais.

Enquanto η e o módulo de e^2qQ podem ser determinados, a qualquer temperatura, se pelo menos duas transições quadrupolares são detetadas, o sinal algébrico de e^2qQ só pode ser obtido através do espectro da *RQN* para o limite de baixas temperaturas. No limite de altas temperaturas, a mudança do sinal da *CAQN* somente inverte a ordem dos níveis de energia sem modificar as frequências e as intensidades das transições.

Chamamos de altas temperaturas aquelas para as quais o fator de Boltzmann, $e^{-E/kT}$, pode ser aproximado por $(1 - E/kT)$. Para estas temperat-

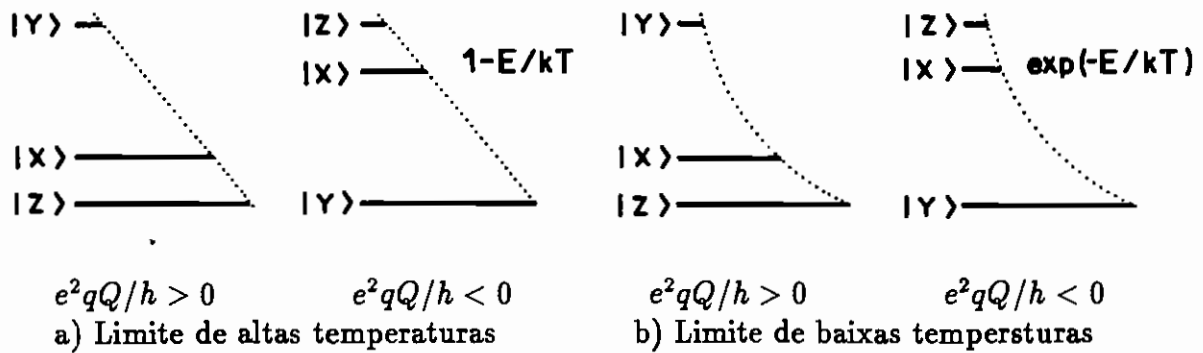


Figura 2: População dos níveis no limite de altas e baixas temperaturas

uras a diferença das populações entre os níveis depende somente da diferença de energia entre os níveis e não do seu ordenamento, como pode ser visto na figura 2a. Portanto, um par de níveis tem a mesma diferença de população independente da ordem dos mesmos, significando que as intensidades das transições são independentes do sinal de e^2qQ . De outro lado, para o limite de baixas temperaturas onde o fator de Boltzmann não pode mais ser substituído por $(1 - E/kT)$, o sinal de e^2qQ pode ser determinado, uma vez que as populações dos níveis de mais baixa energia são favorecidas [59]. Isto faz com que a relação entre as intensidades das transições dependa do ordenamento dos níveis e conseqüentemente do sinal da $CAQN$, como pode ser visto na figura 2b.

No caso do deutério as únicas transições detetáveis com as técnicas de $DRQN$ são ν_- e ν_+ , cujas frequências variam entre 100 kHz e 200 kHz. Para estas frequências o limite de altas temperaturas, como foi definido,

corresponde a temperaturas acima de 10^{-3} K. Mesmo depois do processo de desmagnetização adiabática usado na *DRQN*, as temperaturas mínimas alcançadas são maiores do que estas. Em outras palavras, normalmente é impossível determinar o sinal da *CAQN* através do espectro da *RQN*.

Até agora só consideramos a interação quadrupolar sem mencionar a interação entre os spins. O objetivo deste trabalho é mostrar que quando além da interação quadrupolar os núcleos interagem entre si via interação dipolar magnética é possível determinar o sinal da *CAQN* no limite de altas temperaturas. Edmonds e White[47] calcularam as frequências e as intensidades das transições para a molécula de D_2O e o grupo ND_2 , levando em consideração a interação dipolar magnética entre os deutérios, porém assumiram um valor positivo para a *CAQN*. No nosso trabalho [44] estes cálculos foram refeitos para o caso geral onde a *CAQN* pode ser positiva ou negativa, mostrando que as intensidades de certas linhas espectrais são sensivelmente dependentes do sinal da *CAQN*.

O espectro de *RQN* de dois deutérios acoplados consiste de dois multipletos, cada um com seis linhas e quatro linhas posicionadas a uma frequência aproximadamente igual ao dobro da frequência dos multipletos. Os multipletos são essencialmente as transições ν_- e ν_+ dos deutérios com um pequeno desdobramento devido à interação dipolar magnética. A troca do sinal da *CAQN* tem um efeito desprezível nas frequências e intensidades destes multipletos e dificilmente é detetável. As quatro linhas com frequências mais altas representam as transições nas quais um fóton é absorvido por dois

deutérios simultaneamente e são denominadas de dupla transição. As duplas transições ocorrem nas frequências $\nu_-(1) + \nu_-(2)$, $\nu_-(1) + \nu_+(2)$, $\nu_+(1) + \nu_-(2)$ e $\nu_+(1) + \nu_+(2)$, onde 1 e 2 referem-se aos deutérios. As transições com frequências $\nu_-(1) + \nu_+(2)$ e $\nu_+(1) + \nu_-(2)$ são bem mais intensas e normalmente são as únicas duplas transições detetáveis. Os cálculos mostram que dependendo do sinal da *CAQN* uma destas linhas é mais intensa do que a outra. Porém, para que esta diferença seja detetável, três condições devem ser satisfeitas:

1. Os deutérios devem ocupar sítios quase equivalentes. Se esta condição não for satisfeita as duas linhas terão a mesma intensidade e, portanto, o sinal da *CAQN* não pode ser determinado.
2. Os dois deutérios não podem ocupar sítios equivalentes. Se os deutérios são equivalentes, as duas transições ocorrem à mesma frequência e não é possível determinar a intensidade individual das transições.
3. A distância entre os deutérios, r_{12} , deve ser pequena, uma vez que a diferença entre as intensidades varia com r^{-6} .

Estas condições são satisfeitas no caso do grupo ND_2 dos aminoácidos e a molécula D_2O no hidratos cristalinos. Os resultados experimentais e o espectro de dupla transição calculado para o composto $LiBr \cdot 2H_2O$, juntamente com a geometria adotada para os cálculos, são mostrados na figura 3. Os parâmetros de ajuste para este composto são $e^2Qq(1)/h = -230.1$ kHz, $e^2Qq(2)/h = -242.2$ kHz, $\eta(1) = 0.248$, $\eta(2) = 0.159$, $r_{12} = 0.16$ nm,

$\theta = 110^\circ$ e $\phi = 0^\circ$. Os mesmos resultados foram obtidos para os compostos $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, $CH_3COOLi \cdot 2H_2O$, $LiI \cdot 3H_2O$, $LiBr \cdot 2H_2O$ e $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ e o grupo ND_2 em adenosina. Este é o primeiro trabalho onde o sinal da $CAQN$ do deutério nestes compostos é determinado.

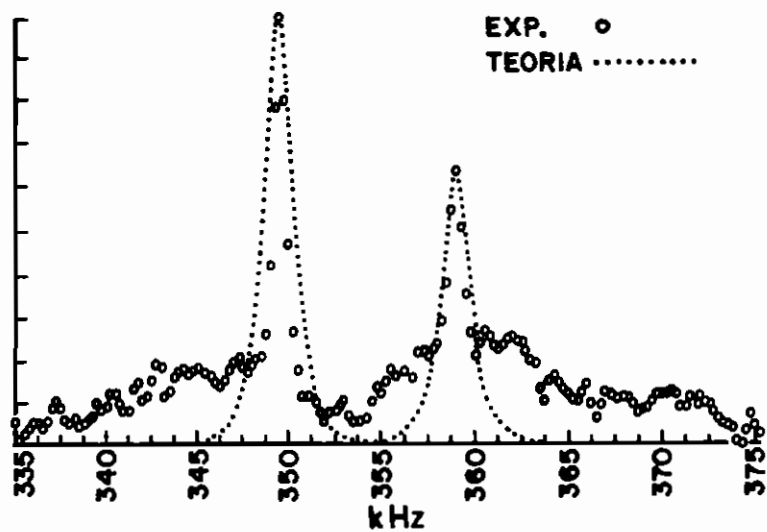
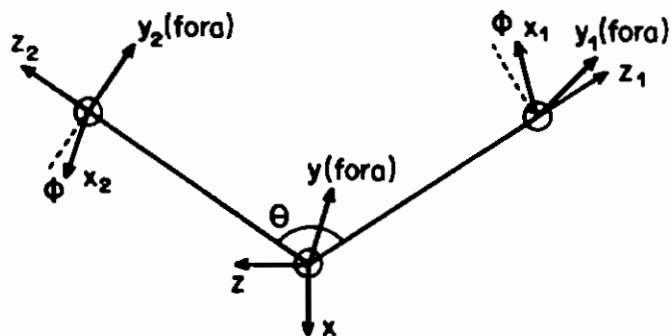


Figura 3: Espectro de dupla transição de deutério da amostra $LiBr \cdot 2H_2O$. (ooo) pontos experimentais, (...) espectro teórico gerado usando $e^2qQ(1)/h = -230.1$ kHz, $e^2qQ(2)/h = -242.2$ kHz, $\eta(1) = 0.248$, $\eta(2) = 0.159$, $\tau_{12} = 0.16nm$, $\theta = 110^\circ$ e $\phi = 0^\circ$. A geometria abaixo foi utilizada para os cálculos.



2.5 Estudo de DRQN de ^{17}O de vários hidratos cristalinos

O átomo de ^{17}O possui spin $5/2$ e tem uma abundância natural de 0.037%. As frequências das três transições quadrupolares permitidas variam tipicamente de 1 MHz a 6 MHz. Isso faz com que a detecção da *RQN* seja muito difícil e, portanto, são poucos os trabalhos de *RQN* envolvendo este elemento. Até 1980 o espectro de *RQN* de ^{17}O nas amostras policristalinas só podia ser obtido usando a técnica de *DRLC* nas amostras isotopicamente enriquecidas [15, 60] ou usando a técnica de *DRLF* nas amostras com abundância natural [61, 62]. No primeiro caso, além das dificuldades na obtenção das amostras isotopicamente enriquecidas, a estrutura fina das linhas de *RQN* não é resolvida ou é muito mal resolvida [60, 63, 64]. No segundo caso [65], a necessidade da utilização da rádio-frequência de alta potência, exigida pela técnica para satisfazer a condição de Hartmann-Hahn [66], faz com que a estrutura fina das linhas não seja resolvida. Consequentemente, a única informação obtida do espectro de *RQN* de ^{17}O através de *DRLF* é o valor aproximado de *CAQN* e η .

O desenvolvimento da técnica de *DRCM* em 1980 [39] permitiu uma nova maneira de obter o espectro de *RQN* de ^{17}O . Ao contrário de *DRLF*, *DRCM* não precisa de altas potências de rádio-frequência e é quase independente da concentração molar de ^{17}O . Além disso, a estrutura fina das linhas devido à interação do núcleo de ^{17}O com núcleos vizinhos, é bem definida na maioria dos casos. Com esta técnica, é possível obter os parâmetros do

GCE , e^2qQ/h e η , juntamente com as coordenadas polares r , θ e ϕ do átomo vizinho no sistema de eixos principais do tensor GCE no núcleo do ^{17}O . Infelizmente, a técnica requer tempos de relaxação dipolar, T_{1d} , longos (≈ 8 seg.) [39, 67, 68], o que limita a aplicação de $DRCM$ a um número relativamente pequeno de moléculas.

Apesar de que teoricamente a técnica é aplicável a quaisquer dois núcleos com spins semi-inteiros fortemente acoplados, até agora ela tem dado bom resultado somente para o núcleo de ^{17}O interagindo com o núcleo de hidrogênio [40, 69, 70, 71, 72, 73, 41]. Algumas informações obtidas através de $DRCM$ podem também ser obtidas através da estrutura fina nas linhas de RQN de deutério [74] ou o espectro de dupla transição de deutério [47] como foi discutido no trabalho anterior.

Pelos motivos expostos, a ressonância quadrupolar do núcleo do ^{17}O em hidratos cristalinos [71, 75, 63] é muito menos estudado que a ressonância quadrupolar do núcleo de 2D nas mesmas amostras [76, 77, 78, 44].

Usando a técnica de $DRCM$ detetamos o espectro de ^{17}O com abundância natural na molécula de H_2O nos seguintes compostos: $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $CH_3COOLi \cdot 2H_2O$, $LiClO_4 \cdot 3H_2O$, $Str(OH)_2 \cdot H_2O$, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ e $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Estes espectros foram usados para determinar o valor da $CAQN$, η , o ângulo formado pela ligação HOH e o comprimento da ligação OH . As diferenças dos valores da $CAQN$ e η do ^{17}O nestes compostos foram examinadas pelo método de Townes e Dailey.

Na técnica de $DRCM$ a amostra é irradiada com dois campos magnéticos

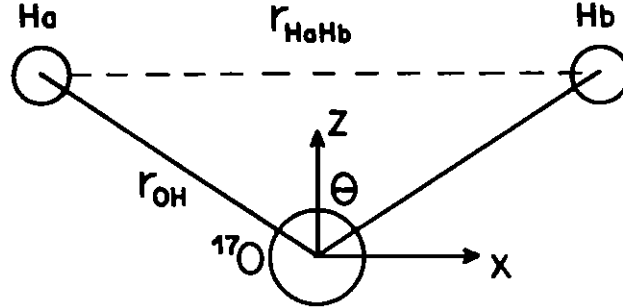


Figura 4: Representação geométrica da molécula de água usada para reproduzir o espectro de *DRCM* do ^{17}O .

oscilantes [69, 39, 79] simultaneamente, um com a frequência fixa igual à separação entre dois multipletos e outro varrendo a região desejada. O espectro assim obtido revela a estrutura fina do multipletto de ^{17}O . Para determinar o comprimento da ligação OH e o ângulo formado entre esta e a direção do maior componente do *GCE* no núcleo do ^{17}O , o espectro obtido é comparado com o espectro teórico que representa a estrutura dipolar da molécula de água. Para reproduzir o espectro usamos a geometria representada na figura 4 e a Hamiltoniana:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_Q + \mathbf{H}_{dip}^{O-H_a} + \mathbf{H}_{dip}^{O-H_b} + \mathbf{H}_{dip}^{H_a-H_b},$$

onde \mathbf{H}_Q é a Hamiltoniana quadrupolar do núcleo de ^{17}O com spin $5/2$, $\mathbf{H}_{dip}^{O-H_a}$ e $\mathbf{H}_{dip}^{O-H_b}$ representam a interação dipolar magnética entre ^{17}O e os núcleos dos hidrogênios H_a e H_b , e o termo $\mathbf{H}_{dip}^{H_a-H_b}$ corresponde à interação dipolar magnética entre H_a e H_b . Os detalhes da geração do espectro a partir desta Hamiltoniana foram apresentados por Brosnan e Edmonds[39].

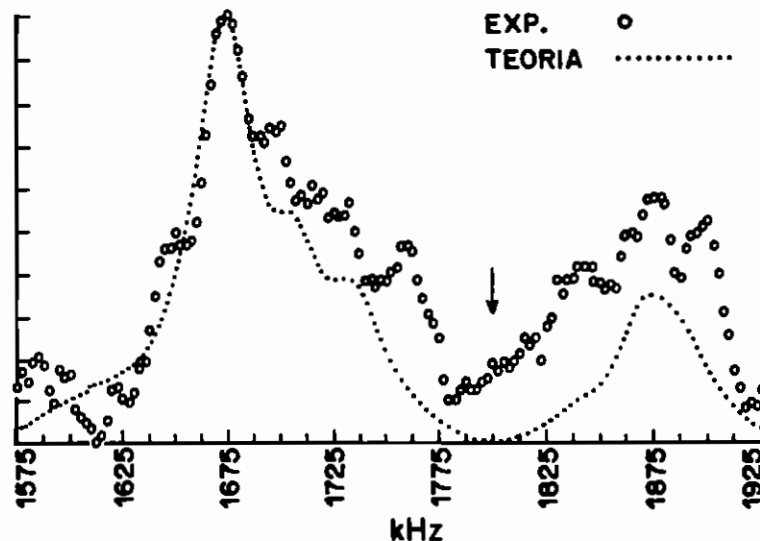


Figura 5: O espectro de $DRCM(000)$ de ^{17}O em $LiBr \cdot 2H_2O$. A frequência de um dos campos magnéticos oscilantes é fixada em 1750 kHz (marcado com flecha na figura) e as amplitudes das rádio-freqüências são $6 \times 10^{-4}T$. O espectro teórico(...) foi obtido usando os seguintes parâmetros $e^2qQ/h = -6650$ kHz, $\eta = 0.94$, $\theta = 55^\circ$ e $\tau_{OH} = 1.03\text{\AA}$.

Um dos espectros típicos com ajuste teórico é mostrado na figura 5. Para cada amostra estudada, três ou mais espectros foram obtidos, mudando a frequência do campo oscilante fixo. Os parâmetros do melhor ajuste juntamente com alguns dados de outros autores são resumidos na tabela 6.

Como pode ser visto na tabela 6, a $CAQN$ de ^{17}O na molécula de água destes compostos é da ordem de 6500 ± 1000 kHz e η é sempre grande, como seria esperado na geometria da molécula de água. Isto implica que os principais responsáveis pela GCE no núcleo de ^{17}O são os elétrons p do átomo de oxigênio. Por isso a análise de Townes e Dailey [87] é apropriada para estas moléculas.

Amostra	e^2qQ/h kHz	η	θ DRCM	$r_{OH}(\text{Å})$ DRCM	θ de η	θ neutron	Δ	Ref.
<i>BeSO₄.4H₂O</i>	+5680±10	.995±5	55±5	0.98±2	54.7	56.3	.36	E[80]
<i>AlCl₃.6H₂O</i>	+5750±25	.95 ±1	55±5	1.00±1	54.3	56.5	.36	E[81]
<i>CH₃COOLi.2H₂O</i>	+6350±20	.88 ±1	50±5	0.98±1	53.5	51.5	.39	E[82]
<i>LiClO₄.3H₂O</i>	+7050±50	.95 ±1	55±5	0.99±1	54.3	51.3	.44	E[83]
<i>Sr(OH)₂.H₂O</i>	+5960±25	.91 ±1	50±5	1.00±1	53.8	-	.37	-
<i>Ba(OH)₂.8H₂O</i>	+6170±30	.98 ±1	55±5	1.00±2	54.6	-	.39	-
<i>LiBr.2H₂O</i>	-6650±30	.94 ±1	55±5	1.03±2	55.4	-	.42	-
<i>MgSO₄.7H₂O</i>	+6550±25	.96 ±1	55±5	0.96±2	54.4	53.5	.41	E[84]
<i>Ba(ClO₃)₂.H₂O</i>	-7610	.94	-	-	55.4	55.4	.48	R[65]
								E[85]
<i>LiOH.H₂O</i>	+6048	.90	55	1.00	53.7	52.3	.38	R[72]
								E[86]
<i>KOH.H₂O</i>	+5540±10	.939±10	50±5	1.02±2	54.2	-	.35	R[72]
<i>Ba(OH)₂.H₂O</i>	+5925±10	.909±10	50±10	1.00±2	54.7	-	.37	R[72]

Tabela 6: Parâmetros de RQN de ^{17}O para vários hidratos cristalinos. As referências estruturais são abreviados por E e referências a dados de RQN de outros autores são abreviadas por R; $\Delta = (b - a)$.

Numa molécula de água os quatro orbitais híbridos sp^3 do oxigênio formam um tetraedro. Dois orbitais, cada um com o número de ocupação a , fazem parte das ligações σ com os dois átomos de hidrogênio. Cada um dos dois orbitais restantes tem um número de ocupação igual a b . Através da análise de Townes e Dailey a diferença entre b e a pode ser escrita como

$$\Delta = b - a = \left| \frac{e^2Qq}{e^2Qq_0} \right| (1 + \eta/3).$$

Os valores de Δ para diferentes amostras são mostrados na coluna 8 da tabela 6.

2.6 Estudo de RQN a campo magnético zero e RMN a baixo campo de $NaHF_2$ e KHF_2

Para finalizar este capítulo discutiremos a possibilidade do uso de um espectrômetro de *DRQN* para obter o espectro de *RMN* a baixo campo ou mesmo a campo zero. Ainda mostraremos que não somente o núcleo do átomo de hidrogênio mas qualquer núcleo fortemente acoplado ao sistema quadrupolar com fator giromagnético alto pode ser usado para amostragem da magnetização.

Como foi mostrado por Ramsey e Pound [88] é possível medir a *RMN* em campos muito baixo com excelente sensibilidade usando a técnica de "field cycling". No processo de "field cycling" primeiro os spins nucleares são polarizados num campo magnético alto e então adiabaticamente desmagnetizados a uma temperatura de spin baixa até alcançar o campo magnético desejado. A ressonância é excitada no campo magnético baixo mas a detecção é feita somente depois da amostra ter sido adiabaticamente remagnetizada até o campo alto inicial.

O aparelho usado para *DRQN* incorpora o "field cycling" [15, 79] e neste trabalho foi usado para detetar a *RMN* a campo baixo do íon HF_2^- . Na maioria dos cristais as linhas de *RMN* de baixa frequência de vários núcleos se sobrepõem produzindo uma absorção larga e sem estrutura a frequências abaixo de 100 kHz. No caso de HF_2^- a interação dipolo-dipolo magnético nuclear intra-iônico particularmente forte resulta num espectro resolvido.

Neste trabalho [46], usando a técnica de *DRQN*, medimos a *CAQN* e

o parâmetro de assimetria η de ^{23}Na em NaHF_2 e NaDF_2 e obtivemos uma estimativa para a *CAQN* de ^{39}K em KHF_2 . Tanto o flúor como o hidrogênio foram utilizados para medir a magnetização. A mesma técnica de "field cycling" usada na *DRQN* foi utilizada para medir a *RMN* a campo baixo no íon HF_2^- . Desenvolvemos um modelo para interpretar os dados experimentais e assim obtivemos os valores de $0.115 \pm 1\text{nm}$ e $0.113 \pm 1\text{nm}$ para os comprimentos das ligações $F - H$ nos compostos KHF_2 e NaHF_2 , respectivamente.

3 O espectrômetro de Ressonância Quadrupolar Nuclear

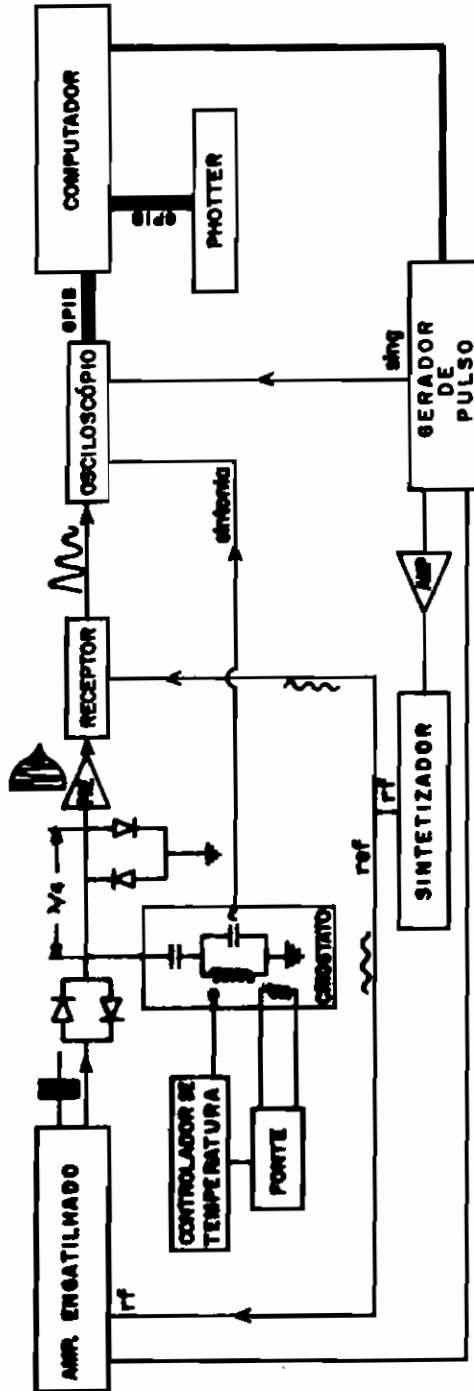
O espectrômetro de *RQN* em uso no nosso laboratório é um aparelho modular, montado a partir de equipamentos comerciais e alguns não comerciais. A grande vantagem deste tipo de equipamento é a versatilidade e a facilidade com que pode ser adaptado para a realização de novas experiências. A nosso ver os aparelhos modulares são os que mais se adequam a um laboratório de pesquisa onde a necessidade de renovação é constante.

Com a configuração atual do espectrômetro, podemos medir o tempos de relaxação spin-rede (T_1), o tempo de relaxação spin-spin (T_2), obter o espectro de *RQN* e o espectro de *RMN* dos materiais ferromagnéticos automaticamente. Todas as medidas podem ser realizadas numa faixa de frequência entre $5MHz$ e $120MHz$ a qualquer temperatura entre $77K$ e $300K$ com uma precisão mínima de $0.1K$. A preparação do "software" necessário para a obtenção automática de imagem unidimensional através de *RQN* e a realização da espectroscopia de *RQN* bidimensional está em fase final. Tanto o programa de controle como o da aquisição e tratamento de dados são escritos em linguagem "asyst". Fora o gerador de pulsos, que tem uma interface própria, e o controlador de temperatura, que não possui interface, todos os outros equipamentos são interfaciados via *GPIB* (General Purpose Interface Bus). A seguir descrevemos brevemente o funcionamento do espectrômetro.

3.1 O espectrômetro de RQN

A figura 6 mostra o diagrama em blocos do nosso espectrômetro. A parte de geração e detecção do sinal de RQN será descrita nesta seção. O gerador de pulsos, o criostato, o controlador de temperatura e o software utilizado para controle, aquisição e tratamento de dados serão abordados nas seções subsequentes.

A rádio-frequência gerada por sintetizador é dividida em duas partes por intermédio de um divisor de potência. Uma parte serve como referência e é injetada na entrada da referência do receptor e a outra é injetada na entrada de rf do amplificador engatilhado. O amplificador só amplifica a rf durante os pulsos que são fornecidos interna ou externamente. No modo interno, uma sequência de pulsos, simples ou em pares, é fornecida, sendo os parâmetros controlados manualmente. No modo externo, uma sequência de pulsos bem mais elaborada pode ser gerada e o controle dos parâmetros da sequência pode ser manual ou através do computador. A potência de rf durante os pulsos varia de $0.7kW$ a $1.1kW$ dependendo da frequência de operação do espectrômetro. Um conjunto de diodos cruzados é colocado em série com o transmissor para isolar o circuito de saída do transmissor do circuito tanque e preamplificador no intervalo entre os pulsos e assim reduzir o ruído [89](pagina 388) na fase de detecção do sinal. Os pulsos de rf depois de passar por um conjunto de diodos cruzados, que durante os pulsos têm uma impedância baixa, excitam a amostra que é colocada na bobina do circuito tanque dentro do criostato. Após a excitação do sistema de spins em análise,



- SINTETIZADOR (RF SYNTHESIZER 0.1 MHz - 1 GHz , PHILIPS PM 53905)
- AMP. ENGATILHADO (RF GATING MODULATOR (S100) + PLUGIN R.F. GATED AMPLIFIER, MATEC 525)
- PRE - AMP (BROADBAND PRE - AMPLIFIER 50 Hz - 400 MHz, MATEC 254)
- RECEPTOR (BROADBAND RECEIVER 2 MHz - 200 MHz, MATEC 625)
- OSCILOSCÓPIO (TEKTRONIX 2430A)
- COMPUTADOR (NOVADATA ND 4000 AT)
- PLOTTER (MEASUREMENT PLOTTING SYSTEM, HP 7090 A)
- GERADOR DE PULSO (HOME MADE)
- CRIOSTATO (HOME MADE)

Fig 6: Diagrama em blocos e equipamentos utilizados no espectrômetro de RQN.

o sinal emitido, que tanto pode ser o *FID* (Free Induction Decay) como o eco de spin, é preamplificado e injetado no receptor. A junção T à saída do criostato e o preamplificador são conectados através de um cabo coaxial de comprimento $\lambda/4$ com a entrada do preamplificador aterrada através de um conjunto de diodos cruzados para evitar a sua saturação durante os pulsos de rf. O curto circuito à entrada do preamplificador é transformado através do cabo de um quarto de onda ($\lambda/4$) em um circuito aberto na junção T, assegurando que o transmissor seja conectado apenas ao circuito tanque durante os pulsos. O sinal preamplificado é injetado no receptor, sendo então comparado com a rf que vem diretamente do sintetizador. O envoltório do *FID* ou do eco de spin à saída do receptor é digitalizado através do osciloscópio digital e enviado ao computador via *GPIB*. O osciloscópio pode ser ajustado para iniciar e terminar a aquisição dos dados num trecho determinado. Desta maneira, dependendo da experiência, somente *FID* ou o eco de spin é digitalizado. O sinal é processado por computador e o resultado mostrado no monitor ou graficado no registrador. O tratamento de dados será descrito na seção dedicada ao "Software". O eco do spin ou *FID*, assim obtido, pode ser usado para as medidas dos tempos de relaxação. Porém, quando se trata de obter o espectro de *RQN*, é interessante que a rf injetada na referência do receptor não tenha a mesma frequência que o sinal oriundo da amostra. Por isso, depois do último pulso de rf uma tensão DC é injetada à entrada de *FM* do sintetizador, causando um deslocamento da sua frequência. Desta maneira, o sinal à saída do receptor apresenta um batimento. A frequência

de batimento é igual à diferença entre as frequências do sinal procedente da amostra e a rf na referência do receptor que por sua vez é proporcional à tensão DC aplicada na entrada de *FM* do sintetizador. A transformada de Fourier do sinal com batimento apresenta dois componentes, um centrado na origem e o outro centrado na frequência do batimento. O primeiro corresponde à transformada de Fourier da linha de base, enquanto o segundo corresponde ao espectro de *RQN*. Esta é uma maneira conveniente de eliminar a linha de base.

3.2 Gerador de pulsos

A maioria das nossas experiências são realizadas com o amplificador engatilhado no modo externo. Em outras palavras, a sequência dos pulsos tem que ser fornecida externamente. Nestes casos, tanto a sequência dos pulsos de excitação e detecção como os pulsos de sincronismo e o pulso aplicado à entrada *FM* do sintetizador são gerados por um gerador de pulsos. Este gerador tinha sido projetado e construído por Maria S.V. de Paiva como sua tese de mestrado [90] e foi depois gentilmente emprestado ao nosso laboratório pelo grupo de *RMN* do *IFQSC*.

O gerador possui 8 canais disponíveis com 16 passos programáveis definindo a largura do pulso entre $200ns$ e $10s$ com uma resolução de $100ns$. Permite também a repetição automática de um intervalo selecionado. As sequências de pulso podem ser programadas manualmente ou por microcomputador que tem controle total do gerador de pulsos, incluindo programação de memórias e execução e interrupção de sequências de pulsos.

3.3 Criostato

O criostato foi projetado e construído por nosso aluno de doutorado João Gil dos Santos como parte da sua tese de doutorado e é similar ao criostato apresentado na tese de doutorado de D.J.Pusiol [91] com pequenas modificações. Os cálculos para o dimensionamento do criostato são baseados nas referências [92, 93, 94].

Com este criostato conseguimos realizar medidas numa faixa de temperatura entre $77K$ e $300K$ com uma precisão de $\pm 0.1K$. O gradiente de temperatura na amostra é desprezível. Podemos também variar a temperatura da amostra de uma maneira controlada, proporcionando um tratamento térmico antes da estabilização da temperatura para as medidas finais.

O desenho esquemático e as dimensões das diferentes partes do criostato são mostrados nas figuras 7 e 8. A amostra é colocada no interior da bobina do circuito tanque(1) que por sua vez é conectada através da linha de transmissão(2) aos capacitores que se encontram fora do criostato. Este arranjo permite ajustar a frequência de ressonância do circuito tanque a qualquer temperatura com muita facilidade. A bobina encontra-se dentro de um cilindro de cobre(3), dimensionado para minimizar o gradiente de temperatura na amostra. O aquecedor(4), fixado na superfície do cilindro externo de cobre(5), em conjunto com o termopar(6) e o controlador de temperatura controlam a temperatura deste cilindro. Para amortecer as flutuações na temperatura do cilindro interior, os espaços(7 e 8) são preenchidos com óleo. O espaço(9) é preenchido com isopor para diminuir o contato térmico com o banho de ni-

ESQUEMA GERAL DE UM CRIOSTATO

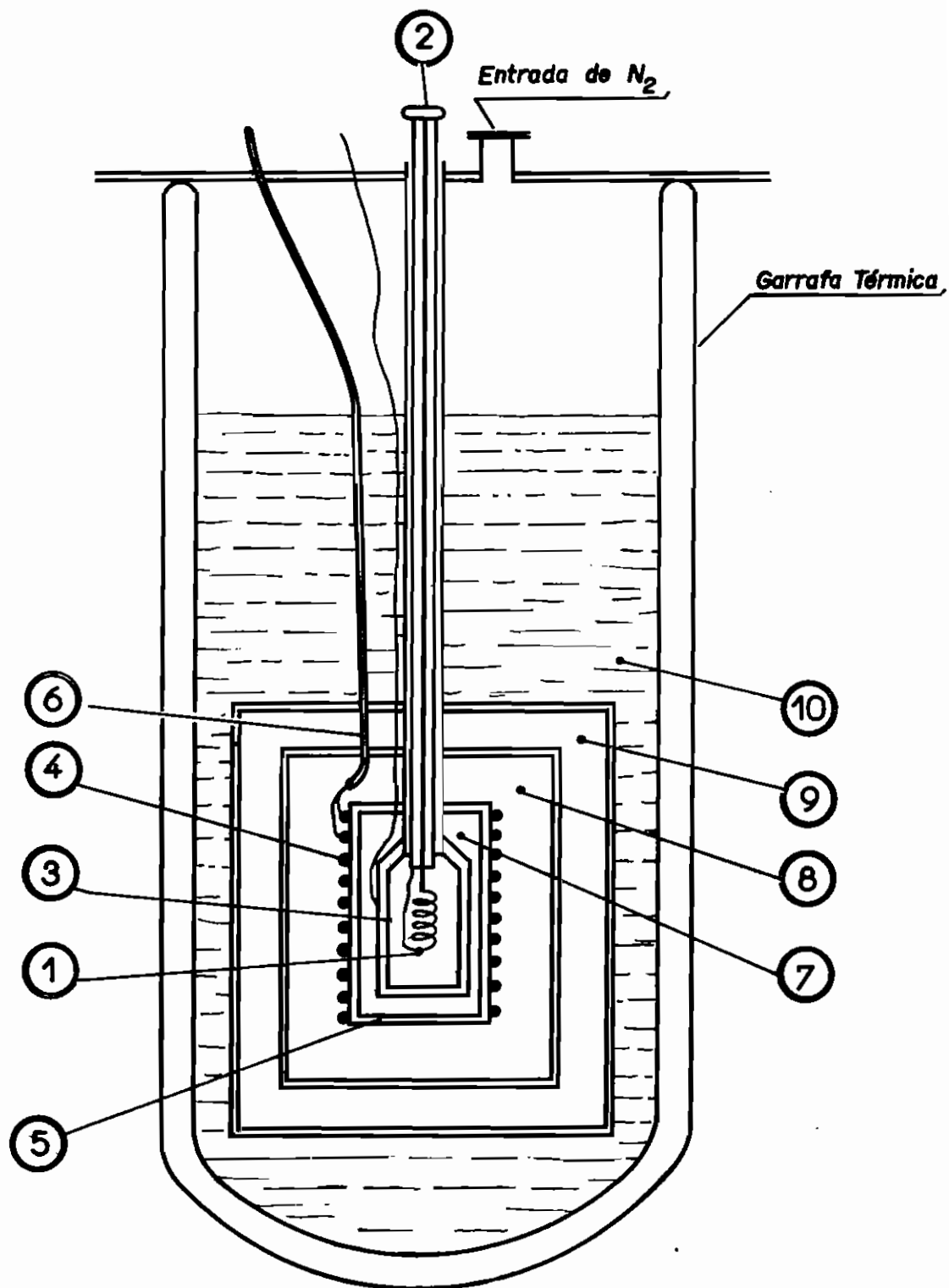


Figura 7: Diagrama do criostato

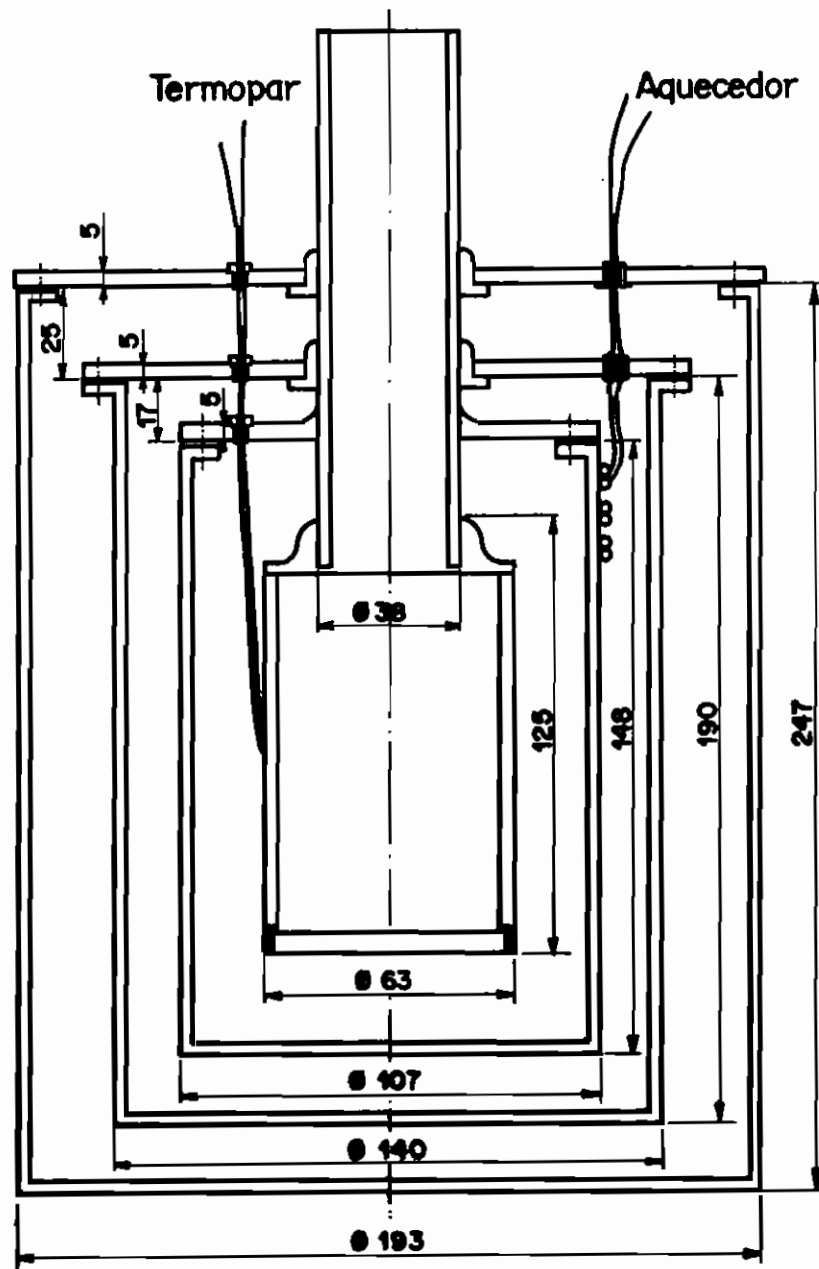


Figura 8: As dimensões das diferentes partes do criostato

trogênio líquido(10). Entretanto, o isolamento pode ser melhorado utilizando o espaçamento a vácuo.

3.4 Controlador de temperatura

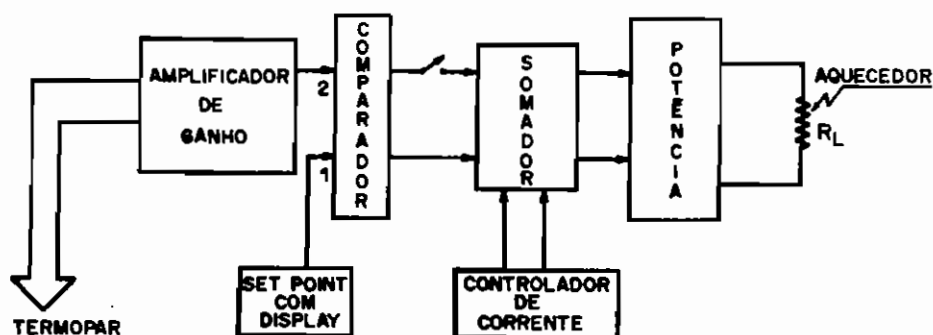


Figura 9: Diagrama de blocos do controlador de temperatura

O diagrama de blocos do controlador de temperatura é apresentado na figura 9. A tensão nos terminais do termopar é amplificada e comparada com a diferença de potencial predeterminada que corresponde à temperatura desejada. Uma corrente de correção é fornecida pelo somador, caso as duas tensões sejam diferentes. Assim, o aquecedor fornece mais ou menos calor, mantendo-se a temperatura constante.

3.5 "Software"

Depois de ter trabalhado com diferentes linguagens de computador decidimos adotar a linguagem asyst para a aquisição e tratamento dos dados. A razão pela escolha deveu-se ao fato de que esta linguagem nos permite coletar e tratar os dados no mesmo ambiente, sem necessidade de acondicionamento.

A linguagem Asyst, além de permitir a programação, possui uma série de subrotinas, como *FFT*, integração e diferenciação numérica, que facilitam o trabalho do programador. O programa de controle e tratamento de dados foi elaborado em etapas e atualmente estamos trabalhando na quarta versão do programa. A primeira versão já incluía quase todas as funções atuais, porém para executar as diferentes operações as subrotinas correspondentes teriam que ser chamadas pelo teclado. Na segunda versão, todas as subrotinas foram agregadas num único programa, carregado e compilado no início da experiência. Nesta versão, as diferentes subrotinas responsáveis pelas operações disponíveis no programa geral são chamadas de menu principal. A terceira versão permite o uso de vários pacotes comerciais para o tratamento dos dados e a apresentação gráfica dos resultados. Entretanto, os programas auxiliares ainda não podem ser executados a partir do menu principal. Atualmente estamos trabalhando na quarta versão onde, além da inclusão destes programas no menu, algumas novas operações estão sendo implantadas.

A seguir descrevemos o funcionamento do programa e as operações disponíveis sem entrar em detalhes de programação. Tanto o programa central, como as subrotinas, estão à disposição dos interessados no Laboratório de Magneto-Óptica.

Inicialmente, os parâmetros que definem as condições experimentais, como o número de pulsos, largura de cada pulso, a separação entre os pulsos, a parte do sinal a ser digitalizado, o número de amostragens, etc, são fixados manualmente ou através do menu central. Com os parâmetros fixados, o



sinal é digitalizado pelo osciloscópio e transferido para o computador. Esta operação é repetida n vezes, o sinal promediado é normalizado para otimizar o uso da tela do monitor e o resultado mostrado na tela. Uma vez transferidos e promediados os dados, as seguintes operações podem ser realizadas:

- F1 \Rightarrow Mostra o menu principal.
- F2 \Rightarrow Pergunta o número de vezes que se deseja coletar o mesmo sinal e inicia a aquisição dos dados.
- F3 \Rightarrow Grava os dados coletados num disquete para análise posterior.
- F4 \Rightarrow Lê os dados de um arquivo anteriormente gravado e mostra o gráfico no monitor.
- F5 \Rightarrow Apaga o gráfico da tela e deixa o monitor livre para entrar com texto ou comandos.
- F6 \Rightarrow Inicializa a interface *GPIB*.
- F7 \Rightarrow Mostra na tela o trecho do gráfico compreendido entre duas barras verticais, as quais são colocadas através da tecla F8.
- F8 \Rightarrow Posiciona duas barras verticais na tela. Estas podem ser posicionadas com teclas "left" e "right" do teclado para selecionar um trecho do gráfico a ser mostrado com a tecla F7.
- F9 \Rightarrow Grafica na tela do monitor um arquivo ativo.

- F10 ⇒ Alisa o gráfico de um arquivo de dados eliminando os componentes de alta frequência da transformada de Fourier dos dados. Os componentes a serem eliminados podem ser determinados pelo operador.
- ^F1 ⇒ Mostra na tela um quadro com descrição de todas as teclas. "HELP"
- ^F8 ⇒ Transfere para o "plotter" o gráfico mostrado na tela do monitor.
- ^F9 ⇒ Transfere para impressora o gráfico mostrado na tela do monitor.
- ^F10 ⇒ Calcula a transformada de Fourier dos dados e mostra na tela o resultado.
- Observação: ^Fn quer dizer que a tecla Ctrl e a tecla Fn têm que ser acionados simultaneamente.

Os espectros podem ser obtidos de duas maneiras distintas a partir do eco de spins ou *FID*:

a) através da transformada de Fourier do *FID* ou eco de spin como já foi mencionado na seção 3.1;

b) através do gráfico da área do eco de spin versus a frequência de excitação, assim permitindo estudar as linhas de *RMN* em materiais ferromagnéticos.

O programa de controle permite medir os tempos de relaxação T_1 e T_2 automaticamente por vários métodos. Atualmente, estamos implementando os métodos "2D zero field *NQR* nutation spectroscopy" e "*NQR* imaging" a serem realizados automaticamente.

4 Estudo do composto As_2O_3 por RQN pulsado

Os compostos de arsênio são comuns em diferentes materiais como cristais, semicondutores amorfos, vidros, super-redes, etc. Apesar da importância e da facilidade de observar a linha de absorção de RQN de ^{75}As , poucos artigos sobre este elemento podem ser encontrados na literatura. No final da década de setenta e princípio da década de oitenta alguns trabalhos foram apresentados sobre a estrutura de As_2O_3 na forma cristalina e vítrea [95, 96, 97, 98, 99]. Em poucos trabalhos, a RQN foi utilizada para estudar este composto [100, 101], mostrando o poder desta técnica para analisar a ordem de curto alcance. A RQN tem sido usada em diferentes núcleos para estudar vidros e um modelo teórico foi apresentado para explicar a forma de linha dos vidros orgânicos [102]. Cristais contendo núcleos com momento quadrupolar foram usados como ponto de prova em polímeros para estudar as tensões internas induzidas no processo de polimerização [103]. Um trabalho teórico com alguns dados experimentais sobre a dependência da frequência de RQN com a tensão uniaxial foi apresentado por Zamar et.al [104]. Arsenolita (As_2O_3) e senarmonita (Sb_2O_3) são bons candidatos a pontos de prova para mapeamento de tensões internas. A arsenolita tem sido usada para obter imagens através de RQN [105, 106, 107]. Em todos os casos, foi usada a arsenolita comercial em forma de pó. A resolução espacial da imagem e a sensibilidade da técnica dependem fortemente da largura de linha e da intensidade do sinal de RQN respectivamente. Quanto mais estreita a

linha, maior será a resolução espacial e quanto mais intenso o sinal, maior será a sensibilidade do método. Neste trabalho, apresentaremos um estudo detalhado da arsenolita em forma de pó e em forma policristalina, preparada a partir da amostra comercial através de um processo de recristalização. O alargamento da linha e a redução da intensidade na amostra comercial são discutidos e um modelo teórico é apresentado para explicar estes fatos.

4.1 Formas de linha de RQN

Neste trabalho utilizamos dois conjuntos de amostras, cada um constituído de três tipos diferentes, com as seguintes características:

- A amostra comercial em pó, com grãos quase esféricos e diâmetros variando entre 10 e 100 μm foi obtida da Merck Company e foi utilizada sem purificação adicional;
- Moendo a amostra comercial foi obtido um pó mais fino, porém, o tamanho dos grãos não foi determinado;
- Finalmente, uma quantidade de As_2O_3 foi dissolvida na água até obter uma solução saturada. A solução foi filtrada e evaporada lentamente a 50 $^{\circ}C$ num forno para obter uma amostra policristalina;
- O segundo conjunto de amostras é idêntico ao primeiro com a única diferença de que as amostras foram recozidas a 250 $^{\circ}C$ durante 20 horas.

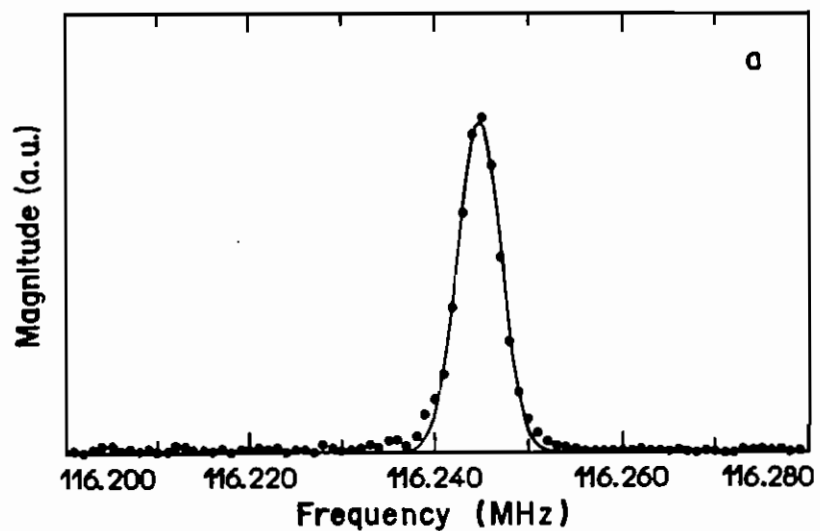
Alguns espectros típicos de RQN das amostras policristalinas, em forma de pó e pó fino com e sem tratamento térmico, são apresentados nas figuras 10, 11 e 12. Todos os espectros apresentados foram obtidos utilizando o espectrômetro descrito no capítulo 3.

A figura 10 mostra a linha de absorção de RQN da amostra policristalina, a $300K$ e $77K$. Ambas podem ser ajustadas com uma única gaussiana com larguras de $5.37kHz$ e $6.25kHz$, respectivamente.

As linhas de RQN a $300K$ e $77K$ para a amostra comercial são mostradas na figura 11. Nesta amostra, os resultados experimentais não podem ser ajustados a uma única gaussiana. Por isso, tivemos que usar duas gaussianas para o ajuste. As larguras das gaussianas são $8.02kHz$ e $15.67kHz$ à temperatura ambiente e $9.63kHz$ e $18.22kHz$ a $77K$.

O espectro de RQN da amostra moída à temperatura de $300K$ é mostrado na figura 12a. Nesta amostra, também tivemos que usar duas gaussianas com larguras de $10.18kHz$ e $22.16kHz$.

O alargamento da linha em relação à amostra comercial é devido às tensões induzidas durante o processo de moagem. Depois do tratamento térmico, a linha de RQN da amostra moída pode ser ajustada a duas gaussianas com larguras de $4.95kHz$ e $14.79kHz$ que são comparáveis às da amostra comercial, o que mostra a relaxação das tensões durante o tratamento térmico (figura 12b). A linha de RQN da amostra comercial recozida é composta de duas gaussianas com larguras de $5.01kHz$ e $14.90kHz$. O tratamento térmico não mostrou nenhuma influência considerável sobre a



Linha de absorção de *RQN* da amostra policristalina a 300K.

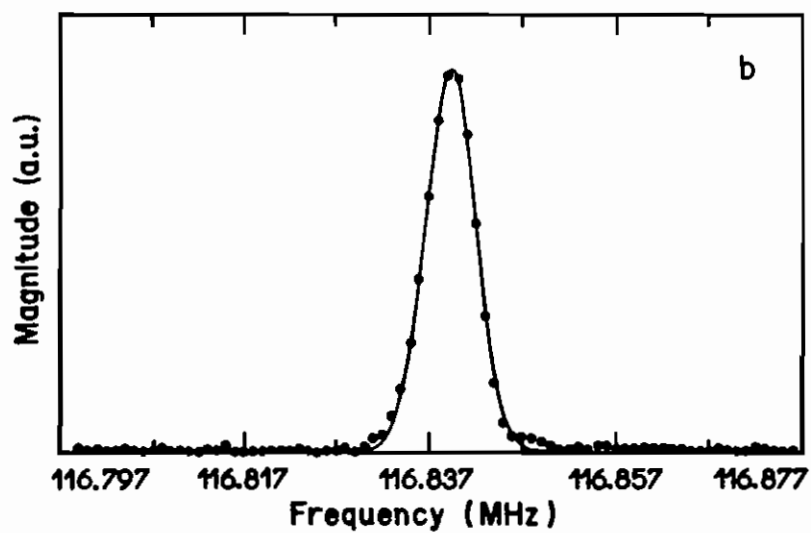
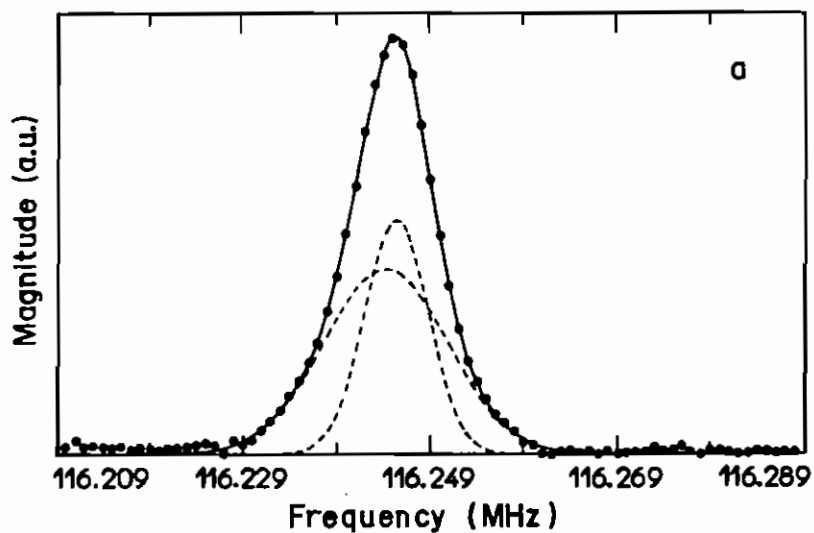


Figura 10: Linha de absorção de *RQN* da amostra policristalina a 77K.



Linha de absorção de *RQN* da amostra comercial a 300K.

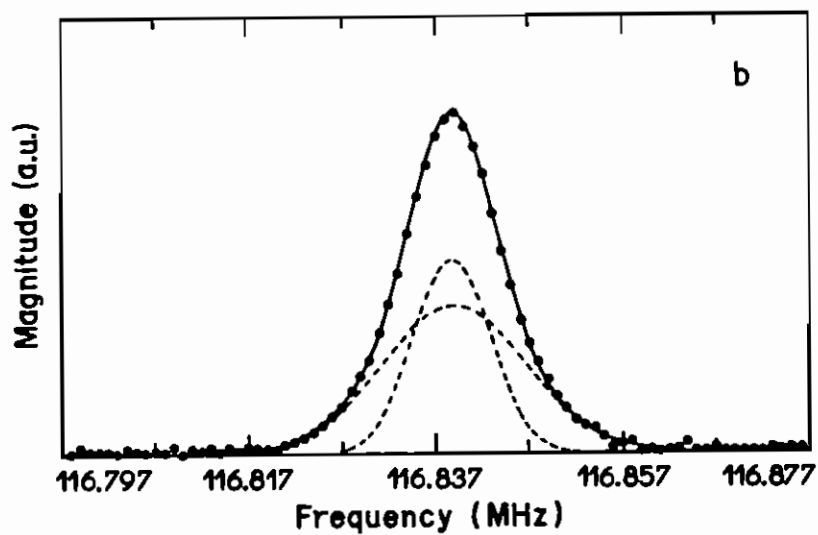
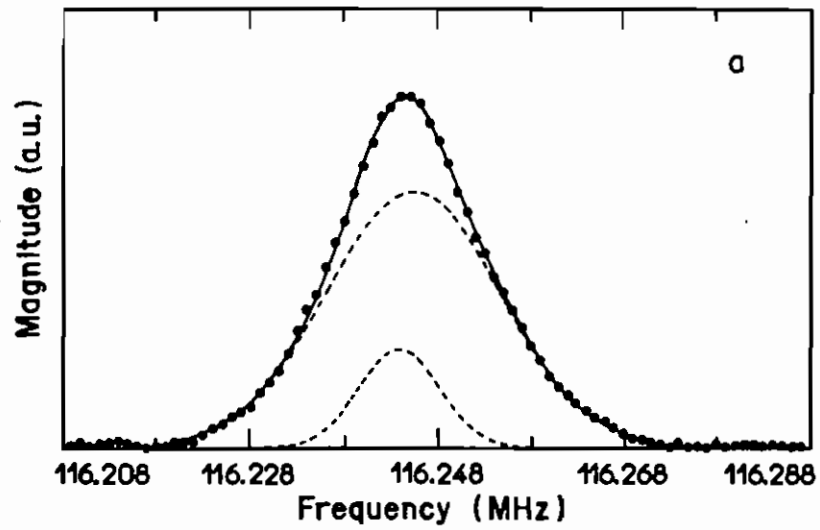


Figura 11: Linha de absorção de *RQN* da amostra comercial a 77K.



Linha de absorção de *RQN* da amostra moída a 300K.

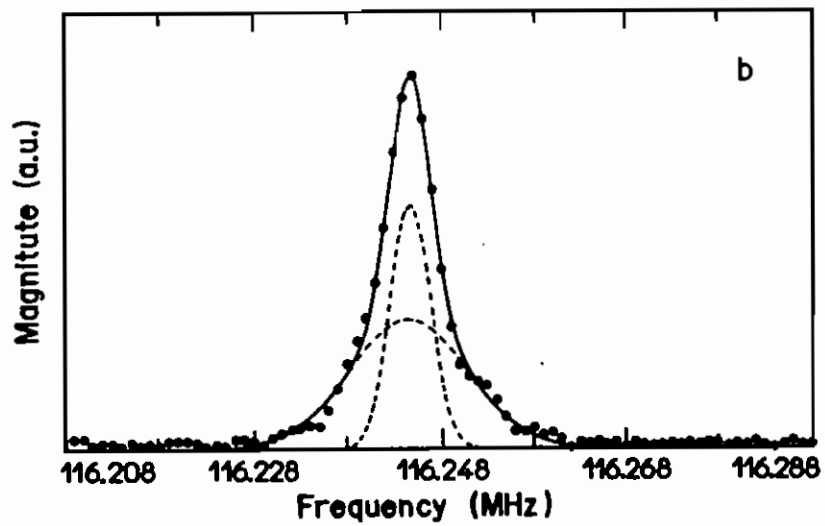


Figura 12: Linha de absorção de *RQN* da amostra moída e anilada a 77K.

linha de RQN da amostra policristalina.

A influência do tratamento térmico sobre as larguras de linhas de RQN das três amostras é resumida na tabela 7.

<i>Amostra</i>	<i>Largura da linha(kHz)</i>			
	<i>Recozida</i>		<i>Sem Recozimento</i>	
	<i>1ª Gauss.</i>	<i>2ª Gauss.</i>	<i>1ª Gauss.</i>	<i>2ª Gauss.</i>
Policristalina(PL)	5.37	-	5.37	-
Pó comercial(PC)	5.01	14.90	8.01	15.67
Pó fino (PF)	4.95	14.70	10.18	22.16

Tabela 7: Influência do tratamento térmico sobre a largura de linha de RQN (temperatura ambiente).

4.2 Eletromicrofotografia de varredura

As eletromicrofotografias da amostra em pó com fatores de amplificação de 132, 792, 2500 são mostradas nas figuras 13a, b, c respectivamente. Como podemos ver na figura 13a a amostra em pó é constituída de grãos quase esféricos com diâmetros da ordem de 100 μm . Um dos grãos quebrados é mostrado na figura 13b, enquanto a figura 13c mostra uma fissura em detalhe. Como pode ser visto nesta figura, a região central apresenta uma estrutura policristalina enquanto a parte externa tem uma estrutura amorfa.

As eletromicrofotografias da amostra policristalina com fatores de amplificação de 44, 125, 1250 são mostradas nas figuras 14a, b, c, respectivamente.

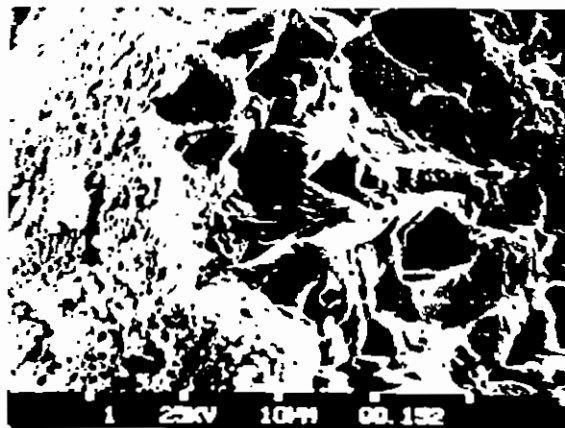
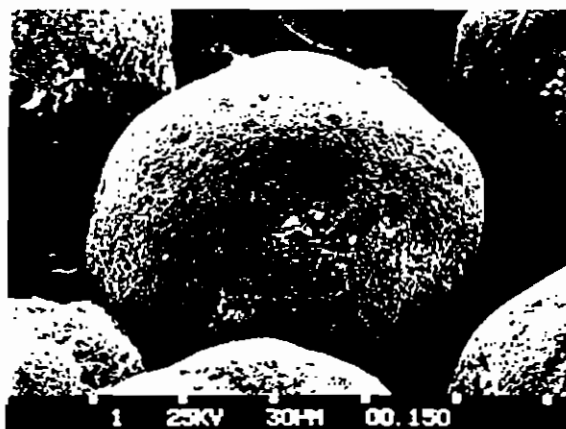
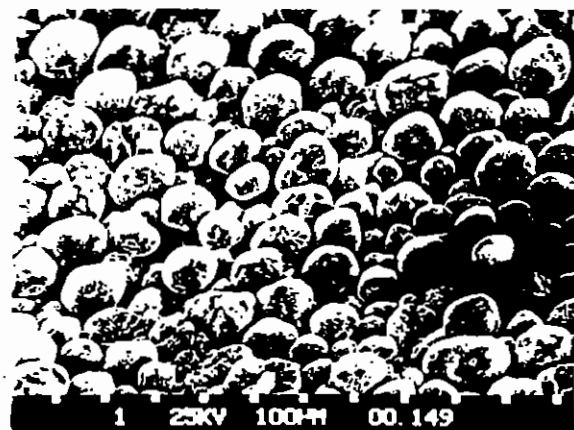


Figura 13: Eletromicrofotografias da amostra em pó.



Figura 14: Eletromicrofotografias da amostra policristalina.

Como podemos ver, a amostra é perfeitamente policristalina sem apresentar qualquer parte amorfa.

As eletromicrofotografias das amostras em pó foram obtidas com stereoscan 180 (Cambridge) e as das amostras policristalinas com Jeol JEM 840-A do Laboratório de Microscopia Eletronica do *IFUSP*.

4.3 Integral do eco de spin

Para estimar a fração do material na amostra em pó com estrutura policristalina, comparamos as áreas do eco do spin de 200 *mg* da amostra em pó com a amostra policristalina. As condições experimentais foram verificadas medindo a intensidade do eco de spin e trocando as amostras em pó e policristalina sucessivamente, sem reajustar o espectrômetro. As intensidades dos ecos correspondentes não apresentaram qualquer modificação apreciável. A razão entre as áreas do eco de spin da amostra em pó e da amostra policristalina manteve-se aproximadamente constante e da ordem de .55. Em outras palavras, somente 55% da amostra em pó de As_2O_3 é composta de material com estrutura de arsenolita. É plausível assumir que os cristais de arsenolita ocupam a parte central dos grãos.

4.4 Considerações teóricas

Consideramos a evolução do Gradiente do Campo Elétrico (*GCE*) do centro para a superfície dos grãos como um fenômeno aleatório. Os graus de liberdade responsáveis pela desordem no *GCE* geram flutuações na posição da frequência central da *RQN*. A forma de linha até uma dada distância do

centro do grão é determinada a partir da forma de linha no centro (onde uma fase ordenada está presente) tomando a média sobre a variável aleatória que especifica a posição do centro da linha.

A posição do centro da linha, $\nu_Q(\Delta q)$, pode ser escrita como

$$\nu_Q(\Delta\nu) = \nu_Q^0 + \Delta\nu \quad (1)$$

onde $\Delta\nu = a\Delta q$, Δq é a medida da flutuação do *GCE*, ν_Q^0 é a posição do pico no centro, a é uma constante e Δq é considerado aleatório. Tomando uma forma gaussiana para a intensidade,

$$I_{\Delta\nu}(\nu) = I_0 \exp \left[-\frac{(\nu - \nu_Q(\Delta\nu))^2}{\Delta_\nu^2} \right], \quad (2)$$

podemos determinar a intensidade da linha de absorção a uma distância R do centro através da média

$$\bar{I}(\nu) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} d(\Delta\nu) P(\Delta\nu) I_{\Delta\nu}(\nu). \quad (3)$$

$P(\Delta\nu)$ pode ser obtido do princípio de máxima entropia escrito da seguinte forma

$$\delta[S' - \lambda \langle 1 \rangle - \alpha \langle (\Delta\nu)^2 \rangle] = 0, \quad (4)$$

onde

$$S' = - \int d(\Delta q) \ln P(\Delta\nu) P(\Delta q),$$

$$\langle 1 \rangle \equiv \int d(\Delta q) P(\Delta q) = 1,$$

$$\langle (\Delta q)^2 \rangle \equiv \int d(\Delta q) (\Delta q)^2 P(\Delta q) = \frac{1}{\alpha}.$$

Utilizando a Equação 4 obtemos

$$P(\Delta q) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} e^{-(\Delta q)^2 \alpha}. \quad (5)$$

Inserindo essa expressão de $P(\Delta q)$ na equação 3, temos

$$\bar{I}(\nu) = \left[\sqrt{\frac{\alpha}{\alpha + a^2}} \right] I_0 \exp \left[-\frac{(\nu - \nu_Q^0)^2}{\Delta_\nu^2(\bar{q}) \left(\frac{\alpha + a^2}{a^2} \right)} \right]. \quad (6)$$

Como podemos ver, a flutuação que surge no *GCE* à medida que nos afastamos do centro de grão causa o alargamento da linha de *RQN*. A nova largura que determina a forma de linha de *RQN* até uma camada ou até a superfície é dado por

$$\Delta_\nu^2(R) = \Delta_\nu^2(0) \frac{\alpha(R) + a^2}{a^2}, \quad (7)$$

onde R se refere ao raio da camada influenciada por $\alpha(R)$. Esta equação mostra como a linha se alarga à medida que nos afastamos do centro do grão.

4.5 Discussão

Um estudo detalhado de As_2O_3 mostrou que a única linha de absorção detectável na região de $90MHz$ a $117MHz$ na faixa de temperatura entre $77K$ e $300K$ fica em torno de $116MHz$ que corresponde à arsenolita. Em particular, nenhum sinal de claudetita foi encontrado. Como pode ser visto nas

figuras 10a e 10b, os dados experimentais podem ser ajustados muito bem com uma única gaussiana. Então, é razoável supor que a forma de linha de RQN de arsenolita policristalina é gaussiana com uma largura da ordem de $5kHz$. As linhas de RQN correspondentes às amostras PC e PF são compostas de duas gaussianas (figuras 11 e 12). As larguras de linha de todas as gaussianas são consideravelmente maiores do que $5kHz$. Entretanto, após tratamento térmico, a largura da linha mais fina nas duas amostras reduz-se a $5kHz$ aproximadamente, como pode ser visto na figura 12 e na tabela 7. Na amostra PC , a gaussiana mais fina representa 40% da área total, enquanto na amostra PF ela representa somente 15% da área total. Mais uma vez, depois do tratamento térmico, a contribuição da gaussiana mais fina na amostra PF aumenta para 40% da área total, o que mostra ser o alargamento de linha nos outros 60% da amostra devido à desordem e não à tensão. A partir destes resultados e os já mencionados, concluímos que os grãos na amostra PC são constituídos de três regiões não equivalentes, cada um contribuindo de uma maneira distinta. A camada externa, representando 45% da amostra, é constituída de As_2O_3 amorfo, e não contribui para a linha de RQN observada. O caroço interno, representando 22% da amostra, com estrutura policristalina, contribui com uma linha fina ($\approx 5kHz$). Finalmente, há uma camada policristalina intermediária, com algumas distorções, ligando o caroço interno à camada externa. A densidade da desordem aumenta continuamente à medida que se aproxima da superfície, finalmente assumindo uma estrutura amorfa. As distorções induzem uma dispersão no

GCE no núcleo de ^{75}As e conseqüentemente causam alargamento da linha de *RQN*. Esta dispersão depende da distância do centro do grão. 33% da amostra estão situados nesta camada intermediária e contribuem para a linha de *RQN* com uma gaussiana com largura aproximada de 15kHz . Usando a amostra policristalina de As_2O_3 em vez da amostra em pó, no método de imagem, podemos aumentar a sensibilidade da técnica de um fator dois e a resolução de um fator três. Como podemos ver na equação 7

$$\alpha(R) = 2a^2 = 2\left(\frac{\Delta\nu^2}{\Delta q^2}\right),$$

o que indica ser $\Delta\nu^2(R)$ três vezes maior do que $\Delta\nu^2(0)$.

5 Conclusões e propostas para futuros trabalhos

A *RQN* é uma técnica relativamente barata com uma vasta aplicação na física e química dos sólidos. A possibilidade de uso de amostras policristalinas faz com que a preparação de amostras seja particularmente simples. As informações obtidas através desta técnica, como os parâmetros do *GCE*, a dependência das frequências das transições quadrupolares com pressão e temperatura, a dependência dos tempos de relaxação com temperatura, etc, fornecem subsídios para entender os mais diversos fenômenos físicos e químicos. Algumas aplicações e avanços da *RQN* foram abordados nesta resenha.

O advento da *DRQN* possibilitou a determinação de *GCE* no núcleo de átomos como 2D , ^{14}N e ^{17}O que são de grande interesse na biologia. Nesta resenha apresentamos os valores de *CAQN* e η para mais do que trinta sítios de 2D , cinquenta sítios de ^{14}N e dez sítios de ^{17}O em diversas moléculas. Vale salientar que algumas linhas de *RQN* para estes sítios foram observadas anteriormente, porém as determinações de *CAQN* e η eram ambíguas. Isto se deve ao fato de que apesar da relativa facilidade de observar algumas destas transições, outras requerem técnicas especiais. Além disso, o agrupamento e a designação de um conjunto de linhas a um determinado sítio não é uma tarefa simples e requer uma análise muito acurada. Nossos resultados experimentais serviram de teste para os cálculos "ab initio" do *GCE* no sítio de ^{14}N em glicina, diglicina e triglicina. Com outras amostras,

mostramos como os cálculos aproximados podem ser usados para determinar as populações eletrônicas nos orbitais moleculares.

Propusemos uma maneira alternativa para reduzir o tempo de relaxação spin-rede sem introduzir impurezas paramagnéticas na amostra e com isso reduzimos consideravelmente o tempo de aquisição de dados para algumas amostras.

A montagem do espectrômetro de *RQN* apesar de ter tomado muito tempo contribuiu para o desenvolvimento da ressonância magnética no país. Hoje somos o único grupo no Brasil trabalhando nesta área, com uma infraestrutura comparável com os melhores grupos do mundo. Como pode ser visto nos resumos do *ENFMC*, o número de trabalhos em *RQN* aumentou consideravelmente nos últimos anos, chegando a representar mais do que um terço dos trabalhos do grupo de ressonância magnética no último encontro. Temos certeza de que em futuro não muito distante vários outros grupos estarão envolvidos nesta área.

Finalmente gostaríamos de comentar sobre alguns trabalhos em andamento, porém ainda em fase embrionária. O projeto de maior porte é o subprojeto 27 do projeto *FINEP* do *IFUSP*, sob nossa coordenação, avaliado em 300.000 US\$. Este projeto prevê a montagem de um espectrômetro de *ODMR* (optically detected magnetic resonance) e sua utilização no estudo de novos materiais que estão sendo preparados no laboratório de *MBE* do *IFUSP*.

O segundo projeto, sobre espectroscopia de *RQN* em duas dimensões,

refere-se a uma técnica relativamente nova, introduzida por Jeener[108, 109]. Ela explora a possibilidade de manipular a Hamiltoniana de spin de tal maneira que tenha forma diferente durante os períodos de evolução, t_1 , e de aquisição de dados, t_2 (figura 15). Portanto, o sinal de *FID*, $S(t_1, t_2)$, depende de duas variáveis t_1 e t_2 . O espectro em duas dimensões é obtido através da dupla transformada de Fourier sobre t_1 e t_2 ,

$$S(\omega_1, \omega_2) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} S(t_1, t_2) e^{i\omega_1 t_1} e^{i\omega_2 t_2} dt_1 dt_2 . \quad (8)$$

Enquanto a espectroscopia em duas dimensões é bastante usada em *RMN*, a sua aplicação em *RQN* é muito menos difundida.

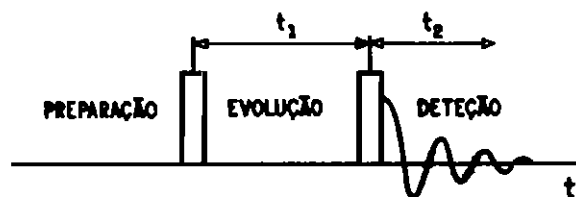


Figura 15: A sequência básica de pulsos para a espectroscopia em duas dimensões.

Para um núcleo com spin $3/2$ no campo magnético zero há uma única transição quadrupolar entre os níveis degenerados $\pm 1/2$ e $\pm 3/2$, correspondendo à frequência

$$\nu_Q = \frac{1}{2} \frac{e^2 q Q}{\hbar} [1 + \eta^2/3]^{1/2} . \quad (9)$$

Portanto, *CAQN* e η não podem ser determinados separadamente através do espectro de *RQN* puro. Normalmente, o tensor *GCE* é determinado

rodando a amostra em relação a um campo magnético externo ou vice-versa[110, 111, 112]. A partir da dependência angular do desdobramento Zeeman, os valores e as orientações dos componentes do tensor GCE são determinados. Este método necessita de amostras monocristalinas de aproximadamente 3cm^3 , o que nem sempre é fácil de obter. Além do mais, o método envolve muito trabalho experimental e apresenta algumas desvantagens [107]. Os valores de η e e^2qQ/h também podem ser obtidos para amostras policristalinas de diversas maneiras [113, 114, 115, 116, 117, 118]. A seguir, descrevemos o método que estamos implantando no nosso laboratório[107] para determinação de η e e^2qQ/h em amostras policristalinas.

Ao contrário de outros métodos, neste não há necessidade de aplicação do campo magnético externo para definir uma orientação preferencial. A direção relativa do campo H_1 de rf com os eixos do tensor GCE produz um espectro de RQN com dependência orientacional em monocristais e um espectro com singularidades em amostras policristalinas que permite determinar η .

O ângulo de nutação depois da aplicação de um pulso de rf depende da orientação relativa de H_1 com os eixos do tensor GCE . Para um spin $3/2$, situado num GCE com $\eta = 0$ e campo magnético externo nulo, a frequência de nutação pode ser escrita como[119]

$$\omega_N = (\sqrt{2}\omega_R \sin \theta)/2 , \quad (10)$$

onde

$$\omega_R = \gamma H_R = \gamma H_1 \quad (11)$$

e θ é o ângulo entre o eixo da bobina e a direção do maior componente do

GCE.

A voltagem induzida na bobina devido à precessão da magnetização, depois do pulso de *rf*, também é proporcional a $\sin \theta$. Portanto, o sinal do *FID* para uma amostra monocristalina pode ser escrito como:

$$S(t_1, t_2)_{monocristal} \propto \sin \theta \sin[(\sqrt{3}\omega_R t_1 \sin \theta)/2] \sin(\omega_Q, t_2), \quad (12)$$

onde ω_Q é a frequência quadrupolar, t_1 (período de evolução) e t_2 (período de aquisição de dados) são a duração do pulso e o tempo de aquisição de *FID*, respectivamente (figura16). A dupla transformada de Fourier de $S(t_1, t_2)$

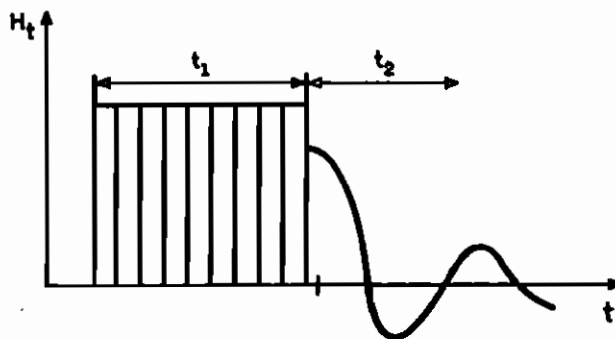


Figura 16: A sequência dos pulsos para *RQN* em duas dimensões.

sobre t_1 e t_2 corresponde ao espectro de *RQN* em duas dimensões de uma amostra monocristalina. Para uma amostra policristalina temos que integrar sobre θ também,

$$S(\omega_1, \omega_2)_{policristal} \propto \int_0^\pi \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sin^2 \theta \sin[(\sqrt{3}\omega_R t_1 \sin \theta)/2] \times \sin(\omega_Q t_2) e^{i\omega_1 t_1} e^{i\omega_2 t_2} dt_2 dt_1 d\theta. \quad (13)$$

Esta expressão corresponde a uma única linha posicionada na frequência quadrupolar na dimensão ω_2 e com o espectro de pó na dimensão ω_1 .

Este cálculo pode ser generalizado para o caso de $\eta \neq 0$ [120], o que resulta em substituição de $\sin \theta$ por

$$R(\theta, \phi) = \{4\eta^2 \cos^2 \theta + [9 + \eta^2 + 6\eta \cos(2\phi)] \sin^2 \theta\}^{1/2}, \quad (14)$$

onde θ e ϕ são os ângulos polares determinando a direção do eixo da bobina nas coordenadas do tensor GCE . Com esta modificação $S(t_1, t_2, \theta, \phi)$ pode ser escrito como

$$S(t_1, t_2, \theta, \phi) \propto R(\theta, \phi) \sin[\omega_R t_1 R(\theta, \phi)/(2\sqrt{3}\rho)] \sin(\omega_Q t_2); \quad (15)$$

para $I = 3/2$ temos

$$\omega_Q = \frac{e^2 q Q \rho}{2h},$$

com

$$\rho = (1 + \eta^2/3)^{1/2}.$$

A dupla transformada de Fourier, seguida de integração sobre θ e ϕ resulta no espectro de RQN em duas dimensões

$$S(\omega_1, \omega_2) \propto \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \sin \theta R(\theta, \phi) \sin[\omega_R t_1 R(\theta, \phi)/(2\sqrt{3}\rho)] \\ \times \sin(\omega_Q t_2) e^{i\omega_1 t_1} e^{i\omega_2 t_2} dt_2 dt_1 d\theta d\phi. \quad (16)$$

O espectro na dimensão ω_1 tem forma de linha do espectro em pó com três singularidades ν_1 , ν_2 e ν_3 com as seguintes frequências:

$$\nu_1 = (1/2\pi) \frac{\eta \omega_R}{\sqrt{3}(1 + \eta^2/3)^{1/2}}, \quad (17)$$

$$\nu_2 = (1/2\pi) \frac{(3 - \eta) \omega_R}{2\sqrt{3}(1 + \eta^2/3)^{1/2}}, \quad (18)$$

$$\nu_3 = (1/2\pi) \frac{(3 + \eta)\omega_R}{2\sqrt{3}(1 + \eta^2/3)^{1/2}}. \quad (19)$$

A singularidade de ν_1 tem baixa frequência e intensidade, normalmente não sendo observada. Porém, η pode ser calculado a partir de ν_2 e ν_3 ,

$$\eta = \frac{3(\nu_3 - \nu_2)}{\nu_3 + \nu_2}. \quad (20)$$

Um método que utiliza o ângulo de nutação como marcador de posição foi proposto por Rommel et al[121] para produção de imagens através de *RQN*. Neste método, uma bobina superficial é usada para produzir *rf* não uniforme, de modo que o ângulo de nutação dependa da posição do núcleo em relação à bobina.

O terceiro projeto, com alguns resultados já obtidos, consiste no mapeamento da densidade de spins através de *RQN*. Um prolongamento desta técnica consistirá no mapeamento do perfil da temperatura e da pressão.

Tomamos a direção x do laboratório como o eixo da bobina e a direção da magnetização excitada com o pulso de *rf*. Também consideramos uma forma gaussiana para as linhas de ressonância com frequência $\omega = \omega_j$. Para $I = 3/2$, a magnetização transversal que induz o *FID* pode ser escrita como

$$M(t, t_p) = \sum_j \frac{\sqrt{3}\omega_j \hbar^2 \gamma}{4k_B T} \exp\left(-\frac{\delta_j^2 t^2}{2}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_j(x) \cos(\omega_j t) \sin[\xi(x)] dx, \quad (21)$$

com

$$\xi(x) = \sqrt{3}\omega_1(x)t_p$$

e

$$\omega_1(x) = \gamma B_1(x),$$

onde B_1 é a meia amplitude do campo de rf , ρ_j é a densidade dos núcleos com a frequência de ressonância ω_j , \hbar é a constante de Planck, γ é a razão giromagnética, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e δ_j é o segundo momento da j -ésima linha de ressonância; ξ corresponde ao "flip angle" na "NMR rotating-frame zeugmatography".

Na realidade, a equação 21 só é válida para um monocristal com o GCE perpendicular ao eixo da bobina. Porém, os resultados experimentais[121, 122] e as considerações teóricas[105] mostram que esta expressão representa uma boa aproximação para amostras policristalinas. A única consequência do uso desta equação para as amostras policristalinas é a ligeira deterioração do perfil da densidade, porém o seu efeito é menor do que o dos erros experimentais.

O campo de rf pode ser dividido em uma parte uniforme, B_1 , e a outra parte devido ao gradiente de rf , G_1 . Portanto, $\omega_1(x)$ pode ser escrito como

$$\omega_1(x) = \gamma B_1(x) = \gamma [B_{10} + \int_0^x G_1(x') dx'] . \quad (22)$$

Quando o gradiente G_1 é constante e aponta na direção de x , o seu correspondente no espaço k pode ser escrito como:

$$k_x = \sqrt{3} \gamma G_1 t_p . \quad (23)$$

A transformada de Fourier de $M(t, t_p)$ sobre t resulta no espectro $S(\omega, t_p)$ para um dada duração do pulso t_p ,

$$S(\omega, t_p) = \sum_j \sqrt{\frac{6\pi}{\delta_j}} \frac{\omega_j \hbar^2 \gamma}{4k_B T} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_j)^2}{2\delta_j}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \rho_j(x) \sin[\xi(x)] dx . \quad (24)$$

Uma segunda transformada de Fourier sobre k_x resulta na projeção do objeto na direção x para cada ω_j . Integrando sobre uma determinada linha de ressonância obtemos $S_j^{int}(t_p)$.

Para um caso mais fácil de produzir experimentalmente, onde somente a direção do gradiente é constante e $G_1 = G_1(x)$, a segunda transformada de Fourier é realizada sobre t_p , isto é,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} S_j^{int}(t_p) e^{iut_p} dt_p &= \int_{u(-\infty)}^{u(+\infty)} \left\{ \rho_j(x) \int_{-\infty}^{+\infty} [\sin(\sqrt{3}\gamma B_1 t_p) e^{iut_p}] \frac{dx}{du} \right\} du \\ &= \rho_j(x) \frac{dx}{d(\sqrt{3}\gamma B_1)}. \end{aligned} \quad (25)$$

Portanto, $\rho_j(x)$ pode ser escrito como

$$\rho_j(x) = \sqrt{3}\gamma \frac{dB_1}{dx} \int_{-\infty}^{+\infty} S_j^{int}(t_p) e^{i\sqrt{3}\gamma B_1 t_p} dt_p. \quad (26)$$

Este é o perfil do objeto na direção x . A resolução espacial é determinada pelo número de passos em t_p .

Referências

- [1] T.P.Das and E.L.Hahn. *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy (Solid State Physics Supplement 1)*. Academic Press Inc., 1958.
- [2] A.Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, London, 1978.
- [3] C.P.Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- [4] A.C.Lucken. *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*. Academic Press, London, 1969.
- [5] H.Schuler and T.Schmidt. *Z. Phys.*, 94:457, 1935.
- [6] H.Casimir. *Physica*, 2:719, 1935.
- [7] H.G.Dehmelt and K.Kingar. *Naturwiss*, 37:111, 1950.
- [8] Chihara and Nakamura. *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy Data*. Japan Association for International Chemical Information (JAICI), 1990.
- [9] H.Chihara and K.Mano. *Z. Naturforsch*, 47a:446, 1992.
- [10] Proceedings of The VIII International Symposium on NQR Spectroscopy. *Z. Naturforsch*, 41a:1-462, 1986.

- [11] Proceedings of The X International Symposium on NQR Spectroscopy. *Z. Naturforsch*, 45a:193–602, 1990.
- [12] Proceedings of the XI International Symposium on NQR Spectroscopy. *Z. Naturforsch*, 17a:1–452, 1992.
- [13] S.R.Rabbani. PhD thesis, Oxford University, Oxford, 1986.
- [14] J.C.Koo. PhD thesis, University of California, Berkley Ca, 1969.
- [15] D.T.Edmonds. *Phys. Rep. C*, 29:233, 1977.
- [16] S.R.Rabbani, H.C.Panepucci, and J.S.Helman. *Phys. Rev. B*, 27:422, 1983.
- [17] S.Isotani, W.W.Furtado, R.Antonini, A.R.Blak, W.M.Pontuschka, T.Tome, and S.R.Rabbani. *Phys. Rev. B*, 42:5966, 1990.
- [18] A.Mizukami, S.Isotani, S.R.Rabbani, and W.M.Pontuschka. *Il Nuovo Cimento*, 15:637, 1993.
- [19] W.W.Furtado, T.Tome, S.Isotani, A.R.Blak, W.M.Pontuschka, and S.R.Rabbani. *An. Acad. brasil. Ci.*, 61(4):397, 1989.
- [20] R.Antonini, S.Isotani, W.W.Furtado, W.M.Pontuschka, and S.R.Rabbani. *An. Acad. brasil. Ci.*, 62:39, 1990.
- [21] S.Isotani, A.T.Fujii, R.Antonini, W.M.Pontuschka, S.R.Rabbani, and W.W.Furtado. *An. Acad. brasil. Ci.*, 62(2):107, 1990.

- [22] S.Isotani, A.T.Fujii, R.Antonini, W.M.Pontuschka, S.R.Rabbani, and W.W.Furtado. *An. Acad. brasil. Ci.*, 63(2):127, 1991.
- [23] R.M.Sternheimer. *Phys. Rev.*, 80:102, 1950.
- [24] R.M.Sternheimer. *Phys. Rev.*, 84:244, 1951.
- [25] R.M.Sternheimer. *Phys. Rev.*, 86:316, 1952.
- [26] R.M.Sternheimer. *Phys. Rev.*, 95:736, 1954.
- [27] R.M.Sternheimer. *Phys. Rev.*, 105:158, 1957.
- [28] R.M.Sternheimer. *Phys. Rev.*, 130:1423, 1963.
- [29] R.M.Sternheimer. *Phys. Rev.*, 132:1637, 1963.
- [30] R.M.Sternheimer. *Phys. Rev.*, 146:140, 1966.
- [31] R.M.Sternheimer and H.M.Foley. *Phys. Rev.*, 92:1460, 1953.
- [32] R.M.Sternheimer and H.M.Foley. *Phys. Rev.*, 102:731, 1956.
- [33] H.M.Foley, R.M.Sternheimer, and D.Tyeko. *Phys. Rev.*, 93:734, 1954.
- [34] R.M.Sternheimer. *Phys. Rev.*, 146:140, 1966.
- [35] D.T.Edmonds and J.P.G.Mailer. *J. Magn. Reson.*, 26:93, 1977.
- [36] A.W.Overhauser. *Phys. Rev.*, 92:411, 1953.
- [37] T.R.Carver and C.P.Slichter. *Phys. Rev.*, 92:212, 1953.

- [38] C.D.Jeffries. *Dynamic Nuclear Orientation*. Interscience Wiley, New York, 1963.
- [39] S.G.P.Brosnan and D.T.Edmonds. *J. Magn. Reson.*, 38:47, 1980.
- [40] S.G.P.Brosnan and D.T.Edmonds. *J. Mol. Struct.*, 58:23, 1980.
- [41] S.G.P.Brosnan and D.T.Edmonds. *Phys. Lett.*, 81A:243, 1980.
- [42] S.R.Rabbani, D.T.Edmonds, and P.Gosling. *Journal of Magnetic Resonance*, 72:422, 1987.
- [43] S.R.Rabbani, D.T.Edmonds, and P.Gosling. *Journal of Magnetic Resonance*, 72:230, 1987.
- [44] P.Gosling, C.R.Brett, and S.R.Rabbani. *Journal of Molecular Structure*, 158:1, 1987.
- [45] P.Gosling and S.R.Rabbani. *Journal of Molecular Structure*, 158:89, 1987.
- [46] P.Gosling, D.T.Edmonds, and S.R.Rabbani. *Journal of Magnetic Resonance*, 72:268, 1987.
- [47] D.T.Edmonds and A.A.L.White. *J. Magn. Reson.*, 31:149, 1978.
- [48] D.T.Edmonds, M.J.Hunt, and A.L.Macay. *J. Magn. Reson.*, 9:66, 1973.
- [49] L.Andersson, M.Gourdji, L.Guibe, and W.G.Proctor. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 267:803, 1968.

- [50] D.T.Edmonds and P.A.Speight. *Phys. Lett.*, 35A:325, 1971.
- [51] D.T.Edmonds and C.P.Summers. *Chem. Phys. Lett.*, 41:482, 1976.
- [52] R.Blinc, M.Mali, R.Osredkar, and J.Seliger. *Chem. Phys. Lett.*, 28:158, 1974.
- [53] P.G.Jonsson and R.Kvick. *Acta Cryst.*, 28B:1827, 1972.
- [54] R.Kvick, A.R.Al-Karaghoul, and T.F.Koetzle. *Acta Cryst.*, 33B:3796, 1977.
- [55] J.F.Griffen and P.Coppens. *J.Am.Chem.Soc.*, 97:3496, 1975.
- [56] R.Mueleman, P.Piret, and M.van Meersche. *Bull. Soc. Chim. Belges*, 80:73, 1971.
- [57] N.Bloembergen, E.M.Purcell, and R.V.Pound. *Phys. Rev.*, 73:679, 1948.
- [58] N.Bloembergen. *Physica*, 15:386, 1949.
- [59] K.I.Shaw, I.S.Mackenzie, and M.A.H.McCausland. *J. Phys. F.*, 13(8):1735, 1983.
- [60] D.T.Edmonds and Z.Zussman. *Phys. Lett.*, A41:167, 1972.
- [61] Y.Hsieh, J.C.Koo, and E.L.Hahn. *Chem. Lett.*, 13:563, 1972.
- [62] T.L.Brown and C.P.Cheng. *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 13:75, 1979.

- [63] D.T.Edmonds, S.D.Goren, A.L.MacKay, A.A.L.White, and W.F.Sherman. *J. Magn. Reson.*, 23:505, 1976.
- [64] D.T.Edmonds, S.D.Goren, A.A.L.White, and W.F.Sherman. *J. Magn. Reson.*, 27:35, 1977.
- [65] M.Shporer and A.M.Achlama. *J. Chem. Phys.*, 65:3657, 1976.
- [66] S.R.Hartmann and E.L.Hahn. *Phys. Rev.*, 128:2042, 1962.
- [67] I.J.F.Poplett and J.A.S.Smith. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.II*, 77:761, 1981.
- [68] D.T.Edmonds. *Bull. Magn. Reson.*, 3:53, 1981.
- [69] S.G.P.Brosnan and D.T.Edmonds. *J. Magn. Reson.*, 45:440, 1981.
- [70] I.J.F.Poplett. *J. Magn. Reson.*, 44:488, 1981.
- [71] I.J.F.Poplett. *J. Magn. Reson.*, 50:382, 1982.
- [72] I.J.F.Poplett. *J. Magn. Reson.*, 50:397, 1982.
- [73] S.G.P.Brosnan, D.T.Edmonds, and I.J.F.Poplett. *J. Magn. Reson.*, 45:451, 1981.
- [74] D.T.Edmonds, M.J.Hunt, and A.L.Macay. *J. Magn. Reson.*, 20:505, 1975.
- [75] A.M.Achlama. *Chem. Phys. Lett.*, 48:501, 1977.

- [76] G.Soda and T.Chiba. *J. Chem. Phys.*, 50:439, 1969.
- [77] A.Weiss and N.Weiden. *Adv. NQR*, 4:149, 1980.
- [78] S.W.Rabideau, E.D.Finch, and A.B.Denison. *J. Chem. Phys.*, 49:4660, 1968.
- [79] D.T.Edmonds. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2:103, 1982.
- [80] S.K.Sikka and R.Chindambaram. *Acta Cryst.*, 25B:310, 1969.
- [81] D.R.Buchnan and M.P.Harris. *Acta Crystallogr.*, 24:953, 1968.
- [82] J.L.Galinge, M.Mouvet, and J.Falgueirettes. *Acta Cryst.*, 26B:368, 1970.
- [83] A.Sequeira, I.Bernal, I.D.Brown, and R.Faggiani. *Acta Cryst.*, 31B:1735, 1975.
- [84] G.Ferraris, D.W.Jones, and J.Yerkess. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 816, 1973.
- [85] S.K.Sikka, S.N.Nomin, H.Rajagopal, and R.Chindambaram. *J. Chem. Phys.*, 48:1883, 1968.
- [86] N.W.Alcock. *Acta Cryst.*, 27B:1682, 1971.
- [87] C.H.Townes and B.P.Dailey. *J. Chem. Phys.*, 17:782, 1949.
- [88] N.F.Ramsey and R.V.Pound. *Phys. Rev.*, 81:278, 1951.

- [89] Eiichi Fukushima and Stephen B.W.Roeder. *Experimental pulse NMR (A Nuts and Bolts Approach)*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1981.
- [90] M.S.V.Paiva. *Construção de um gerador de pulsos programável para experiência em RMNp*. Master's thesis, Instituto de Física e Química de São Carlos USP, São Carlos SP, 1984.
- [91] Daniel J. Pusiol. *Movimentos Moleculares Semi-Externos y Su Influencia en la Resonancia Cuadrupolar Nuclear*. PhD thesis, Instituto de Matematica Astronomia y Fisica, Universidad Nacional de Córdoba, 1982.
- [92] R.B.Scott. *Cryogenics Engineering*. D. van Nostrand-Princeton, N.J., USA, 1959.
- [93] F.Din. *Low Temperature Techniques*. G.Newnes Ltd. London, 1960.
- [94] G.K.White. *Experimental Techniques in Low Temperature Physics*. Clarendon Press, Oxford, 1968.
- [95] R.F.Pettifer and P.W.McMillan. *Philosophical Magazine*, 35:871, 1977.
- [96] S.J.Gurman and R.F.Pettifer. *Philosophical Magazine*, 40:345, 1979.
- [97] G.Lucovsky and F.L.Galeener. *J.Non-Cryst. Solids*, 37:53, 1980.
- [98] M.Imaoka and Hasegawa. *Phys. Chem. of Glasses*, 21:67, 1979.

- [99] W.M.Pontuschka and P.C.Taylor. *Solid State Communications*, 38:573, 1981.
- [100] D.J.Treacy and P.C.Taylor. *Solid State Communication*, 40:135, 1981.
- [101] P.C.Taylor, U.Strom, W.M.Pontuschka, and D.J.Treacy. *J. Phys.Soc. Japan*, 49(Suppl. A):1155, 1980.
- [102] A.E.Wolfenson, A.H.Brunetti, D.J.Pusiol, and W.M.Pontuschka. *Phys. Rev.*, 41B:6257, 1990.
- [103] R.R.Hewitt and B.Mazelsky. *J.Appl.Phys.*, 43:3386, 1972.
- [104] R.C.Zamar and A.H.Brunetti. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 150:245, 1988.
- [105] R.Kimmich, E.Rommel, P.Nickel, and D.Pusiol. *Z. Naturforsch.*, 47A:361, 1992.
- [106] E.Rommel, R.Kimmich, H.Robert, and D.Pusiol. *Meas. Sci. Technol.*, 3:446, 1992.
- [107] G.S.Harbison, A.Slokenbergs, and T.M.Barbara. *J. Chem. Phys.*, 90:5292, 1989.
- [108] J.Jeener. In *Ampere International Summer School*, Baško Polje, Yugoslavia, 1971.
- [109] R.R.Ernst et al. *Principles of NMR in One and Two Dimensions*. Oxford, 1987.

- [110] C.Dean. *Phys. Rev.*, 96:1053, 1954.
- [111] C.Dean, M.Pollak, B.M.Craven, and G.A.Jeffery. *Acta Cryst.*, 11:710, 1958.
- [112] V.Nagarajan, N.Weiden, R.Wendal, and A.Weiss. *J. Magn. Reson.*, 47:28, 1982.
- [113] Y.Morino and H.Toyama. *J. Chem. Phys.*, 35:1289, 1961.
- [114] R.Ramachandran and E.Oldfield. *J. Chem. Phys.*, 80:674, 1984.
- [115] D.V.Zakirov and I.A.Safin. *J. Mol. Struct.*, 83:253, 1982.
- [116] G.Bodenhausen, R.Freeman, and D.L.Turner. *J. Chem. Phys.*, 65:839, 1976.
- [117] H.Haase, D.Frende, H.Pfeiter, E.Lippmaa, and P.Sarv. *Chem. Phys. Lett.*, 152:254, 1988.
- [118] I.Furó, B.Halle, and T.C.Wong. *J. Chem. Phys.*, 89:5382, 1988.
- [119] M.Bloom, E.L.Hahn, and B.Hercog. *Phys. Rev.*, 97:1699, 1955.
- [120] J.C.Pratt, P.Rapanathan, and C.A.McDowell. *J. Magn. Reson.*, 20:313, 1975.
- [121] E.Rommel, D.Pusiol, P.Nickel, and R.Kimmich. *Meas. Sci. Technol.*, 2:866, 1991.

[122] E.Rommel, P.Nickel, R.Kimmich, and D.Pusiol. *J. Magn. Reson.*,
91:630, 1991.

Lista de Anexos

- A1 *Anisotropy of ^{19}F nuclear-spin-lattice relaxation in $\text{CaF}_2 : \text{U}^{3+}$*
S.R. Rabbani, H.C. Panepucci e J.S. Helman, Phys. Rev.B **27**,
1493-1497 (1983).
- A2 *Nuclear quadrupole resonance of ^{14}N and ^2D in pyrimidines,
purines, and their nucleosides*
S.R. Rabbani, D.T. Edmonds e P. Gosling, J. Magn. Reson. **72**,
422-433 (1987).
- A3 *Measurement of the ^{14}N quadrupole coupling constants in glycine,
diglycine, triglycine and tetraglycine, and a comparison with cal-
culation*
S.R. Rabbani, D.T. Edmonds, P. Gosling e M.H. Palmer, J.
Magn. Reson. **72**, 230-237 (1987).
- A4 *Determination of the sign of the deuteron quadrupole coupling
constant in the high temperature limit*
P. Gosling, C.R. Brett e S.R. Rabbani, J. Mol. Struct. **158**, 1-21
(1987).
- A5 *An ^{17}O nuclear quadrupole double resonance study of several crys-
tal hydrates*
P. Gosling e S.R. Rabbani, J. Mol. Struct. **158**, 89-97 (1987).

- A6 *A zero-field NQR and low-field NMR study of NaHF₂ and KHF₂*
P. Gosling, D.T. Edmonds e S.R.Rabbani, J. Magn. Reson. **72**,
268-278 (1987).
- A7 *Numerical integration method applied to the study of atomic hydrogen in aluminoborate glass*
W.W. Furtado, T. Tomé, S. Isotani, R. Antonini, A.R. Blak,
W.M. Pontuschka and S.R. Rabbani, An. Acad. brasil. Ci. **61**,
397-403 (1989).
- A8 *Study of the decay kinetics of irradiation induced green color in brazilian spodumene*
R. Antonini, S. Isotani, W.W. Furtado, W.M. Pontuschka and
S.R. Rabbani, An. Acad. brasil. Ci. **62**, 39-43 (1990).
- A9 *Luminescence study of spodumene*
S. Isotani, A.T. Fujii, R. Antonini, W.M. Pontuschka, S.R. Rabbani e W.W. Furtado, An. Acad. brasil. Ci. **62**, 107-113 (1990).
- A10 *Decay kinetics study of atomic hydrogen in a - Si : (H, O, N) and natural beryl*
S. Isotani, W.W. Furtado, R. Antonini, A.R. Blak, W.M. Pontuschka, T.T.M. de Castro and S.R. Rabbani, Phys. Rev. B **42**,
5966-5972 (1990).
- A11 *Optical absorption study of radiation and thermal effects in Brazilian samples of spodumene*

S. Isotani, A.T. Fujii, R. Antonini, W.M. Pontuschka, S.R. Rabbani and W.W. Furtado, An. Acad. brasil. Ci. **63**, 127-139 (1991).

A12 Approximate solution for kinetic differential equation

A. Mizukami, S. Isotani, S.R. Rabbani and W.M. Pontuschka. Il Nuovo Cimento **15D**, 637-645 (1993).